

Г. П. ХОМЧЕНКО

ПОСОБИЕ
ПО ХИМИИ
ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ
В ВУЗЫ



Г. П. ХОМЧЕНКО

ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В ВУЗЫ

ИЗДАНИЕ ШЕСТОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования
СССР
в качестве пособия
для подготовительных
отделений высших учебных
заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1977

Рецензент: проф. Г. П. Лучинский
(Московский станкоинструментальный ин-т)

Хомченко Г. П.

Х 76 Пособие по химии для поступающих в вузы.
Учеб. пособие. Изд. 6-е, перераб. и доп. «Высш.
школа», 1977.

399 с. с ил.

В книге освещены все вопросы приемных экзаменов по химии для поступающих в вузы. Для лучшего усвоения курса химии приведены некоторые дополнительные сведения.

В шестом переработанном и дополненном издании расширен теоретический материал и добавлены сведения по химии хрома. Заменены многие задачи.

Учебное пособие предназначается для обучающихся на подготовительных отделениях вузов и лиц, поступающих в вузы СССР. Оно может быть использовано также преподавателями химии средних школ и техникумов.

Х $\frac{60601-035}{001(01)-77}$ 293-76

54

Основу предлагаемого пособия составили обзорные лекции по химии для поступающих в вузы, прочитанные автором в лектории при Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова. При подготовке к печати они были расширены и значительно пополнены фактическим материалом.

В пособии освещены все вопросы программы приемных экзаменов по химии и вместе с тем затронуты некоторые вопросы, выходящие за рамки программы, что сделано для лучшего усвоения излагаемого материала и большего приближения его к жизни.

Большое внимание при подготовке в вуз следует уделить решению задач по химии. Умение решать их характеризует качество усвоения материала. В пособии приведены типовые задачи и даны их решения.

Расположение материала в настоящей книге не вполне согласуется с пунктами программы приемных экзаменов, что оправдано, поскольку преследуется задача повторить курс химии, а не изучать его сначала. Автор счел необходимым вначале осветить теоретические основы химии (ч. I), затем рассмотреть фактический материал по неорганической химии (ч. II) и, наконец, изложить изучаемые в средней школе вопросы органической химии (ч. III). Во введении рассмотрено развитие химии и химической промышленности в СССР, с которым должен быть знаком каждый поступающий в вуз.

При подготовке шестого издания учтены многие замечания и пожелания абитуриентов и преподавателей химии. Дополнения сделаны главным образом в разделах, посвященных теоретическим вопросам (ч. I), неорганической химии (ч. II) и органической химии (ч. III). Материалам, относящимся к отдельным элементам, предпосланы общие описания свойств элементов подгрупп. Заменены некоторые примеры решения типовых задач и многие задачи для самостоятельного решения.

Данное пособие рассчитано на обучающихся подготовительных отделений вузов и на лиц, поступающих в вузы и в средние специальные учебные заведения с несколько расширенной программой по химии. Поэтому в шестое издание включено рассмотрение вопросов и для этого контингента учащихся и абитуриентов.

Дополнительный материал, выходящий за рамки действующей программы для поступающих в вузы, набран петитом. Задачи, относящиеся к этому материалу, являются факультативными.

Автор глубоко признателен проф. Г. П. Лучинскому, проф. В. Н. Дрозду, учителю химии П. К. Григориади за ценные указания, сделанные при просмотре рукописи, а также всем читателям, приславшим свои замечания.

Отзывы и замечания по шестому изданию автор просит направлять по адресу: 101430, Москва, Неглинная ул., 29/14, изд-во «Высшая школа».

Май, 1974 г.

Г. П. Хомченко

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет и задачи химии

Что изучает химия? Каковы ее задачи? *Химия изучает свойства, состав, строение и процессы превращения веществ.*

Впервые определение химии как науки дал М. В. Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел, ... состав тел, ... объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит». Как видим, задачи химии, определенные Ломоносовым, близки к современным.

Химия тесно связана с физикой. «И эти две науки, — писал Ломоносов, — так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». Химия соприкасается также с другими естественными науками.

Веществ очень много. В настоящее время ученые знают около 3 млн. органических и около 100 тыс. неорганических (минеральных) веществ. Для облегчения изучения веществ их классифицируют по различным признакам. Так, все известные вещества можно разделить на три группы: простые вещества, сложные вещества и смеси.

Простых веществ известно свыше 400. Каждое простое вещество состоит из одного элемента — это форма существования элемента в свободном состоянии. Элементов известно 105. В честь творца периодического закона Д. И. Менделеева 101-й химический элемент назван менделеевием Md. Название 104-го элемента — курчатовий Ku — дано в честь выдающегося советского физика И. В. Курчатова. Он был открыт в 1964 г. в Объединенном институте ядерных исследований в г. Дубне*.

Сложные вещества, или соединения, состоят из двух или более элементов, химически связанных между собой в определенных соотношениях. Их обычно делят на оксиды, основания, кислоты, соли и другие классы.

* В том же институте в феврале 1970 г. открыт 105-й элемент. Первооткрыватели элемента предложили назвать его нильсборием — в честь Нильса Бора, выдающегося физика XX в. Химический знак элемента Ns, массовое число 261. Это самый тяжелый из всех известных элементов. По своим химическим свойствам нильсборий Ns — аналог ниобия Nb и тантала Ta. Название элемента окончательно еще не утверждено.

Смеси состоят из двух и более веществ, химически не соединенных между собой. Поэтому вещества в смеси могут находиться в любых соотношениях.

Существуют многие другие классификации веществ.

Вещества обладают различными свойствами. Превращение одних веществ в другие обычно сопровождается выделением или поглощением энергии. Поэтому важнейшие задачи химии — получение веществ с ценными свойствами и использование энергии химических превращений.

Химию, изучаемую в средней школе, можно разделить на три большие части: общую, неорганическую и органическую. Общая химия рассматривает закономерности, относящиеся ко всем химическим превращениям. Неорганическая химия изучает свойства и превращения неорганических (минеральных) веществ. Органическая химия изучает свойства и превращения органических веществ.

§ 2. Значение химии

Из задач химии вытекает ее значение. «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся — везде обращаются перед очами нашими успехи ее применения», — указывал М. В. Ломоносов еще в 1751 г. В настоящее время невозможно представить себе жизнь без химии и химической промышленности. Современная химия проникла во все области народного хозяйства.

Химию можно назвать индустрией чудесных превращений. Она позволяет синтезировать материалы, которых нет в природе, использовать их для создания всевозможных машин и приборов, для строительства жилищ и производства товаров народного потребления. Поэтому химия в СССР развивается быстрыми темпами.

Химическая промышленность выпускает синтетический каучук, пластические массы, искусственное волокно, искусственное топливо, красители, лекарственные вещества и многое другое.

В сельском хозяйстве широко применяются минеральные удобрения и химические средства защиты растений от вредителей, болезней и сорняков. Их применение — одно из важных мероприятий в увеличении производства сельскохозяйственных продуктов в нашей стране.

С помощью химических методов добываются металлы — основа индустриализации страны, проводится защита металлов от коррозии.

В больших количествах производятся продукты основной химической промышленности — кислоты, щелочи, соли.

Наша страна обладает практически неисчерпаемыми запасами химического сырья — нефти, угля, руды, природных газов, минеральных солей и многих других, из которых получают продукцию для нужд народного хозяйства и народного потребления.

Возможности химии неисчерпаемы. Только из нефти можно получить свыше 20 тыс. органических веществ, а из каменного угля и того больше. Безграничны ее возможности для производства широкого и

разнообразного ассортимента товаров народного потребления. Уже теперь химическая промышленность выпускает продукцию более 40 тыс. наименований.

§ 3. Химия в СССР

В царской России химическая промышленность была слабой и отсталой. Выпускался весьма ограниченный ассортимент химических продуктов. Обычно они ввозились из-за границы. Отсутствовали специальные высшие химические учебные заведения и научно-исследовательские институты. Однако и в этих неблагоприятных условиях русские ученые-химики внесли огромный вклад в развитие химической науки.

После Великой Октябрьской социалистической революции Советскому государству пришлось строить и развивать химическую промышленность почти заново. Расширялись и заново строились химические заводы, электростанции, металлургические гиганты. Уже в результате выполнения первой пятилетки (1928—1932 гг.) у нас была создана современная химическая промышленность, мощность которой в дальнейшем непрерывно возрастала. Созданы сотни учебных заведений и научно-исследовательских институтов. К 1941 г. выпуск химической продукции превысил дореволюционный уровень более чем в 20 раз.

В годы Великой Отечественной войны химической промышленности был нанесен огромный ущерб. Однако уже в первую послевоенную пятилетку промышленные предприятия были восстановлены и уровень химического производства превысил довоенный.

Особенно бурное развитие химия и химическая промышленность получили после XXI съезда КПСС, когда была принята программа ускоренного развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения нужд народного хозяйства и потребностей населения.

Ускоренное развитие химической промышленности — одно из важнейших условий создания материально-технической базы коммунизма. Поэтому Программа КПСС предусматривает дальнейшее широкое применение химии в народном хозяйстве, а также осуществление рациональной и всесторонней химизации сельского хозяйства.

В соответствии с Программой КПСС будет осуществлено всемерное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления. Металл, дерево и другие материалы будут все более заменяться экономичными, практичными и легкими синтетическими материалами.

Особое внимание уделяется широкой химизации сельского хозяйства, без чего невозможен дальнейший быстрый рост производства сельскохозяйственных продуктов.

Одним из главных направлений химизации сельского хозяйства является применение минеральных удобрений. Это самое мощное средство повышения урожаев и улучшения качества сельскохозяйственной продукции. Подсчитано, что одна тонна минеральных удобрений позволяет вырастить сверх обычного урожая 2 т зерна, 1 т хлопко-сырца, свыше 10 т сахарной свеклы. В. И. Ленин приравнивал удобрения к хлебу. Вот почему в нашей стране так много внимания уделяется производству минеральных удобрений. За советский период их производство возросло почти в 850 раз, а число видов минеральных удобрений превысило 40.

Значительно расширяется ассортимент и улучшается качество химических средств защиты растений от болезней и сельскохозяйственных вредителей. Насколько это важно, говорит тот факт, что ежегодная потеря продукции от сельскохозяйственных вредителей составляет 5—6 млрд. руб.

Сильно возрастает и производство гербицидов, широко применяемых для борьбы с сорняками.

Быстро развивается применение химии в животноводстве и прежде всего использование в кормовых рационах животных различных химических препаратов (синтетических белковых веществ, аминокислот, антибиотиков и др.). Химизация кормов — верный путь снижения их расхода.

Большое внимание уделяется микроэлементам, которые поступают в организм в ничтожно малых количествах, но без которых невозможно его нормальное развитие. К микроэлементам относятся бор, медь, молибден, марганец, цинк, кобальт, иод и некоторые другие элементы. Установлено, например, что применение небольшого количества бора дает прибавку урожая свыше 15%, а применение солей молибдена увеличивает примерно на 70% связывание молекулярного азота из воздуха, повышает скорость синтеза аминокислот, белков и витаминов.

Использование микроудобрений открывает дополнительные возможности увеличения количества и качества сельскохозяйственной продукции.

Не менее важное значение имеет химизация промышленности. Именно благодаря ей растет интенсификация производства, снижаются материальные и энергетические затраты, повышается производительность труда.

Быстрыми темпами развивается производство пластических масс и синтетических смол. Главное их назначение — замена цветных и черных металлов и дерева в машиностроении и строительстве. А это приводит к упрощению технологических процессов, уменьшению веса машин и изделий. Достижения современной техники тесно связаны с созданием и применением разнообразных новых материалов.

Синтетические материалы, получаемые во все возрастающих количествах, широко используются для товаров народного потребления и прежде всего одежды и обуви. И впредь производство высококачественных товаров бытовой химии будет быстро возрастать, а ассортимент их расширяться.

Дальнейшее развитие химической промышленности позволит уве-

личить производство искусственных и синтетических волокон. Особенно прогрессивны такие синтетические волокна, как лавсан, нитрон, хлорин и др., из которых получают прочные, красивые и дешевые товары народного потребления.

Значительно увеличится выпуск так называемой малотоннажной химической продукции — синтетических красителей, лаков и красок, вспомогательных веществ для повышения качества пластмасс, резины, тканей, искусственной кожи.

Большое внимание уделяется выпуску необходимых химических реактивов для научно-исследовательских работ. Уже в настоящее время химическая промышленность выпускает свыше 10 тыс. наименований реактивов. Сильно возрастает производство особо чистых препаратов и реактивов, содержащих примесей не более чем одну миллионную часть.

Быстрыми темпами растет выпуск химических продуктов на предприятиях черной и цветной металлургии, нефтяной и лесохимической промышленности на базе комплексного использования сырья этих отраслей.

Еще более быстрыми темпами расширяется научная база химии: промышленные научно-исследовательские институты и их филиалы, новые лаборатории и опытные установки, так как опережающие темпы развития научной базы являются важным условием успешного развития народного хозяйства страны.

Часть I

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 4. Атомно-молекулярное учение в химии

Атомно-молекулярное учение помогает составить правильное представление о веществах и их превращениях. «Во тьме должны находиться физики и особливо химики, не зная внутреннего частиц строения», — писал М. В. Ломоносов.

Ломоносов создал стройное атомно-молекулярное учение и впервые применил его в химии. Основные положения атомно-молекулярного учения Ломоносова изложены в работе «Элементы математической химии» (1741); этим учением пронизаны и многие другие его работы.

Сущность атомно-молекулярного учения сводится к следующему:

1. Все вещества состоят из «корпускул» (так Ломоносов называл молекулы), между которыми имеются промежутки.

2. Молекулы находятся в непрерывном движении.

3. Молекулы состоят из «элементов» (так Ломоносов называл атомы). Атомы, как и молекулы, находятся в непрерывном движении.

4. Атомы характеризуются определенной массой и размерами.

5. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ — из различных атомов.

Через 67 лет после Ломоносова атомистическое учение в химии применил английский ученый Джон Дальтон. К этому времени в химии накопилось больше фактов, нуждающихся в объяснении. Учение Дальтона изложено в его книге «Новая система химической философии» (1808).

В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Вместе с тем оно развивает его дальше, поскольку Дальтон впервые пытался установить атомные массы известных тогда элементов. Однако Дальтон отрицал существование молекул у простых веществ, что по сравнению с учением Ломоносова является шагом назад. По Дальтону, простые вещества состоят только из атомов, и лишь сложные вещества — из «сложных атомов» (в современном понимании — молекул). Следует отметить, что отрицание Дальтоном существования молекул простых веществ мешало дальнейшему развитию химии.

Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине XIX в. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий молекулы и атома.

Молекула — это наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением.

Атом — наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ. Химические свойства атома определяются его строением. Исходя из последнего, дается и современное определение атома: *атом* — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и одного или нескольких электронов.

По современным представлениям, из молекул состоят лишь вещества молекулярного строения, например неметаллы (кроме углерода и кремния), двуокись углерода, вода, органические соединения с ионной связью. Вещества немолекулярного строения состоят не из молекул, а из других частиц (атомов, ионов), химически связанных друг с другом, например алмаз, кремний, многие оксиды, сульфиды металлов, большинство солей. У первых веществ химическая связь между молекулами менее прочная, чем между атомами. Поэтому они имеют сравнительно низкие температуры плавления и кипения. У вторых веществ — с немолекулярным строением — химическая связь между частицами весьма прочная. Поэтому они имеют высокие температуры плавления и кипения.

Атомно-молекулярное учение дает объяснение основным понятиям и законам химии.

Рассмотрим сначала основные понятия химии.

§ 5. Химические элементы

С точки зрения атомно-молекулярного учения каждый отдельный вид атомов называется *химическим элементом*.

Как следует из строения атома, важнейшей его характеристикой является положительный заряд ядра, равный порядковому номеру элемента (см. § 23). Заряд ядра служит отличительным признаком различных видов атомов, что позволяет дать более полное определение понятия элемента: *химический элемент* — это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Все элементы обычно делят на металлы и неметаллы. Однако это деление условно. При определенных условиях некоторые металлы могут проявлять свойства неметаллов, а некоторые неметаллы — свойства металлов. Всегда с усилением у элемента неметаллических свойств происходит ослабление металлических свойств, и наоборот.

Важной характеристикой элементов является их распространенность в земной коре, т. е. в верхней твердой оболочке Земли, толщина которой условно принята за 16 км. Распределение элементов в земной коре изучает *геохимия* — наука о химии Земли. Советский геохимик акад. А. П. Виноградов составил таблицу среднего химического состава земной коры*. Согласно этим данным, самым рас-

* В дальнейшем распространенность химических элементов в земной коре (литосфере, без океана и атмосферы) дается по А. П. Виноградову.

пространенным элементом является кислород — 47% массы земной коры. Затем следуют кремний — 29,5%, алюминий — 8,05%, железо — 4,65%, кальций — 3,3%, натрий — 2,5%, калий — 2,5%, магний — 1,87%, водород — 0,15%.

Из приведенных цифр видно, что элементы распространены в земной коре крайне неравномерно. Указанные 9 элементов составляют 99,52% массы земной коры, все остальные — лишь 0,48%. Как впервые установил Д. И. Менделеев, наибольшее распространение в природе имеют элементы «малого атомного веса, в организмах же исключительно преобладают легчайшие (Н, С, N, O)».

Распространение элементов носит не случайный характер, а подчиняется определенным закономерностям.

§ 6. Простые и сложные вещества. Аллотропия

Атомы химических элементов могут существовать в свободном виде и образовывать простые и сложные вещества.

В свободном виде атомы существуют лишь при очень высоких температурах. Это одиночные атомы.

Простые вещества — это вещества, образованные из атомов одного элемента. Например, простое вещество угль образовано атомами элемента углерода, простое вещество железо — атомами элемента железа, простое вещество азот — атомами элемента азота.

Сложные вещества, или *химические соединения*, это вещества, образованные атомами разных элементов. Так, оксид меди (II) образован атомами элементов меди и кислорода, вода — атомами элементов водорода и кислорода.

Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Например, вода состоит не из простых веществ водорода и кислорода, а из элементов водорода и кислорода.

Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется *аллотропией*, а образующиеся вещества — *аллотропными видоизменениями* или *модификациями*. Так, элемент кислород образует две аллотропные модификации — кислород и озон, элемент углерод — три: алмаз, графит и карбин; несколько модификаций образует элемент фосфор (стр. 233).

Явление аллотропии вызывается двумя причинами: 1) различным числом атомов в молекуле, например кислород O_2 и озон O_3 или 2) образованием различных кристаллических форм, например алмаз, графит и карбин (см. § 102).

§ 7. Атомная масса

Массы атомов чрезвычайно малы. Так, масса атома водорода $1,67 \times 10^{-24}$ г, кислорода $26,60 \cdot 10^{-24}$ г, углерода $19,93 \cdot 10^{-24}$ г.

Пользоваться такими числами при различных расчетах очень неудобно. Поэтому за единицу массы атомов с 1961 г. принята особая единица измерения — *углеродная единица* (у. е.), равная $1/12$ массы атома углерода-12, т. е. изотопа углерода ^{12}C . Масса углеродной единицы составляет $1,66043 \cdot 10^{-24}$ г.

Масса атома, выраженная в углеродных единицах, называется атомной массой.

Атомная масса показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее $1/12$ массы атома углерода-12. Например, атомная масса железа равна 56 у. е. (округленно). Это означает, что атом железа в 56 раз тяжелее $1/12$ массы атома углерода-12.

Природный углерод состоит из изотопов: ^{12}C —98,89% и ^{13}C —1,11%, а в атмосфере присутствует и радиоактивный изотоп ^{14}C . Следует иметь в виду, что новые величины атомных масс элементов связаны только с изотопом углерода ^{12}C .

До введения углеродной единицы атомных масс пользовались кислородной единицей (к. е.), равной $1/16$ массы атома кислорода, которая была общепринятой с 1906 по 1961 г. До введения же кислородной единицы химии в течение почти 100 лет пользовались водородной единицей атомных масс. Таким образом, понятие об атомной массе претерпело длительную эволюцию: вначале оно было основано на водородной единице, затем — на кислородной и ныне — на углеродной.

Для перехода от атомной массы в кислородных единицах к атомной массе в углеродных единицах пользуются коэффициентом 0,999957:

$$\text{Атомная масса (у. е.)} = \text{Атомная масса (к. е.)} \cdot 0,999957.$$

Например, атомная масса фтора равна 19 к. е., или $19 \cdot 0,999957 = 18,999$ у. е.

При переходе от кислородной шкалы к новой углеродной шкале атомные массы примерно для половины химических элементов практически не изменяются, а для остальных элементов изменяются не более чем на две единицы последнего десятичного знака. Вовсе не изменяются округленные атомные массы. Поэтому при изучении химии можно пользоваться как новой (углеродной), так и старой (кислородной) шкалой атомных масс.

Атомная масса является одной из основных характеристик химического элемента. Атомы одного и того же элемента могут иметь различные атомные массы (см. § 23). Последние определяются с большой точностью (до 0,001% и выше) методом масс-спектропии.

Современные значения атомных масс приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева (см. стр. 398—399).

§ 8. Молекулярная масса

Молекулярная масса, так же как и атомная, выражается в углеродных единицах (у. е.).

Молекулярной массой вещества называется масса его молекулы, выраженная в углеродных единицах.

Молекулярная масса численно равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Она легко подсчитывается по формуле вещества. Например, молекулярная масса воды H_2O будет слагаться из:

$$\begin{array}{r} \text{атомных масс двух атомов водорода} \quad 2 \cdot 1,00797 = 2,01594 \\ \text{атомной массы одного атома кислорода} \quad 1 \cdot 15,9994 = 15,9994 \\ \hline 18,01534 \end{array}$$

Значит, молекулярная масса воды равна 18,01534, или, округленно, 18 у. е.

Молекулярная масса показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества тяжелее $\frac{1}{12}$ массы атома углерода-12. В примере молекулярная масса одной молекулы воды равна 18 у. е. Это означает, что масса молекулы воды в 18 раз больше, чем $\frac{1}{12}$ массы атома углерода-12. Таким образом, молекулярная масса (как и атомная масса) — величина относительная, а потому безразмерная*.

Понятие молекулярная масса применяется и к веществам, не имеющим молекулярного строения (стр. 11). В этом случае формулу вещества записывают как простейшее сочетание атомов, которое соответствует соотношению их в кристалле. Так, оксид меди (II) записывают CuO , а не $\text{Cu}_{10}\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_{100}\text{O}_{100}$ или Cu_nO_n . В оксиде марганца (IV) соотношение атомов составляет 1:2. Поэтому его формула MnO_2 . Для таких веществ лучше бы применять термин «формульная масса», а не молекулярная. Тогда формульная масса равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в формулу вещества. Так, формульная масса оксида меди (II) CuO составит $64+16=80$ у. е., оксида марганца (IV) MnO_2 $55+32=87$ у. е. Однако в учебной литературе принят только термин «молекулярная масса», который используется для веществ обоего типа.

Молекулярная масса — одна из основных характеристик вещества.

§ 9. Грамм-атом и грамм-молекула

В химии для количественных расчетов введены особые весовые количества вещества — грамм-атом и грамм-молекула.

Грамм-атомом называется количество граммов химического элемента, численно равное атомной массе. Например, атомная масса кислорода равна 16 у. е. (округленно), значит, грамм-атом кислорода равен 16 г (округленно). Атомная масса железа равна 55,847 у. е., грамм-атом железа — 55,847 г и т. д.

Грамм-молекулой, или молем, называется количество граммов вещества, численно равное его молекулярной массе. Например, молекулярная масса воды равна 18,01534 у. е., грамм-молекула (моль) воды составляет 18,01534 г или, округленно, 18 г. Молекулярная масса кислорода равна 31,9988 у. е., грамм-молекула (моль) кислорода составляет 31,9988 г или, округленно, 32 г и т. д.

По аналогии с грамм-атомом и грамм-молекулой применяются и такие единицы массы, как килограмм-атом (кг-атом) и килограмм-молекула (кмоль), миллиграмм-атом (мг-атом) и миллиграмм-молекула (миллимоль). Очевидно, килограмм-молекула равна 1000 молей, миллиграмм-молекула — 0,001 моля.

§ 10. Химические знаки, формулы и уравнения

Элементы принято обозначать химическими знаками, которые состоят из первой буквы или первой и одной из следующих букв латин-

* Часто величины атомных и молекулярных масс пишут без указания единиц измерения. Следует иметь в виду, что и в этом случае они означают число углеродных единиц.

ских названий элементов. Например, водород, носящий латинское название Hydrogenium, обозначается Н, кислород — Oxygenium — О, алюминий — Aluminium — Al, железо — Ferrum — Fe, цинк — Zinctum — Zn и т. д.

Химический знак обозначает: 1) название элемента; 2) один атом его; 3) весовое количество элемента — его атомную массу. Так, знак Al показывает, что: 1) это алюминий; 2) один атом его; 3) атомная масса — 27 у. е. (округленно).

Химические знаки 105 элементов приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Состав молекул сложных и простых веществ изображается при помощи химических формул.

Химическая формула показывает, какие атомы и в каком количестве входят в состав молекулы данного вещества. Поскольку все молекулы данного вещества одинаковы, то состав одной молекулы характеризует состав всего вещества.

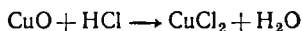
Химическая формула обозначает: 1) название вещества; 2) одну молекулу его; 3) из каких элементов состоит вещество; 4) сколько атомов каждого элемента содержится в молекуле; 5) в каком весовом соотношении элементы входят в состав вещества; 6) молекулярную массу вещества. Например, формула H_2SO_4 показывает, что: 1) это серная кислота; 2) одна молекула ее; 3) серная кислота состоит из трех элементов — водорода, серы и кислорода; 4) в молекуле серной кислоты два атома водорода, один атом серы и четыре атома кислорода; 5) в серной кислоте на 2 вес. ч. водорода приходится 32 вес. ч. серы и 64 вес. ч. кислорода; 6) молекулярная масса равна 98 у. е. (равна сумме атомных масс, т. е. $2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$).

Зная процентное содержание каждого элемента в веществе, можно установить его химическую формулу (см. § 19).

Химические реакции изображаются *химическими уравнениями*. Химические уравнения отражают закон сохранения массы веществ и изображаются посредством химических формул и химических знаков. Каждое уравнение состоит из двух частей, соединенных знаком равенства. В левой части пишут формулы веществ, вступающих в реакцию, в правой — формулы веществ, образующихся в результате реакции. Число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

Этими соображениями руководствуются при составлении уравнений химических реакций.

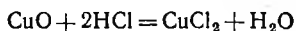
В качестве примера составим уравнение реакции взаимодействия оксида меди (II) с соляной кислотой. Для этого прежде всего необходимо составить схему этой реакции (написать формулы вступивших в реакцию веществ и образовавшихся):



Стрелка указывает направление реакции.

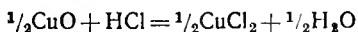
Для того чтобы число атомов меди, кислорода, водорода и хлора было одинаковым в левой и в правой частях уравнения, надо перед

HCl поставить коэффициент 2:



Полученное уравнение удовлетворяет закону сохранения массы веществ, а значит, написано правильно*.

Заметим также, что коэффициенты в обеих частях уравнения можно увеличивать или уменьшать в одно и то же число раз. Так, если вести уравнивание коэффициентов, исходя из одного моля HCl, то уравнение примет вид:



И в этом случае оно также будет правильным, так как соблюдается закон сохранения массы веществ. В химических уравнениях коэффициент 1 обычно опускается.

Как видим, подбор коэффициентов химических уравнений осуществляется с помощью простых рассуждений после того, как написаны схемы реакций.

Для нахождения коэффициентов уравнений так называемых окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться особыми методами (см. § 70).

По химическим формулам и уравнениям можно производить различные количественные расчеты, необходимые в промышленном и сельскохозяйственном производствах, а также в лабораторной практике (см. § 19).

§ 11. Валентность. Составление формул по валентности

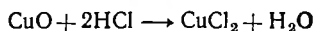
Для правильного написания химических формул надо знать валентность элементов.

Валентностью называется способность атомов данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов других элементов.

За единицу валентности принята валентность атома водорода, так как он во всех соединениях одновалентен. Если атом элемента присоединяет один атом водорода, то такой элемент считается одновалентным, если присоединяет два атома водорода — двухвалентным, три — трехвалентным и т. д. В соединениях HCl, H₂O, NH₃, CH₄, как следует из их формул, хлор одновалентен, кислород двухвалентен, азот трехвалентен, углерод четырехвалентен. Валентность этих элементов определена по формулам их водородных соединений.

Известно, что многие элементы не образуют соединений с водородом, но они образуют их с кислородом. Кислород во всех соединениях всегда двухвалентен. Очень часто определяют валентность элементов по их кислородным соединениям. В соединениях Na₂O, CaO, Fe₂O₃,

* В некоторых учебных пособиях по химии и особенно по органической химии в уравнениях реакции вместо знака равенства пользуются стрелкой. В этом случае приведенное уравнение записывается так:



CO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4 , как это легко установить, натрий одновалентен, кальций двухвалентен, железо трехвалентно, углерод четырехвалентен, фосфор пятивалентен, сера шестивалентна, марганец семивалентен, осмий восьмивалентен. Валентность выше 8 не обнаружена.

Валентность элемента можно определить и по отношению к другим элементам, валентность которых известна. Например, если известно, что хлор одновалентен, то в соединениях NaCl , CaCl_2 , FeCl_3 , CCl_4 , PCl_5 натрий одновалентен, кальций двухвалентен, железо трехвалентно, углерод четырехвалентен, фосфор пятивалентен.

Из изложенного следует, что по формуле бинарного * соединения и известной валентности одного элемента определяется валентность другого элемента.

В настоящее время понятие валентности сильно расширилось. Валентность связывают с природой химической связи между атомами в соединениях. Поэтому ее определяют как *число электронных пар (число связей), которыми данный атом соединен с другими* (см. § 30).

Все элементы по проявляемой ими валентности можно разделить на три группы.

К первой группе относятся элементы, атомы которых проявляют постоянную валентность. Например, водород, щелочные металлы (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций) всегда одновалентны; кислород, щелочноземельные металлы (кальций, стронций, барий, радий) всегда двухвалентны; алюминий всегда трехвалентен.

Ко второй группе относятся элементы, атомы которых проявляют переменную (различную) валентность. Например, углерод в оксиде углерода (II) CO двухвалентен, в двуокиси углерода CO_2 четырехвалентен; сера в двуокиси серы SO_2 четырехвалентна, в трехокиси серы SO_3 шестивалентна. Железо в оксиде железа (II) FeO двухвалентно, в оксиде железа (III) Fe_2O_3 трехвалентно. У элементов с переменной валентностью существует определенная максимальная валентность, равная, как правило, номеру группы периодической системы Д. И. Менделеева, в которой находится элемент. Так, максимальная валентность углерода равна IV, фосфора — V, серы — VI, хлора — VII, осмия — VIII.

К третьей группе относятся элементы, атомы которых не проявляют валентности. Это инертные элементы — гелий, неон и аргон. Их соединения пока не получены. Остальные инертные элементы следует отнести ко второй группе (см. § 79).

Обратная задача — составление химических формул по валентности — основывается на том, что во всех формулах веществ, состоящих из двух элементов, произведение валентности на число атомов одного элемента равно произведению валентности другого элемента на число его атомов. Надо, например, составить формулу соединения, содержащего элементы алюминий (трехвалентный) и кислород (двухвалентный). Очевидно, произведение числа атомов алюминия на его валентность (3) должно быть равно произведению числа атомов кисло-

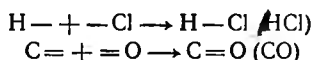
* Бинарными называются соединения, состоящие из двух элементов.

рода на его валентность (2). Наименьшее кратное валентностей обоих элементов будет 6. Если теперь это число разделим на 3 (валентность алюминия), то получим число атомов алюминия, равное двум; если же наименьшее кратное разделим на 2 (валентность кислорода), то получим число атомов кислорода, равное трем. Формула соединения будет Al_2O_3 .

§ 12. Графическое изображение формул

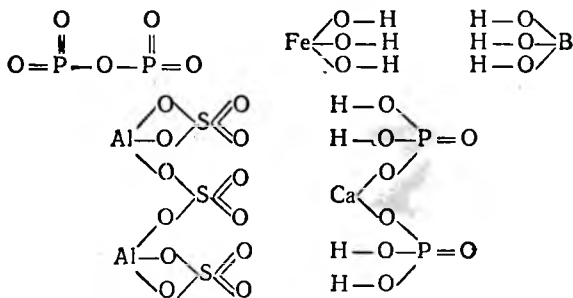
Очень часто формулы молекул изображаются графически. Поясним, как это делается. Валентность элемента изображается черточками. Число черточек, которые отходят от химического знака элемента, равно его валентности, например $H-$, $Cl-$, $O=$, $Al\equiv$, $=C=$ и т. д.

Так как в молекуле свободные валентности отсутствуют, то надо так составлять формулу, чтобы число валентностей (черточек) одного элемента соответствовало числу валентностей (черточек) другого элемента. Затем черточки соединяющихся атомов сливаются в общие черточки. Например,



Как видно, в молекуле HCl (графическое изображение $H-Cl$) каждый из связанных атомов проявляет по одной единице валентности (одна черточка), во втором соединении ($C=O$) — по две валентности (две черточки). Валентности разных атомов в молекуле взаимно насыщены (отсутствуют свободные черточки).

Аналогичным образом изображаются, например, формулы веществ P_2O_5 , $Fe(OH)_3$, H_3BO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(H_2PO_4)_2$ (надо научиться писать такие формулы сразу):



При изучении химии часто пользуются *моделями молекул*. С их помощью наглядно изображают связи между атомами и их взаимное расположение. Наиболее распространены два типа моделей: шаростержневые и масштабные. У первых шарики-атомы соединяются с помощью стерженьков, изображающих валентные связи, у вторых — пластилиновые шарики вдавлены друг в друга, изображая заполнение пространства молекулы. Обе модели наглядно передают форму моле-

кулы. Модели молекул водорода, воды, аммиака и метана представлены на рис. 1.

Написание графических формул молекул, создание их моделей весьма важно, ибо от строения молекулы зависят ее химические свойства. Все это говорит о плодотворности применения атомно-молекулярного учения в химии.

Графический метод изображения формул облегчает понимание валентности и сознательное пользование ею. Однако графическое изображение не следует принимать за структурные формулы. Это не одно и то же.

О структурных формулах см. § 29 и 140.

§ 13. Химические реакции и их классификация

В свете атомно-молекулярного учения следует рассмотреть химические реакции.

Все вещества подвергаются различным изменениям. Так, магний при сгорании превращается в магнезию, вода при нагревании превращается в пар.

Явления, при которых одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных своим составом и свойствами, называются химическими. Они очень распространены, мы с ними встречаемся на каждом шагу. Ржавление железа, получение металлов из руд, гниение, горение — все это относится к числу химических явлений.

Явления, при которых изменяется форма или физическое состояние веществ, называются физическими. При физических явлениях состав веществ не изменяется, т. е. новые вещества не образуются. Эти явления также весьма распространены: сгибание проволоки,ковка железа, дробление соли, плавление металлов, превращение воды в пар и т. д.

Химические явления обычно сопровождаются физическими. Например, при сгорании угля выделяется теплота, в аккумуляторе в результате химических процессов возникает электрический ток.

Химические явления иначе называются химическими превращениями или химическими реакциями. Химические реакции часто называются химическим взаимодействием.

С точки зрения атомно-молекулярного учения при химических реакциях из атомов вступивших в реакцию веществ образуются новые

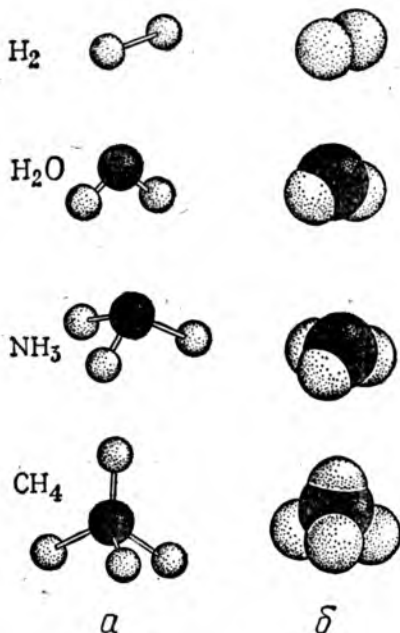


Рис. 1. Модели молекул:
а — шаростержневые; б — масштабные

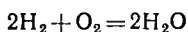
вещества, причем общее число атомов каждого элемента всегда остается постоянным (см. § 14):

В результате химических реакций образуются как простые вещества, так и соединения.

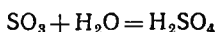
Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По признаку изменения числа исходных и конечных веществ реакции делят на следующие типы: соединения, разложения, замещения и обмена.

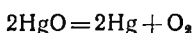
Реакции соединения — это такие реакции, в результате которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество. Например, образование воды из водорода и кислорода:



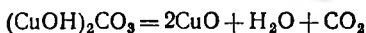
или образование серной кислоты из трехоксида серы и воды:



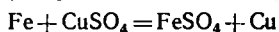
Реакции разложения — это такие реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ. Например, разложение оксида ртути (II):



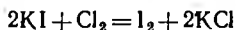
или разложение малахита:



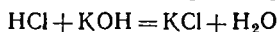
Реакции замещения — это такие реакции между простым и сложным веществами, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества. Например, замещение меди железом в сульфате меди (II):



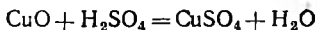
или вытеснение иода хлором:



Реакции обмена — это такие реакции, в результате которых два вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества. Например, взаимодействие раствора кислоты со щелочью:



или взаимодействие оксида меди (II) с серной кислотой:



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на экзотермические и эндотермические.

Экзотермические — это реакции, протекающие с выделением теплоты. Например, реакция образования хлороводорода из водорода и хлора:



Эндотермические — это реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды. Например, реакция образования оксида

азота (II) из азота и кислорода протекает при высокой температуре



Количество выделенной или поглощенной теплоты называют *тепловым эффектом* процесса. Часто тепловой эффект включают в химические уравнения реакции.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты различных процессов, называется *термохимией*.

Химические уравнения, в которых приводятся тепловые эффекты реакции, называются *термохимическими*. В подобных уравнениях химические формулы соответствуют грамм-молекуле (молю) или грамм-атому (поэтому коэффициенты при них могут быть дробными величинами).

Так как тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления, то условились его относить к давлению $P = 1$ атм и температуре $t = 25^\circ\text{C}$. При составлении уравнений учитывается состояние участвующих в реакции веществ: твердое (т), жидкое (ж), газообразное (г), кристаллическое (кр), аморфное (ам) и т. д. Тепловой эффект принято обозначать через ΔH , выражать в больших калориях (ккал) или килоджоулях (кДж) * и относить к 1 молю вещества. Знаки тепловых эффектов считаются положительными у эндотермических процессов (теплота поглощается) и отрицательными — у экзотермических процессов (теплота выделяется).

Каждое вещество обладает определенной энтальпией (теплосодержанием). Энтальпия (ее обозначают буквой H) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании.

Тепловой эффект реакции ΔH представляет собой разность энтальпий H конечных продуктов реакции и исходных реагирующих веществ, т. е.

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх.}}$$

В этом физический смысл величины ΔH (здесь греческая буква Δ — дельта — означает «разность»).

Долгое время тепловые эффекты обозначали через Q и считали их положительными, если выделяется теплота, и отрицательными, если она поглощается. Очевидно, $\Delta H = -Q$. Следует придерживаться первого обозначения тепловых эффектов, поскольку оно введено для единообразия с другими дисциплинами.

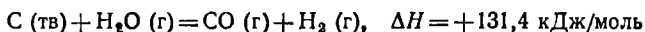
Очень часто при написании термохимических уравнений тепловой эффект реакции указывают в правой части уравнения с обратным знаком, т. е. так, чтобы выделяющаяся теплота входила в правую часть уравнения с положительным знаком. Например, термохимическое уравнение:



можно представить в виде

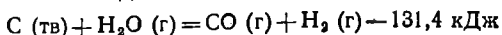


А термохимическое уравнение

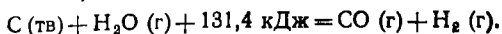


* 1 ккал = 4,1840 кДж.

можно представить в виде



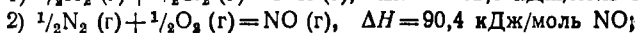
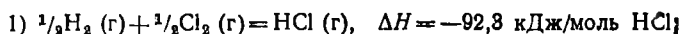
или, что то же самое,



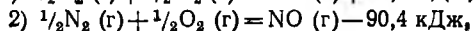
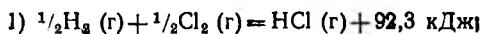
С термохимическими уравнениями можно производить все операции, как с алгебраическими уравнениями: складывать их, вычитать одно из другого, умножать или делить все члены на одно и то же число, переносить члены из одной части уравнения в другую с соответствующим изменением их знака, заменять знаки на обратные перед всеми членами уравнения.

Таким образом, термохимические уравнения образования хлороводорода и оксида азота (II) (см. стр. 20 и 21) правильно следует написать так:

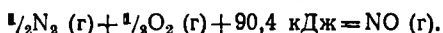
а) форма записи с отдельным указанием величины ΔH :



б) форма записи с включением теплового эффекта ΔH в уравнение реакции:



или



Эти записи означают, что превращение 0,5 моля газообразного водорода и 0,5 моля газообразного хлора в 1 моль газообразного хлороводорода при $P=1$ атм и $t=25^\circ\text{C}$ сопровождается выделением 92,3 кДж теплоты — уравнения (1), а превращение 0,5 моля газообразного азота и 0,5 моля газообразного кислорода в 1 моль газообразного оксида азота (II) при $P=1$ атм и $t=25^\circ\text{C}$ сопровождается поглощением 90,4 кДж теплоты — уравнения (2).

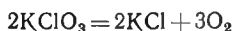
Очевидно, что если реакция соединения протекает с выделением теплоты, то обратная ей реакция — реакция разложения — будет идти с поглощением теплоты. Если же реакция соединения протекает с поглощением теплоты, то обратная ей реакция разложения будет протекать с выделением теплоты. Так, в первом примере ΔH образования 1 моля хлороводорода равно $-92,3$ кДж, а ΔH разложения хлороводорода равно $+92,3$ кДж; во втором примере ΔH образования 1 моля оксида азота (II) равно $+90,4$ кДж, а ΔH разложения 1 моля того же оксида азота (II) равно $-90,4$ кДж.

Теплоту химических реакций измеряют с помощью специальных приборов — *калориметров*.

3. По признаку обратимости реакции делят на обратимые и необратимые.

Реакции, протекающие до конца, т. е. до полного превращения исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми. Примером такой реакции может служить разложение бер-

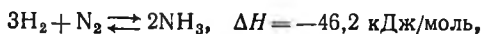
толетовой соли при нагревании:



Реакция прекратится тогда, когда вся бертолетовая соль превратится в хлорид калия и кислород. Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми.

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях (см. § 43).

В уравнениях обратимых реакций знак равенства заменяется двумя стрелками, направленными в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить образование аммиака из водорода и азота:



или



4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, определяют окислительно-восстановительные реакции (см. § 68).

* * *

Теперь рассмотрим в свете атомно-молекулярного учения основные законы химии, к которым относят закон сохранения массы веществ, закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон кратных отношений, закон объемных отношений и закон Авогадро. Они получили название *стехиометрических законов*.

Стехиометрия — раздел химии, в котором рассматриваются весовые и объемные отношения между реагирующими веществами. Термин *стехиометрические количества* означает количества веществ, которые соответствуют уравнению реакции или формуле. Стехиометрические расчеты — это расчеты по химическим формулам и уравнениям, а также вывод формул веществ и уравнений реакций.

§ 14. Закон сохранения массы веществ

М. В. Ломоносов сначала теоретически, а затем опытным путем открыл и обосновал закон сохранения массы веществ, который лежит в основе всех химических реакций. В настоящее время он формулируется следующим образом: *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

Закон сохранения массы веществ доказан экспериментально. Опираясь на этот закон, можно составлять химические уравнения и по ним производить расчеты.

С точки зрения атомно-молекулярного учения, закон сохранения массы веществ объясняется тем, что при химических реакциях атомы не исчезают и не возникают из ничего, их количество остается неизменным (до и после каждой реакции). А так как атомы имеют постоянную массу, то это и приводит к закону сохранения массы веществ.

М. В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии (количества движения) и рассматривал их в единстве как всеобщий закон природы. Этот закон он сформулировал в 1748 г. следующим образом:

«Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Таким образом, закон сохранения массы веществ и закон сохранения энергии — это две стороны единого закона природы — вечности материи и ее движения.

Современная наука подтвердила взгляды Ломоносова. Взаимосвязь массы и энергии выражается уравнением А. Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света *.

Закон взаимосвязи массы и энергии рассматривается в курсе физики. Он имеет большое значение при изучении ядерных реакций.

§ 15. Закон постоянства состава

На основе закона сохранения массы стало возможным решить вопрос о составе веществ. Очевидно, если масса вещества сохраняется, то сохраняется и масса его составных частей.

Всякое чистое вещество независимо от способов его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

В качестве примера укажем состав воды: она состоит из водорода и кислорода (качественный состав), причем водорода в воде содержится 11,11%, кислорода 88,89% (количественный состав). Воду можно получить различными способами: синтезом из водорода и кислорода, реакцией нейтрализации, из кристаллогидратов и др. Во всех случаях чистая вода независимо от способа получения будет иметь приведенный выше состав.

Закон постоянства состава вытекает из атомно-молекулярного учения. В самом деле, любое вещество состоит из одного и того же количества атомов. Но поскольку атомы имеют постоянную массу, то и весовой состав вещества в целом постоянен.

Только отсутствие экспериментальных данных не дало возможности М. В. Ломоносову сформулировать этот закон. Когда же такие данные в науке накопились, его впервые сформулировал французский ученый Ж. Пруст (1808 г.).

«От одного полюса Земли до другого, — писал Ж. Пруст, — соединения имеют одинаковый состав и одинаковые свойства. Никакой разницы нет между окисью железа Южного полушария и Северного. Малахит из Сибири имеет тот же состав, как и малахит из Испании. Во всем мире есть лишь одна киноварь».

Как видно, в этой редакции закона, как и в приведенной выше, подчеркивается постоянство состава соединения независимо от способа его получения и местонахождения.

Последующее развитие химии показало, что наряду с соединениями постоянного состава существуют соединения *переменного состава*. По предложению акад. Н. С. Курнакова, первые названы дальтонидами, вторые — бертоллидами. У даль-

* По Международной системе СИ за единицу энергии принимается джоуль, имеющий размерность $\text{м}^2 \cdot \text{кг} / \text{с}^2$. Очевидно, энергия выразится в джоулях, если массу выразить в килограммах, а скорость света в м/с ($3 \cdot 10^8$ м/с).

тони́дов соединения выражаются простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например H_2O , HCl , CH_4 , C_6H_6 . У бертоллидов состав изменяется и не отвечает стехиометрическим отношениям. Так, состав оксида титана (II), формулу которого хотя и пишут как TiO , в действительности имеет состав от $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$, а состав TiO_2 изменяется от $\text{TiO}_{1,9}$ до $\text{TiO}_{2,0}$. Это означает, что на 1 вес. ч. титана в TiO может приходиться от 0,7 до 1,3 вес. ч., а у TiO_2 —от 1,9 до 2 вес. ч. кислорода. Для нитрида циркония известны соединения состава $\text{ZrN}_{0,59}$; $\text{ZrN}_{0,69}$; $\text{ZrN}_{0,74}$; $\text{ZrN}_{0,80}$.

Большинство обычных химических соединений — дальтони́ды. К ним и применим закон постоянства состава.

Должен быть постоянным изотопный состав элементов, в противном случае состав вещества будет различным (например, по массе обычная вода содержит 11,1% водорода, а тяжелая вода—20%).

§ 16. Понятие об эквиваленте. Закон эквивалентов

Опыт показывает, что элементы взаимодействуют друг с другом в строго определенных весовых отношениях. Так, с 1,008 весовыми частями (вес. ч.) водорода соединяются без остатка 8 вес. ч. кислорода или 35,5 вес. ч. хлора, или 23 вес. ч. натрия. Эти весовые количества эквивалентны (равноценны) между собой.

Эквивалентом элемента называется такое весовое количество его, которое соединяется с 1,008 весовыми частями водорода или 8 весовыми частями кислорода, или замещает эти количества в соединениях.

Эквивалент хлора равен 35,5, так как 35,5 вес. ч. хлора соединяются с 1,008 вес. ч. водорода; эквивалент алюминия равен 9, так как 9 вес. ч. алюминия вытесняют из кислоты 1,008 вес. ч. водорода или соединяются с 8 вес. ч. кислорода и т. д.

Между эквивалентом \mathcal{E} , атомной массой A и стехиометрической валентностью B^* элемента в данном соединении существует зависимость:

$$\mathcal{E} = A/B.$$

По этой формуле определяется теоретическое значение эквивалента элемента. Например:

$$\mathcal{E}_{\text{Al}} \text{ в } \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{27}{3} = 9; \quad \mathcal{E}_{\text{Ca}} \text{ в } \text{CaSO}_4 = \frac{40}{2} = 20; \quad \mathcal{E}_{\text{K}} \text{ в } \text{KCl} = \frac{39}{1} = 39.$$

Анализ этой зависимости показывает, что в отличие от атомной или молекулярной масс химический эквивалент не является постоянной величиной. Если элемент образует несколько соединений, проявляя при этом разную валентность, то величины эквивалентов будут различными. Например, в оксиде углерода CO углерод двухвалентен и его эквивалент равен 6 — здесь 12 вес. ч. углерода соединены с 16 вес. ч. кислорода, или соответственно 6 вес. ч. углерода — с 8 вес. ч. кислорода. В двуокиси же углерода CO_2 углерод четырехвалентен и его эквивалент будет равен 3 — здесь 12 вес. ч. углерода соединены с 32 вес. ч. кислорода, или 3 вес. ч. углерода — с 8 вес. ч. кислорода. Постоянные значения эквивалентов могут быть только у элементов с постоянной валентностью.

Химические эквиваленты элементов определяют экспериментально — на основе химического анализа различных соединений или по результатам реакций замещения. Так, например, для нахождения химического эквивалента золота, которое непосред-

* Так называется валентность, определяемая делением атомной массы элемента на его эквивалент.

ственно с водородом и кислородом не соединяется и не вытесняет водород из кислот, можно воспользоваться результатами анализа его соединения с хлором — хлорида золота (III) AuCl_3 . Опыт показывает, что при образовании этого соединения 197 вес. ч. золота взаимодействуют с 106,5 вес. ч. хлора. Химический эквивалент хлора равен 35,5. Отсюда эквивалент золота равен

$$\mathcal{E}_{\text{Au}} = \frac{197 \cdot 35,5}{106,5} = 65,7.$$

Таким образом, зная химический эквивалент какого-либо элемента, можно использовать его соединения с другими элементами для определения их химических эквивалентов.

Вместе с тем, определив экспериментально химический эквивалент элемента с помощью приведенной выше зависимости, можно легко вычислить его атомную массу. Пример такого расчета впервые дал Д. И. Менделеев. В его время атомную массу индия полагали равной 75,4. Эквивалент же индия, определенный опытным путем, оказался равным 37,7. Следовательно, атомная масса индия может быть равна или $37,7 \cdot 1 = 37,7$, или $37,7 \cdot 2 = 75,4$, или $37,7 \cdot 3 = 113,1$, или $37,7 \cdot 4 = 150,8$. Считая индий трехвалентным, Менделеев принял атомную массу его равной 113,1, что позволило поместить этот элемент на свободное место в периодической системе под номером 49. Этот вывод Менделеев подтвердил и экспериментально (путем определения удельной теплоемкости индия).

После открытия Менделеевым периодического закона определение атомных масс элементов свелось к точному нахождению их эквивалентов.

Понятие об эквивалентах применимо и к соединениям. Исторически понятие об эквивалентах соединений (кислот и щелочей) было введено в химию раньше, чем понятие об эквивалентах элементов.

Под эквивалентом соединения понимают такое весовое количество его, которое в данной реакции взаимодействует с одним эквивалентом водорода (1,008 вес. ч.), или с одним эквивалентом кислорода (8 вес. ч.), или с одним эквивалентом другого вещества.

Понятие об эквиваленте имеет большое значение в химии, поскольку с его помощью формулируется один из основных законов химии — закон эквивалентов: *вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Это означает, что для того чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их надо брать в эквивалентных количествах. Так, 9 вес. ч. алюминия без остатка реагируют с 8 вес. ч. кислорода или с 35,5 вес. ч. хлора, или с 36,5 вес. ч. соляной кислоты; 18 вес. ч. алюминия реагируют с 16 вес. ч. кислорода, или с 71 вес. ч. хлора, или с 73 вес. ч. соляной кислоты.

Закон эквивалентов легко объяснить с точки зрения атомно-молекулярного учения. При химических реакциях атомы одного вещества соединяются с определенным числом атомов другого вещества, а поскольку каждый атом характеризуется постоянной атомной массой, то весовые количества веществ, вступающих в реакцию, строго определены и равноценны (эквивалентны) между собой.

Математическое выражение закона эквивалентов можно представить соотношением:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B},$$

где m_A и m_B — массы взаимодействующих веществ А и В; \mathcal{E}_A и \mathcal{E}_B — эквиваленты этих веществ.

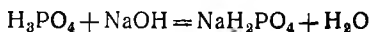
Этой формулой можно пользоваться для вычисления химических эквивалентов простых и сложных веществ. Например, если известно, что 1,44 г металла образуют 2,72 г оксида, то эквивалент вычисляется следующим образом. Масса металла m_{Me} равна 1,44 г, масса кислорода m_{O} равна $2,72 - 1,44 = 1,28$ г, эквивалент кислорода \mathcal{E}_{O} равен 8. Отсюда эквивалент металла \mathcal{E}_{Me} равен:

$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{1,44 \cdot 8}{1,28} = 9.$$

Для выполнения количественных расчетов, по аналогии с грамм-атомом и грамм-молекулой, введено понятие о грамм-эквиваленте (г-экв.) *Грамм-эквивалентом называется такое количество граммов вещества, которое численно равно его эквиваленту.* Например, эквивалент алюминия равен 9, а грамм-эквивалент алюминия 9 г. Эквивалент соляной кислоты равен 36,5, грамм-эквивалент ее равен 36,5 г и т. д. Возможны и другие выражения количества вещества — килограмм-эквивалент (кг-экв), тонна-эквивалент (т-экв), миллиграмм-эквивалент (мг-экв) и т. д.

Важно научиться вычислять эквиваленты сложных веществ. В общем случае эквивалент сложного вещества определяется реакцией, в которой участвует вещество (см. определение). Поэтому он не является постоянной величиной (как, например, молекулярная масса) и может иметь различные значения.

Поясним это на примере взаимодействия фосфорной кислоты со щелочью. В реакции

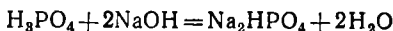


молекула кислоты реагирует с одной молекулой NaOH, что соответствует одному эквиваленту водорода. Поэтому эквивалент кислоты равен ее молекулярной массе:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{1} = \frac{98}{1} = 98.$$

Грамм-эквивалент равен 98 г.

В реакции

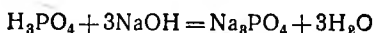


молекула кислоты соответствует двум эквивалентам водорода (или двум эквивалентам щелочи). Поэтому

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49.$$

Грамм-эквивалент кислоты равен 49 г.

В реакции

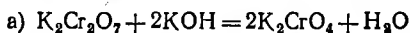


$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{3} = \frac{98}{3} = 32,7.$$

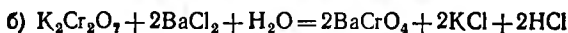
Грамм-эквивалент кислоты равен 32,7 г.

Таким образом, в трех реакциях фосфорная кислота имеет три различных значения эквивалента.

Еще пример. Эквивалент дихромата калия в различных реакциях обмена составляет:



$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{2} = \frac{294}{2} = 147;$$



$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{4} = \frac{294}{4} = 73,5.$$

Очевидно, для нахождения величины эквивалента надо составить уравнение химической реакции в которой участвует вещество, и с учетом уравнения реакции произвести вычисления (молекулярную массу вещества разделить на число эквивалентов другого вещества, с которым оно реагирует). Эквивалентами соединений пользуются также и для выражения концентрации растворов.

§ 17. Закон кратных отношений

Два элемента могут образовывать между собой несколько соединений. Так, например, азот с кислородом образует пять оксидов (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что в кислородных соединениях азота количества кислорода, приходящиеся на одно и то же количество азота, относятся между собой как 1:2:3:4:5.

Соотношение между весовыми количествами азота
и кислорода в оксидах

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Количество азота	1	1	1	1	1
Количество кислорода	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Отношение между количествами кислорода в оксидах	$0,57:1,14:1,71:2,28:2,85 = 1:2:3:4:5$				

Это служит убедительной иллюстрацией закона кратных отношений: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то весовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же весовым количеством другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Этот закон, открытый Дальтоном в 1803 г., подтвердил атомистические представления. В самом деле, наименьшее количество элемента, вступающее в соединение, это атом. А значит, в соединение может вступать только целое число атомов, а не дробное. Это говорит о прерывном строении вещества. Молекула N_2O состоит из двух атомов азота и одного атома кислорода, но молекула N_2O_5 — из двух атомов азота и пяти атомов кислорода.

Из закона кратных отношений следует сделать два вывода:

1) состав веществ меняется скачком, так как вступают в соединения целые числа атомов;

2) количество переходит в качество — это, по выражению Ф. Энгельса, «всеобщий закон развития природы, общества и мышления». Действительно, как отличен N_2O («веселящий газ») от N_2O_5 (белое, легко разлагающееся кристаллическое вещество). «А между тем, — замечает Энгельс, — все отличие между ними по составу заключается в том, что во втором теле в 5 раз больше кислорода, чем в первом».

Исходя из всеобщего закона, Энгельс дал новое определение химии: «Химия можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменений количественного состава».

Закон кратных отношений, как и закон постоянства состава, неприменим к соединениям переменного состава (бертоллидам, стр. 24—25), которые имеют не молекулярную, а ионную структуру.

§ 18. Закон Авогадро. Мольный объем газа

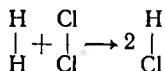
Простые вещества и химические соединения могут находиться в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. Агрегатное состояние вещества определяется температурой и давлением.

Наиболее полно изучены химические реакции между газообразными веществами. Ж. Л. Гей-Люссак установил, что объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам получающихся газообразных продуктов как простые целые числа (закон объемных отношений). При этом предполагается, что все объемы газов приведены к одинаковой температуре и давлению. Например, 1 л водорода соединяется с 1 л хлора, образуя 2 л хлороводорода; 2 л водорода соединяются с 1 л кислорода, образуя 2 л водяного пара. Простые объемные соотношения были найдены и для других реагирующих газов.

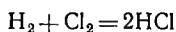
Эту закономерность невозможно было объяснить, руководствуясь учением Дальтона о том, что простые вещества состоят из атомов. В самом деле, если в равных объемах газов, например водорода и хлора, содержится одинаковое число атомов, то при их взаимодействии должен получиться 1 л хлороводорода, а не два, как показывал опыт. Во втором примере должен был получиться 1 л паров воды, что также противоречило опыту.

Эти затруднения преодолел итальянский ученый А. Авогадро. Для объяснения простых соотношений между объемами реагирующих газов он высказал гипотезу, которая впоследствии была подтверждена опытными данными, а потому стала называться **законом Авогадро**: *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.*

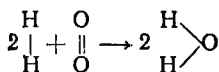
Авогадро предположил, что молекулы простых газов состоят из двух одинаковых атомов. При соединении водорода с хлором их молекулы распадаются на атомы, а последние образуют молекулы хлороводорода. Но поскольку из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлороводорода, то и объем последнего должен быть равен сумме объемов исходных газов, т. е.



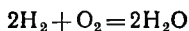
или



Аналогично во втором примере при образовании водяного пара получается



или



Таким образом, объемные соотношения легко объясняются, если исходить из представления о двухатомности молекул простых газов (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и др.). Это служит доказательством двухатомности молекул этих веществ.

Коэффициенты перед формулами газообразных веществ указывают объемы реагирующих газов.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: *грамм-молекулы различных газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем.* Этот объем можно вычислить, если известна масса 1 л газа. При нормальных условиях, т. е. при температуре 0°C и давлении 1 атм (760 мм рт. ст.), масса 1 л водорода равна 0,09 г, масса грамм-молекулы его $2 \cdot 1,008 = 2,016$ г. Тогда объем, занимаемый 1 молем водорода, равен

$$\frac{2,016 \text{ г}}{0,09 \text{ г/л}} = 22,4 \text{ л.}$$

При тех же условиях масса 1 л кислорода — 1,429 г; масса грамм-молекулы — 32 г. Тогда объем равен

$$\frac{32 \text{ г}}{1,429 \text{ г/л}} = 22,4 \text{ л.}$$

Следовательно, при нормальных условиях грамм-молекулы различных газов занимают объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным, грамм-молекулярным или мольным объемом газа *.

Учение Авогадро получило признание лишь в 1860 г. на международном съезде химиков в Карлсруэ, на котором были даны определения понятия молекулы и атома (см. § 4). Съезд дал сильный толчок развитию атомно-молекулярного учения. Но особенно бурное развитие оно получило после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов.

Различными методами определяются размеры молекул и атомов. Эти размеры очень малы и очень часто выражаются в ангстремах (Å): $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$. Если предположить, что атом имеет форму шарика, то радиус атома водорода составит 0,46 Å. В настоящее время известны радиусы атомов и ионов большинства химических элементов.

Атомно-молекулярное учение стало общепринятым с 1910 г., когда французский ученый Ж. Перрен опытным путем окончательно доказал реальность атомов и молекул.

Число молекул, содержащееся в одной грамм-молекуле любого вещества, названо *числом Авогадро*; оно равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Очевидно, если вещество находится в газообразном состоянии, то $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул его при нормальных условиях будут занимать объем, равный 22,4 л.

Следует иметь в виду, что $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул содержится в грамм-молекуле вещества в любом агрегатном состоянии — твердом, жидком или газообразном. Грамм-молекула любого вещества занимает объем 22,4 л только в газообразном состоянии при нормальных условиях (0°C и 760 мм рт. ст.).

Число Авогадро и грамм-молекулярный объем — очень важные величины в химии и физике.

Опытным путем найдено, что грамм-атом любого элемента (в любом агрегатном состоянии) содержит количество атомов, равное числу Авогадро, т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$. Зная массу грамм-молекулы вещества и грамм-атома элемента, легко вычислить массу молекулы и атома (см. § 19).

Грамм-молекула и грамм-атом имеют разные массы, но содержат одинаковое число частиц.

На основе закона Авогадро *определяют молекулярные массы газообразных веществ*.

Масса одного и того же объема газа тем больше, чем больше масса его молекул. Если в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, то очевидно, что отношение масс равных объемов газов будет равно отношению их молекулярных масс:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{M_1}{M_2},$$

где g_1 — масса определенного объема первого газа, g_2 — масса того же объема второго газа, M_1 и M_2 — молекулярные массы первого и второго газов.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях) называется плотностью первого газа по второму (обозначается буквой D).

* Точное значение $22,4135 \pm 0,0006$ л.

Тогда

$$\frac{M_1}{M_2} = D, \text{ отсюда } M_1 = M_2 D.$$

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому легкому газу — водороду (обозначают D_H). Молекула водорода состоит из двух атомов. Значит, молекулярная масса водорода равна $2 \cdot 1,008 \text{ у.е.} = 2,016 \text{ у.е.}$, или приближенно 2 у.е.

В итоге получим

$$M = 2D_H, \quad (1)$$

т. е. молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду.

Часто плотность газа определяют по отношению к воздуху (D_B). Хотя воздух является смесью газов, все же говорят о его средней молекулярной массе. Она равна 29 у.е.^* . В этом случае молекулярная масса определяется выражением

$$M = 29D_B. \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) легко определяются D_H и D_B , т. е. относительные плотности газов. Очевидно, что для этого надо молекулярную массу одного газа разделить на молекулярную массу другого. Например,

$$D_H = \frac{M}{2}; \quad D_B = \frac{M}{29}. \quad (3) \quad (4)$$

Определение молекулярных масс показало, что молекулы простых газов состоят из двух атомов (H_2, F_2, Cl_2, O_2, N_2), а каждая молекула так называемых инертных газов состоит из одного атома (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Для инертных газов понятия молекула и атом равнозначны. Однако молекулы некоторых других простых веществ состоят из трех и более атомов, например молекулы озона O_3 , фосфора P_4 , паров серы при невысоких температурах S_8 .

На основе закона Авогадро проводят различные расчеты — вычисляют объем, массу, плотность в г/л (массу 1 л) газов при нормальных условиях, молекулярную массу газообразных веществ, а также относительную плотность газов (§ 19).

§ 19. Решение типовых задач**

Грамм-атом и грамм-молекула

Задача 1. Вычислить, сколько грамм-атомов титана содержится в 72 г титана?

* Среднюю молекулярную массу воздуха легко вычислить, если учесть, что воздух состоит приблизительно из 4 объемов N_2 и объема O_2 , т. е. $4N_2 + O_2$. Тогда

$$M_B = \frac{4 \cdot 28 + 1 \cdot 32}{4 + 1} = 28,8 \text{ (округленно 29)}.$$

** Решать задачи можно любым способом: составлением пропорций, алгебраических уравнений, при помощи готовых формул и др. В настоящем пособии применен главным образом первый способ. Приводимые числовые ответы к задачам получены при использовании в вычислениях четырехзначных таблиц логарифмов. Атомные массы взяты округленно.

Решение. Округленная атомная масса титана равна 48 у. е., значит грамм-атом равен 48 г. Следовательно, в 72 г титана будет заключаться:

$$72:48 = 1,5 \text{ г-атом.}$$

Задача 2. Сколько миллимолей NaOH содержится в 0,2 г едкого натра?

Решение. Молекулярная масса едкого натра NaOH равна 40. Миллимоль, следовательно, будет составлять 40 мг. 0,2 г соответствуют 200 мг. Это составляет:

$$200:40 = 5 \text{ ммолей.}$$

Задача 3. Масса молекулы вещества равна $2 \cdot 10^{-22}$ г. Сколько это составит углеродных единиц? Чему равна масса 2 молей этого вещества?

Решение. Углеродная единица равна $1,66 \cdot 10^{-24}$ г. Следовательно, 1 г вещества составляет $1:1,66 \cdot 10^{-24} = 6,024 \cdot 10^{23}$ у. е. Тогда $2 \cdot 10^{-22}$ г составят:

$$2 \cdot 10^{-22} \cdot 6,024 \cdot 10^{23} = 120,5 \text{ у. е.}$$

Отсюда масса 2 молей вещества равна:

$$120,5 \cdot 2 = 241 \text{ г.}$$

Задача 4. В каком количестве калийной селитры KNO_3 содержится столько же калия, как и в 4 молях хлорида калия KCl ?

Решение. Из формул KNO_3 и KCl видно, что в молекулах этих веществ калия содержится одинаковое количество. Следовательно, сколько калия содержится в 4 молях KCl , столько же его содержится в 4 молях KNO_3 . Молекулярная масса KNO_3 равна 101 у. е. Тогда

$$101 \cdot 4 = 404 \text{ г.}$$

Задача 5. Взяты 34,2 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. В каком количестве уксусной кислоты CH_3COOH содержится такое же число молекул, как в указанном количестве сахара?

Решение. Моль сахара равен 342 г. Отсюда во взятом количестве сахара будет молей:

$$34,2:342 = 0,1.$$

Чтобы уксусная кислота CH_3COOH содержала такое же количество молекул, как и сахар, ее нужно взять тоже в количестве 0,1 моля. Моль CH_3COOH равен 60 г, и, следовательно, 0,1 моля составит

$$60 \cdot 0,1 = 6 \text{ г.}$$

Написание формул и уравнений

Задача 1. Каковы должны быть формулы сульфидов для элементов третьего периода периодической системы Д. И. Менделеева?

Решение. К элементам третьего периода относятся Na (I), Mg (II), Al (III), Si (IV), P (V), S (VI), Cl (VII), Ar (0). В скобках указана валентность. В сульфидах сера двухвалентна. С учетом валентностей элементов составляем формулы: Na_2S , MgS , Al_2S_3 , SiS_2 , P_4S_{10} , S_8 , Cl_2S_7 , а также Cl_2S .

Задача 2. Написать формулы следующих соединений и вычислить их молекулярную массу: а) гидрид элемента 56; б) хлорид элемента 20; в) оксид элемента 55.

Решение. По периодической системе элементов Д. И. Менделеева находим, что элемент 56—это Ba (II), элемент 20—Ca (II), элемент 55—Cs (I). В скобках указана валентность. Составляем соответствующие формулы и определяем молекулярные массы:

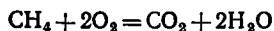
$$\text{BaH}_2, \quad M = 137 + 2 \cdot 1 = 139 \text{ у. е.};$$

$$\text{CaCl}_2, \quad M = 40 + 2 \cdot 35,5 = 111 \text{ у. е.};$$

$$\text{Cs}_2\text{O}, \quad M = 2 \cdot 133 + 16 = 282 \text{ у. е.}$$

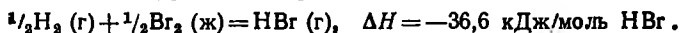
Задача 3. При сгорании метана образуются двуокись углерода и вода. Написать уравнение реакции и вычислить, сколько молей воды образуется при сгорании 8 г метана.

Решение. Уравнение реакции:



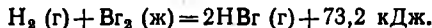
Молекулярная масса CH_4 равна 16. Тогда 8 г CH_4 составят $\frac{8}{16} = 0,5$ моля. Из уравнения реакции следует, что из 1 моля CH_4 образуются 2 моля воды. Стало быть, из 0,5 моля метана образуется 1 моль H_2O , т. е. 18 г.

Задача 4. Дано уравнение реакции

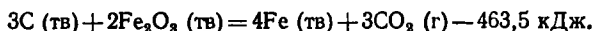


Переписать это уравнение в расчете на 1 моль брома и включить в него тепловой эффект реакции.

Решение. При включении в правую часть уравнения реакции теплового эффекта ΔH его надо брать с обратным знаком. Поскольку из моля Br_2 образуется 2 моля HBr , то тепловой эффект реакции удвоится. Уравнение будет иметь вид:

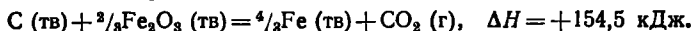


Задача 5. Дано уравнение реакции



Переписать это уравнение в расчете на 1 г-атом углерода, используя форму записи с отдельным указанием величины ΔH .

Решение. В этом случае тепловой эффект реакции надо разделить на 3. Тогда $463,5:3 = 154,5$ кДж. Уравнение следует записать так:



Расчеты по химическим формулам

Задача 1. Вычислить процентное содержание металла и кристаллизационной воды в гипсе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Вычисляем молекулярную массу гипса:

$$M = 40 + 32 + 4 \cdot 16 + 2 \cdot 18 = 172.$$

Находим процентное содержание металла

$$\begin{array}{l} \text{в } 172 \text{ вес. ч. } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 40 \text{ вес. ч. Ca} \\ \text{» } 100 \text{ » } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ » } x \text{ » Ca} \\ x = \frac{40 \cdot 100}{172} = 23,26\%. \end{array}$$

Вычисляем процентное содержание кристаллизационной воды:

$$\begin{array}{l} \text{в } 172 \text{ вес. ч. } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 2 \cdot 18 \text{ вес. ч. } \text{H}_2\text{O} \\ \text{» } 100 \text{ » } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ » } y \text{ » } \text{H}_2\text{O} \end{array}$$
$$y = \frac{2 \cdot 18 \cdot 100}{172} = 20,93\%$$

Задача 2. Сколько тонн железа содержится в 9,28 т магнитного железняка Fe_3O_4 ?

Решение. Вычисляем молекулярную массу Fe_3O_4 :

$$M = 3 \cdot 56 + 4 \cdot 16 = 232.$$

Если молекулярная масса 232, то тонна-молекула составляет 232 т

$$\begin{array}{l} 232 \text{ т } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ содержат } 3 \cdot 56 \text{ т Fe} \\ 9,28 \text{ » } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ » } x \text{ » Fe} \end{array}$$

$$x = \frac{3 \cdot 56 \cdot 9,28}{232} = 6,72 \text{ т Fe.}$$

Задача 3. Руда содержит 85% пирита FeS_2 и 4% халькопирита CuFeS_2 . Сколько серы содержится в 2 кг этой руды?

Решение. Сначала находим количество FeS_2 и CuFeS_2 , содержащееся в 2 кг руды. Получим

$$\frac{2 \cdot 85}{100} = 1,7 \text{ кг } \text{FeS}_2$$

и

$$\frac{2 \cdot 4}{100} = 0,08 \text{ кг } \text{CuFeS}_2.$$

Затем определяем количество серы в каждом веществе. Молекулярная масса FeS_2 равна 120 у. е., а CuFeS_2 —184 у. е.

В 120 кг FeS_2 содержится 64 кг S

» 1,7 » FeS_2 » x » S

$$x = \frac{64 \cdot 1,7}{120} = 0,907 \text{ кг.}$$

В 184 кг CuFeS_2 содержится 64 кг S

» 0,08 » CuFeS_2 » y » S

$$y = \frac{64 \cdot 0,08}{184} = 0,028 \text{ кг.}$$

Общее содержание серы в 2 кг руды составляет

$$0,907 + 0,028 = 0,935 \text{ кг} = 935 \text{ г.}$$

Задача 4. Вычислить массу $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул оксида углерода (II).

Решение. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул составляют 1 моль CO, а $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул составят 2 моля CO. 1 моль CO равен $12 + 16 = 28$ г, 2 моля—56 г.

Задача 5. Вычислить количество молекул, содержащихся в 54 г воды, а также массу 1 молекулы.

Решение. Грамм-молекулярная масса воды 18 г.

18 г H_2O содержат $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул

54 » H_2O » x »

отсюда

$$x = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 54}{18} = 18,06 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Масса одной молекулы равна

$$\frac{18 \text{ г}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Нахождение формулы вещества из результатов анализа

Задача 1. Найти формулу соединения, содержащего 32,43% натрия, 22,55% серы и 45,02% кислорода.

Решение. Обозначим число атомов Na в молекуле вещества через x , число атомов S — через y и число атомов O — через z . Тогда формула вещества будет $\text{Na}_x \text{S}_y \text{O}_z$.

Из данных состава вещества видно, что на 32,43 вес. ч. Na приходится 22,55 вес. ч. S и 45,02 вес. ч. O. Если указанные величины разделим на соответствующие атомные массы, то найдем соотношение между числом атомов в молекуле вещества:

$$x:y:z = \frac{32,43}{23} : \frac{22,55}{32} : \frac{45,02}{16} = 1,4:0,7:2,8.$$

Наименьшее количество 0,7 примем за единицу, тогда получим

$$x:y:z = 2:1:4.$$

Это означает, что в молекуле вещества на 2 атома натрия приходится атом серы и 4 атома кислорода, т. е. формула соединения будет Na_2SO_4 .

Задача 2. Вывести формулу оксида марганца (VII), если известно, что в нем масса марганца относится к массе кислорода как 1 : 1.

Решение. Формулу оксида условно напомним Mn_xO_y , где x — число атомов марганца, а y — число атомов кислорода.

Для нахождения отношения между x и y делим весовые количества на соответствующие атомные массы

$$x:y = \frac{1}{55} : \frac{1}{16} = 0,018:0,063.$$

Принимая 0,018 за единицу, получим

$$x:y = 1:3,5$$

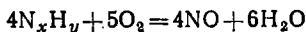
или

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

Формула оксида будет Mn_2O_7 .

Задача 3. Четыре объема газа, состоящего из азота и водорода, при взаимодействии с пятью объемами кислорода образуют четыре объема оксида азота (II) и шесть объемов водяного пара. Вывести формулу исходного газа.

Решение. Объемы реагирующих газов являются коэффициентами перед формулами газообразных веществ. Тогда



где x — число атомов азота, а y — число атомов водорода в молекуле исходного газа. В правой части уравнения число атомов азота равно 4. Столько должно быть и в левой части уравнения. Тогда $4x=4$ и $x=1$. Аналогично находим $4y=12$ и $y=3$. Формула газа — NH_3 .

Вычисление объема или массы газа

Задача 1. Какой объем при нормальных условиях занимают 11 г двуокиси углерода?

Решение. Грамм-молекулярная масса CO_2 равна 44 г.

44 г CO_2 занимают объем 22,4 л
11 » CO_2 » » » x »

$$x = \frac{22,4 \cdot 11}{44} = 5,6 \text{ л.}$$

Задача 2. Чему равна масса 1 л двуокиси углерода при нормальных условиях?

Решение. Моль двуокиси углерода равен 44 г. Тогда

масса 22,4 л CO_2 равна 44 г
» 1 » CO_2 » » x »

$$x = \frac{44 \cdot 1}{22,4} = 1,96 \text{ г.}$$

Задача 3. В стальном баллоне емкостью 40 л находится газообразный кислород под давлением 150 атм при 27°C . Сколько молей кислорода содержится в баллоне? Какова масса кислорода?

Решение. Находим объем кислорода при нормальных условиях (v_0) по формуле

$$v_0 = \frac{pvT_0}{p_0T},$$

где $p = 150$ атм, $v = 40$ л, $T_0 = 273^\circ\text{C}$, $p_0 = 760$ мм рт. ст. = 1 атм, $T = 300^\circ\text{K}$.

Подставив данные в уравнение, получим

$$v_0 = \frac{150 \cdot 40 \cdot 273}{1 \cdot 300} = 5460 \text{ л.}$$

Определяем число молей кислорода:

22,4 л кислорода содержат 1 моль
5460 » » » » x »

$$x = \frac{5460}{22,4} = 243,7 \text{ моля.}$$

Масса кислорода в баллоне составит

$$243,7 \cdot 32 = 7798,4 \text{ г} \approx 7,8 \text{ кг.}$$

Задача 4. В цилиндре с поршнем находится 1,5 л сухого воздуха при температуре 25°C и давлении 3 атм. Передвижением поршня давление уменьшено до 1 атм. Какой объем занял после этого газ?

Решение. В соответствии с законом $pv = \text{const}$ при уменьшении давления в 3 раза (от 3 атм до 1 атм) объем должен увеличиться в 3 раза. Он будет равен

$$\frac{3}{1} 1,5 = 4,5 \text{ л.}$$

Задача 5. Плотность жидкой двуокиси углерода при комнатной температуре равна 0,8 г/мл. Сколько двуокиси углерода надо испарить, чтобы наполнить сосуд емкостью 4 л при нормальных условиях?

Решение. При нормальных условиях 4 л газа содержат

$$4:22,4 = 0,18 \text{ моля. } M_{\text{CO}_2} = 44.$$

Тогда

$$0,18 \cdot 44 = 7,9 \text{ г.}$$

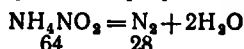
Объем жидкой двуокиси углерода составит

$$7,9:0,8 = 10 \text{ мл.}$$

Расчеты по химическим уравнениям

Задача 1. Сколько граммов азота можно получить при разложении 192 г нитрита аммония NH_4NO_2 ?

Решение. Составляем уравнение реакции и подписываем под ним молекулярные массы исходного вещества и полученного продукта

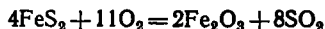


Из уравнения видно, что из 64 г NH_4NO_2 получается 28 г N_2 . Исходя из этого, можем составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} 64 \text{ г} - 28 \text{ г} \\ 192 \text{ г} - x \end{array} \quad x = \frac{28 \cdot 192}{64} = 84 \text{ г.}$$

Задача 2. Сколько кубических метров двуокиси серы (при нормальных условиях) получится при обжиге 120 кг пирита FeS_2 ?

Решение. Составляем уравнение реакции



Находим, что 4 кмоль (килограмм-молекулы) FeS_2 равны $4(56 + 2 \cdot 32) = 480$ кг, 8 моль SO_2 занимают объем $8 \cdot 22,4$ л, а 8 киломолей — $8 \cdot 22,4 \text{ м}^3$.

Согласно уравнению реакции

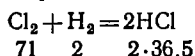
$$\begin{array}{l} \text{из } 480 \text{ кг } \text{FeS}_2 \text{ образуется } 8 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ SO}_2 \\ \text{» } 120 \text{ » } \text{FeS}_2 \quad \quad \quad \text{» } x \quad \quad \text{» } \text{SO}_2 \end{array}$$

отсюда

$$x = \frac{8 \cdot 22,4 \cdot 120}{480} = 44,8 \text{ м}^3 \text{ SO}_2.$$

Задача 3. При синтезе соляной кислоты взято 710 г хлора и 22 г водорода. Вычислить: 1) какое вещество взято в избытке; 2) процент избытка вещества; 3) количество полученного хлороводорода.

Решение. Составляем уравнение реакции:



Вычисляем эквивалентное количество одного вещества по данному количеству другого, например, водород по хлору

$$\begin{array}{l} \text{с } 71 \text{ г } \text{Cl}_2 \text{ взаимодействуют } 2 \text{ г } \text{H}_2 \\ \text{» } 710 \text{ » } \text{Cl}_2 \quad \quad \quad \text{» } x \text{ » } \text{H}_2 \end{array}$$
$$x = \frac{2 \cdot 710}{71} = 20 \text{ г } \text{H}_2.$$

Избыток водорода равен $22 - 20 = 2$ г.

Решение.

167,1 мл H_2 вытеснено 0,5 г элемента

11200 » H_2 » » » »

$$x = \frac{0,5 \cdot 11200}{167,1} = 33,51.$$

В этой задаче можно было бы вычислить массу водорода, вытесненного металлом, а затем определить, сколько нужно металла, чтобы вытеснить 1,008 г водорода.

Однако приведенный расчет упрощен. Поскольку грамм-молекула водорода (2,016 г) при нормальных условиях занимает объем 22400 мл, то один грамм-эквивалент водорода, равный 1,008 г, при тех же условиях занимает объем 11 200 мл. Этим соотношением удобно пользоваться при вычислении эквивалентов элементов.

Задача 2. Хлорид алюминия $AlCl_3$ содержит 20,2% алюминия и 79,8% хлора. Определить эквивалент алюминия, если эквивалент хлора равен 35,5.

Решение. В хлориде алюминия $AlCl_3$ алюминий и хлор соединены в весовом отношении 20,2:79,8. Этому отношению должно равняться и отношение их эквивалентов:

$$\frac{20,2}{79,8} = \frac{\mathcal{E}_{Al}}{35,5}.$$

Отсюда химический эквивалент алюминия равен

$$\mathcal{E}_{Al} = \frac{20,2 \cdot 35,5}{79,8} = 9.$$

Задача 3. При взаимодействии 34,54 г металла с кислородом образовалось 38,54 г оксида. Вычислить эквиваленты металла и оксида.

Решение. Масса кислорода, вступившего в реакцию, составляет $38,54 - 34,54 = 4$ г. По закону эквивалентов составяем соотношение

$$\frac{34,54}{4} = \frac{\mathcal{E}_{Me}}{8},$$

где 8 — химический эквивалент кислорода. Отсюда эквивалент металла равен

$$\mathcal{E}_{Me} = \frac{34,54 \cdot 8}{4} = 69,08.$$

Эквивалент оксида металла $\mathcal{E}_{ок}$ равен сумме эквивалентов металла \mathcal{E}_{Me} и кислорода \mathcal{E}_O :

$$\mathcal{E}_{ок} = 69,08 + 8 = 77,08.$$

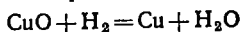
Задача 4. Определить грамм-эквивалент индия, зная, что для выделения 2 г индия было пропущено через раствор его соли 5042 кулона электричества.

Решение. При пропускании 5042 кулонов электричества выделилось 2 г индия. Так как по закону Фарадея грамм-эквивалент индия выделяется при пропускании 96 500 (округленно) кулонов электричества, то из этого соотношения определяем эквивалент индия:

$$\mathcal{E}_{In} = \frac{2 \cdot 96\,500}{5042} = 38,28.$$

Задача 5. Вычислить эквивалент оксида меди (II) CuO , восстанавливаемого водородом при нагревании до металлической меди.

Решение. Составляем уравнение реакции:



Из этого уравнения следует, что моль оксида меди (II) реагирует с двумя эквивалентами водорода и, следовательно, химический эквивалент оксида меди (II) равен

$$\mathfrak{E}_{\text{CuO}} = \frac{M}{2} = \frac{80}{2} = 40.$$

Таким образом, для нахождения химического эквивалента соединения надо составить уравнение реакции, в которой оно участвует, и с учетом этого уравнения произвести вычисления.

Определение молекулярной массы и плотности газа *

Задача 1. Определить молекулярную массу хлора, если масса 500 мл его равна 1,585 г (при нормальных условиях).

Решение. 500 мл составляют 0,5 л

$$\begin{array}{l} \text{масса } 0,5 \text{ л} - 1,585 \text{ г} \\ \quad \quad \quad \gg 22,4 \gg - x \gg \end{array} \quad x = 71 \text{ г.}$$

Значит, молекулярная масса равна 71 у. е.

Задача 2. Определить молекулярную массу газа, если его плотность по воздуху равна 0,965.

Решение. Средняя молекулярная масса воздуха равна 29. Поскольку плотность газа дана по воздуху, то

$$M = 29D_{\text{в}} = 29 \cdot 0,965 = 28.$$

✓ **Задача 3.** По формуле ацетилена C_2H_2 вычислить: 1) массу 1 л его при нормальных условиях; 2) плотность ацетилена по водороду.

Решение. Молекулярная масса ацетилена равна $2 \cdot 12 + 2 \cdot 1 = 26$. Находим массу 1 л газа:

$$\begin{array}{l} \text{масса } 22,4 \text{ л} - 26 \text{ г} \\ \quad \quad \quad \gg 1 \gg - x \gg \end{array} \quad x = 1,16 \text{ г.}$$

Плотность ацетилена по водороду вычисляется по формуле

$$M = 2D_{\text{H}},$$

отсюда

$$D_{\text{H}} = \frac{M}{2}, \quad \text{т. е.} \quad D_{\text{H}} = \frac{26}{2} = 13.$$

Задача 4. Во сколько раз аммиак NH_3 легче а) хлора; б) воздуха?

Решение. Всегда тот газ тяжелее, у которого больше молекулярная масса. Молекулярные массы равны: $\text{NH}_3 - 17$, $\text{Cl}_2 - 71$, воздуха — 29. Из их соотношения получим:

$$\text{а) } \frac{71}{17} = 4,2 \text{ раза;} \quad \text{б) } \frac{29}{17} = 1,7 \text{ раза.}$$

✓ **Задача 5.** Анализ показал, что соединение состоит из 30,43% азота и 69,57% кислорода. Плотность этого вещества по водороду равна 46. Определить его молекулярную массу и формулу.

* См. также решение задач в § 173.

Решение. Определяем молекулярную массу вещества:

$$M = 2D_{\text{H}} = 2 \cdot 46 = 92.$$

Формулу вещества примем N_xO_y . Чтобы найти соотношение между x и y , надо разделить весовые количества (в данном примере процентное содержание) азота и кислорода на соответствующие атомные массы:

$$x:y = \frac{30,43}{14} : \frac{69,57}{16} = 2,17:4,34$$

или $x:y = 1:2$. Отсюда и простейшая формула вещества — NO_2 , которой соответствует молекулярная масса 46. Разделив 92 на 46, получим 2. Значит, простейшую формулу NO_2 следует удвоить, т. е. $(NO_2)_2 = N_2O_4$. Это вещество — четырехокись азота.

§ 20. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько заключается в 270 г алюминия: а) грамм-атомов алюминия; б) грамм-эквивалентов алюминия?
2. Найти процентное содержание азота в аммиачной селитре NH_4NO_3 .
3. Руда содержит 90% FeS_2 и 10% $FeAsS$. Сколько серы содержится в 1 т руды?
4. При сжигании 3 г кокса образовалось 9 г двуокиси углерода. Сколько процентов чистого углерода содержится в коксе?
5. Сколько молекул заключается в 448 м³ газа, взятого при нормальных условиях?
6. Вывести простейшую формулу соединения, содержащего 12% углерода, 40% кальция и 48% кислорода.
7. В эвдиометре взорвана смесь 24 мл водорода и 15 мл кислорода. Какой газ и в каком количестве останется после взрыва?
8. Какой объем кислорода при нормальных условиях выделится при разложении 1,22 г бертолетовой соли?
9. В токе водорода нагревали 36,94 г оксида свинца (II). После того как нагревание было прекращено, оставшийся оксид и образовавшийся свинец весили 36,14 г. Сколько граммов воды при этом образовалось?
10. Чему будет равна масса осадка, полученного при действии нитрата серебра на раствор, содержащий 0,1 моль хлорида натрия и 0,2 моля хлорида калия?
11. Сколько негашеной извести можно получить при прокаливании 1 кг известняка, содержащего 80% карбоната кальция?
12. Смешано 7,3 г хлороводорода с 4 г аммиака. Сколько граммов хлорида аммония образуется? Сколько и какого газа останется после реакции?
13. Вычислить эквивалент серы, если известно, что при сгорании 3 г серы получилось 6 г оксида.
14. На сжигание 1 г металла требуется 462 мл кислорода при нормальных условиях. Вычислить эквивалент этого металла.
15. Оксид ртути содержит 92,6% металла. Определить эквивалент и валентность ртути.
16. Сколько литров водорода выделится при растворении в соляной кислоте 18 г металла, эквивалент которого равен 9?

17. Вычислить массу смеси газов 11,2 л водорода и 4 л азота, взятых при нормальных условиях.

18. При нормальных условиях 15 л смеси CO и CO₂ весят 27,18 г. Сколько литров каждого из этих газов в смеси?

19. Определить молекулярную формулу газа, если он имеет состав: C — 80%, H — 20%. Литр этого газа при нормальных условиях весит 1,34 г.

20. При прокаливании 10 кг пирита, содержащего примеси, получено 3500 л двуокиси серы при нормальных условиях. Определить чистоту пирита.

21. Для синтеза соляной кислоты взято 32 кг водорода (водород взят в избытке) и 355 кг хлора. Сколько должно получиться хлороводорода?

22. Вычислить объем, занимаемый 14 г оксида углерода (II) при 7°C и 780 мм рт. ст.

23. Установить формулу сложного вещества, если известно, что при полном сгорании 1,36 г этого вещества образуется 2,56 г двуокиси серы и 0,72 г воды.

24. Сколько миллилитров водорода при нормальных условиях выделится при взаимодействии с кислотой 5 г металла, эквивалент которого равен 20?

25. Сколько требуется 50%-ного раствора азотной кислоты, чтобы при взаимодействии с аммиаком получить 240 кг нитрата аммония? Производственные потери составляют 5%.

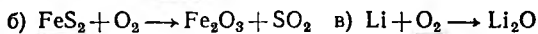
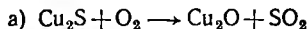
26. Подобрать коэффициенты в следующих уравнениях, исходя из предположения, что в каждой реакции участвует 1 г-атом металла: а) $\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow \text{LiF}$; б) $\text{K} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl}$; в) $\text{Rb} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RbBr}$.

27. Написать формулы следующих соединений: а) хлорида элемента № 30; б) оксида элемента № 54; в) гидрида элемента № 3.

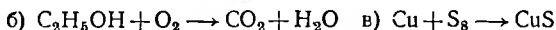
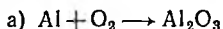
28. Какая из приведенных формул не соответствует реальному веществу, существующему в обычных условиях: а) H₂S (г); б) MgCl₂ (тв); в) Ag; г) KNe (тв); д) Al₂O₃ (тв)?

29. Какими должны быть формулы бромидов для элементов третьего периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева?

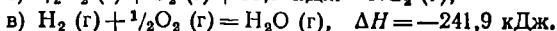
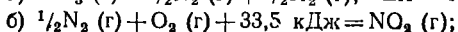
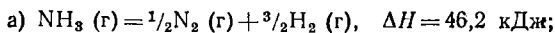
30. Подобрать коэффициенты в каждой из реакций, исходя из предположения, что в реакции участвует 1 моль вещества, формула которого подчеркнута:



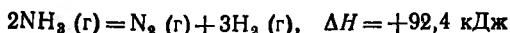
31. Расставить коэффициенты в уравнениях реакций:



32. Какие из следующих реакций являются эндотермическими:

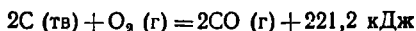


33. Уравнение реакции



переписать для 1 моля NH_3 и включить в него тепловой эффект реакции.

34. Уравнение реакции



переписать в расчете на 1 г-атом углерода, используя форму записи с отдельным указанием величины ΔH .

35. Водород, необходимый для наполнения метеорологических зондов, часто получают при взаимодействии гидрида кальция CaH_2 с водой. Сколько граммов CaH_2 необходимо взять для наполнения водородом зонда емкостью 250 л при нормальных условиях?

36. При разложении бертолетовой соли получено 758 мл кислорода, измеренного при 27°C и давлении 740 мм рт. ст. Сколько бертолетовой соли разложилось?

37. Вывести формулу газообразного вещества, состоящего из углерода и водорода, если известно, что их массы относятся как 4 : 1. Плотность вещества по водороду равна 15.

38. 14 г лития (атомная масса равна 7 у. е.) вытесняют из воды 1 моль водорода. Определить валентность лития в образующемся соединении.

39. При обработке 8 г смеси магния и оксида магния соляной кислотой выделяется 5,6 л водорода при нормальных условиях. Каков процент магния в исходной смеси?

40. В 8 л бензина содержится 50 молей октана C_8H_{18} . Сколько двуокиси углерода выбрасывается в атмосферу при сгорании 20 л бензина?

Глава II

СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

До конца XIX в. атомы считались неделимыми. Затем по мере накопления опытных данных пришлось отказаться от такого взгляда и признать, что атомы имеют сложное строение. Новый взгляд подтверждался периодическим законом Д. И. Менделеева. Еще в 1871 г. Д. И. Менделеев писал: «Легко предположить, что ныне пока нет еще возможности доказать... что атомы простых тел суть сложные вещества, образованные сложением некоторых еще меньших частей... Выставленная мною периодическая зависимость, по-видимому, подтверждает такое предчувствие».

На основе периодического закона Д. И. Менделеева и экспериментальных доказательств сложности атомов быстро развилось учение о строении атомов и молекул.

§ 21. Экспериментальные доказательства сложности атомов

Правильные представления о строении атомов сложились при изучении явлений: 1) электролиза, 2) прохождения электрического тока в газах и 3) радиоактивности.

Из курса физики известно, что если через раствор электролита пропустить 96 487 Кл (кулонов) электричества (округленно 96 500 Кл), то на электродах выделяется по одному грамм-атому одновалентного элемента. Так, в случае электролиза соляной кислоты на катоде выделится 1 г-атом водорода, на аноде — 1 г-атом хлора. Грамм-атом элемента содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Отсюда можно вычислить заряд одновалентного иона:

$$\frac{96\,500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \quad \text{или} \quad 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ эл.ст.ед.}$$

Заряд одновалентного иона равен заряду электрона, т. е. $4,8 \times 10^{-10}$ единиц заряда по системе СГСЕ. Это элементарный отрицательный заряд. В химии он принят за единицу.

Как следует из явления электролиза, электроны входят в состав атомов. Если атомы или молекулы теряют электроны, то образуются положительно заряженные ионы. Если же атомы или молекулы присоединяют электроны, то образуются отрицательно заряженные ионы. Заряды ионов кратны элементарному электрическому заряду (дробные числа отсутствуют).

Изучение прохождения электрического тока через разреженные газы показало, что возникающие при этом катодные лучи состоят из потока электронов, исходящих от катода. По отклонению катодных лучей в магнитном поле определили отношение заряда электрона к массе, а затем и массу электрона. Она оказалась равной $9,1 \cdot 10^{-28}$ г, что составляет $\frac{1}{1,837}$ массы самого легкого атома — водорода.

Свободные электроны или поток их можно получить многими другими способами, например при накаливании металлической проволоки, при падении света на щелочные металлы. Электроны входят в состав атомов, следовательно, атомы являются сложными образованиями.

Особенно большое значение имело открытие явления *радиоактивности*. Оно окончательно укрепило мнение, что атомы состоят из более мелких материальных частиц.

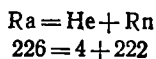
Явление радиоактивности было обнаружено в 1896 г. французским ученым А. Беккерелем. Оно состоит в том, что уран и его соединения самопроизвольно испускают невидимые лучи, которые вызывают почернение в темноте фотографической пластинки, а также ионизируют воздух и делают его проводником электричества.

Исследуя радиоактивность урана, его солей и минералов, М. Склодовская-Кюри и П. Кюри открыли два новых радиоактивных элемента — полоний (назван в честь Польши — родины М. Кюри) и радий. Оказалось, что радиоактивность полония и радия во много раз сильнее, чем урана. Радиоактивные свойства обнаруживают элементы 43-й, 61-й, а также все элементы после 83-го. Эти элементы называют радиоактивными (см. стр. 49).

Различают три основных вида радиоактивных лучей, резко отличающихся друг от друга по своей природе, — α -, β - и γ -лучи. Их легко обнаружить, если поместить препарат радиоактивного элемента в свинцовой коробочке между двумя металлическими пластинками, из которых одна заряжена отрицательным электричеством, другая — положительным. В этом случае α -лучи отклоняются к отрицательно заряженной пластинке, β -лучи — к положительно заряженной пластинке, а γ -лучи вовсе не отклоняются и идут вертикально вверх (рис. 2).

Альфа-лучи (α) представляют собой поток положительно заряженных частиц. Заряд такой частицы равен $+2$, а масса в 4 раза больше массы атома водорода. Значит, α -лучи — это поток двухзарядных положительных ионов гелия He^{2+} . Эти частицы выбрасываются из атома с очень большими скоростями (около 20 000 км/с). В воздухе они присоединяют по 2 электрона и превращаются в атомы гелия.

Радий при потере α -частицы превращается в элемент радон:



Радон подвергается дальнейшему радиоактивному распаду. Конечным продуктом распада является устойчивый элемент свинец с атомной массой 206. Сам радий образуется в результате радиоактивного распада урана, а полоний — в результате распада радия.

Бета-лучи (β) представляют собой поток электронов, движущихся с очень большими скоростями: от 100 000 до 300 000 км/с.

Наконец, *гамма-лучи* (γ) представляют собой электромагнитное излучение очень коротких длин волн (10^{-1} — 10^{-3} Å). Они обладают ничтожной массой и не несут электрического заряда. Очень велика их проникающая способность: γ -лучи проходят через железную пластинку толщиной до 30 см.

Радиоактивный распад происходит непрерывно, самопроизвольно и сопровождается выделением большого количества энергии. На количество выделяемой энергии, а также на характер и интенсивность излучения не оказывает влияния внешнее воздействие — нагревание, охлаждение, давление и другие факторы. Частично эта энергия передается α - и β -частицам, сообщая им огромную скорость. Поэтому эти частицы могут проникать в вещество, встречающееся на их пути.

Скорость радиоактивного распада характеризуется *периодом полураспада* (обозначается $T_{1/2}$). Период полураспада — это время, в течение которого количество радиоактивного вещества уменьшается в 2 раза. За это же время в 2 раза уменьшается интенсивность (активность) излучения, пропорциональная числу радиоактивных атомов. Величина периода полураспада в зависимости от элемента меняется от

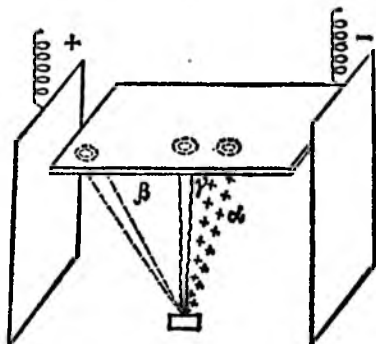


Рис. 2. Разложение радиоактивного излучения в электрическом поле

долей секунд до тысяч лет. Так, для ^{214}Po $T_{1/2} = 10^{-6}$ с, для ^{222}Rn $T_{1/2} = 3,82$ дня, для ^{226}Ra $T_{1/2} = 1617$ лет, для ^{238}U $T_{1/2} = 4,5$ млрд. лет. Очевидно, чем меньше период полураспада, тем менее устойчиво ядро, тем интенсивнее протекает распад.

Явление радиоактивности доказало возможность превращения одних элементов в другие.

§ 22. Ядерная модель строения атомов

Для изучения строения атомов использована большая проникающая способность α -частиц.

Английский ученый Э. Резерфорд наблюдал прохождение α -частиц через тонкие пластинки металлов толщиной приблизительно 10 000 атомов. α -Частицы вызывают вспышку при ударе об экран, покрытый слоем ZnS , что делает возможным подсчет числа частиц. Оказалось, что

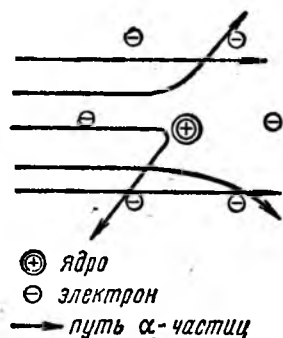


Рис. 3. Рассеяние α -частиц, приближающихся к атомному ядру

небольшая часть α -частиц, проходя через металлическую пластинку, отклоняется от своего пути на различные углы, а отдельные частицы резко меняют направление полета. Это явление известно под названием *рассеяния α -частиц* (рис. 3).

Резерфорд для объяснения рассеяния α -частиц предложил в 1911 г. ядерную модель строения атома. Согласно этой модели, атом состоит из массивного положительно заряженного ядра, очень малого по размерам. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра на значительном расстоянии от него вращаются электроны, образующие электронную оболочку атома.

Размер всего атома около 10^{-8} см, ядра — порядка 10^{-13} см, т. е. по размеру ядро примерно в 100 000 раз меньше самого атома. Поэтому большинство α -частиц пролетает через атомы металлической пластинки на больших расстояниях от их ядер и не отклоняется от своего пути. Однако часть α -частиц проходит близко около ядра, в результате возникают кулоновские силы отталкивания и частицы отклоняются. Те частицы, которые приближаются на достаточно малые расстояния к ядру, отклоняются еще более резко под действием тех же сил. Вследствие ажурности строения атома число таких частиц очень мало (см. рис. 3).

Ядерная модель атома сохранилась и в современных представлениях.

Поскольку атом в целом нейтрален, то суммарный заряд электронов должен быть равен заряду ядра. Дальнейшие исследования показали, что положительный заряд ядра атома равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Таким образом, число положительных зарядов ядра каждого атома, а также число вращающихся вокруг ядра электронов равны порядковому номеру элемента.

Наиболее проста схема строения атома водорода (порядковый номер равен 1). Его ядро имеет один элементарный положительный заряд, и вокруг ядра вращается один электрон.

Ядро атома водорода — элементарная частица, которую называют протоном.

Порядковый номер атома железа равен 26. Значит положительный заряд ядра равен +26, вокруг ядра вращаются 26 электронов. У 105-го элемента с положительным зарядом ядра, равным +105, вокруг ядра вращается 105 электронов. Аналогично можно представить строение атомов и других элементов.

§ 23. Состав атомных ядер. Изотопы

Элементарные частицы характеризуются определенной массой и зарядом. Масса электрона равна 0,000549 у. е., заряд —1. Масса протона 1,007276 у. е., заряд +1. В 1932 г. была открыта новая элементарная частица — нейтрон. Масса нейтрона 1,008665 у. е., заряд отсутствует — частица электрически нейтральна.

После открытия нейтрона советские ученые Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон создали теорию строения ядра из протонов и нейтронов. Согласно этой теории, ядро атома состоит из Z протонов и $(A - Z)$ нейтронов, где Z — порядковый номер элемента, A — массовое число. Отсюда следует, что сумма числа протонов Z и нейтронов N равна массовому числу A , т. е.

$$Z + N = A.$$

Теория Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапона впоследствии получила опытное подтверждение: проф. А. П. Жданов обнаружил, что под действием космических лучей ядра атомов расщепляются на элементарные частицы. При этом число выделяющихся протонов оказалось равным порядковому номеру.

Силы, удерживающие протоны и нейтроны в ядре, называются ядерными. Это чрезвычайно большие силы, действующие на очень коротких расстояниях (порядка 10^{-13} см). Природу этих сил изучает ядерная физика.

В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Так, например, у атома хлора на долю электронов приходится

$$0,000549 \cdot 17 = 0,009 \text{ у. е.},$$

чем можно практически пренебречь.

Исследования показали, что в природе атомы одного и того же элемента могут иметь различные массовые числа. Так, известны атомы хлора с массовыми числами 35 и 37. Ядра этих атомов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Разновидности атомов, имеющие одинаковый заряд ядра, но различные массовые числа, называются изотопами.

Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: *массовым числом* (проставляется вверху слева от химического знака) и *порядковым номером* элемента (проставляется внизу слева от химического знака). Массовое число определяет общее число протонов и нейтронов, а порядковый номер — число протонов в ядре атома.

Изотопы известны почти для всех химических элементов. Например, кислород имеет изотопы с массовыми числами 16, 17, 18, т. е. ${}^8_8\text{O}$, ${}^8_9\text{O}$, ${}^8_{10}\text{O}$. Изотопы аргона: ${}^{18}_{18}\text{Ar}$, ${}^{38}_{18}\text{Ar}$, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$. Изотопы калия: ${}^{39}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{41}_{19}\text{K}$.

Атомная масса элемента есть средняя величина из массовых чисел всех его изотопов, взятых в процентном отношении, соответствующем их распространенности в природе. Так, например, природный хлор состоит из 75,4% изотопа с массовым числом 35 и из 24,6% изотопа с массовым числом 37. Средняя атомная масса хлора 35,453 у. е. Средняя атомная масса природного лития, содержащего 92,7% ${}^3_3\text{Li}$ и 7,3% ${}^6_3\text{Li}$, равна 6,93 у. е. и т. д.

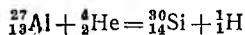
Атомные массы элементов в периодической системе — это средние массовые числа природных смесей изотопов. Очевидно, поэтому атомная масса не может быть главной характеристикой атома, а значит и элемента. Такой характеристикой служит *положительный заряд ядра атома*. С помощью последнего дано более точное определение элемента (см. § 5).

Еще нагляднее подтверждается эта мысль существованием *изобар*. *Изобары — это атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные величины зарядов ядер*. Это, например, атомы изотопов аргона ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ и калия ${}^{40}_{19}\text{K}$, цинка ${}^{70}_{30}\text{Zn}$ и германия ${}^{70}_{32}\text{Ge}$. Значит, атомная масса элемента не может определять его положение в периодической системе.

Изотопы водорода имеют собственные названия: ${}^1_1\text{H}$ — протий, ${}^2_1\text{H}$ — дейтерий (обозначаются знаком D), ${}^3_1\text{H}$ — тритий (обозначается знаком T). Ядро протия состоит из одного протона, ядро дейтерия — из одного протона и одного нейтрона, ядро трития — из одного протона и двух нейтронов.

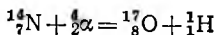
В состав воды наряду с протием (обычным водородом) входит и дейтерий (тяжелый водород), их соотношение 500 : 1. Тритий в природе не обнаружен, получается с помощью ядерных реакций. Это радиоактивный изотоп с периодом полураспада 12,5 лет.

Ядерные реакции — это превращения атомных ядер в результате их взаимодействия с элементарными частицами или друг с другом. При написании уравнений таких реакций соблюдают законы сохранения массы и заряда. Это означает, что сумма масс и сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме масс и зарядов в правой части уравнения. Например,



Это уравнение показывает, что при взаимодействии атома алюминия с α -частицей образуется атом кремния и протон.

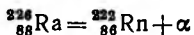
Впервые искусственно ядерная реакция была осуществлена Резерфордом в 1919 г. путем бомбардировки ядер атомов азота α -частицами:



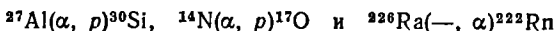
В этом случае произошло превращение азота в кислород с выделением протона.

После создания циклотрона (1930 г.) открыто и исследовано большое количество всевозможных ядерных реакций.

Ядерную реакцию, приведенную на стр. 45, следует записать так:



Более употребительна краткая запись ядерных реакций. Вначале записывают химический знак исходного ядра, затем (в скобках) кратко обозначают частицу, вызвавшую реакцию, и частицу, образовавшуюся в результате реакции, после чего ставят химический знак конечного ядра. При этом у символов исходного и конечного ядер обычно проставляются только массовые числа, так как заряды ядер легко определить по периодической системе Д. И. Менделеева. Сокращенная запись предыдущих ядерных реакций следующая:



Здесь α — обозначение α -частицы (${}^4_2\text{He}$), p — протона (${}^1_1\text{H}$). Черточка означает отсутствие действующей частицы в случае самопроизвольного радиоактивного распада.

С помощью ядерных реакций получают изотопы, обладающие радиоактивностью (радиоактивные изотопы). Все они неустойчивы и в результате радиоактивного распада превращаются в изотопы других элементов.

Радиоактивные изотопы получены для всех химических элементов. Их известно около 1500. Элементы, состоящие только из радиоактивных изотопов, называются радиоактивными (см. стр. 44).

Стабильных (нерадиоактивных) изотопов известно около 280. Они образуют большинство химических элементов периодической системы. Однако у некоторых элементов наряду со стабильными имеются и долгоживущие радиоактивные изотопы. Это ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{87}_{37}\text{Rb}$, ${}^{115}_{49}\text{In}$ и др.

По химическим свойствам радиоактивные изотопы почти не отличаются от стабильных. Поэтому они служат в качестве «меченых» атомов, позволяющих по измерению их радиоактивности следить за поведением всех атомов данного элемента и за их передвижением.

Радиоактивные изотопы нашли широкое применение в научных исследованиях, в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, биологии и химии. В настоящее время их производят в больших количествах.

§ 24. Строение электронных оболочек атомов

При химических реакциях ядро атома не претерпевает изменений. Изменению подвергаются электронные оболочки атомов, строением которых объясняются многие свойства химических элементов. Поэтому структуре электронных оболочек атомов всегда уделяется большое внимание при изучении химии.

Сначала об особых свойствах электрона. До сих пор электроны рассматривались как частицы, движущиеся по плоским орбитам вокруг ядра. В действительности это не так. В основе современного понимания микромира лежит представление о том, что электроны одновременно

обладают и свойствами частицы, и свойствами волны. С одной стороны, электроны как частицы производят давление, с другой стороны, движущийся поток электронов обнаруживает волновые явления — например дифракцию электронов.

Движение и взаимодействие микрочастиц изучает раздел физики — *квантовая механика*. Она рассматривает вероятность нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон может находиться в любой части пространства, окружающего ядро, и различные положения его рассматриваются как *электронное облако* с определенной плотностью отрицательного заряда. Иными словами, электрон как бы «размазан» вокруг ядра в виде электронного облака.

Электронное облако — это квантово-механическая модель электрона в атоме.

Плотность электронного облака неравномерна. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части атомного пространства. На рис. 4 дана схема строения атома водорода с точки зрения квантовой механики. Электрон атома водорода образует электронное облако формы шара. Как видно из рисунка, вблизи ядра электронная плотность

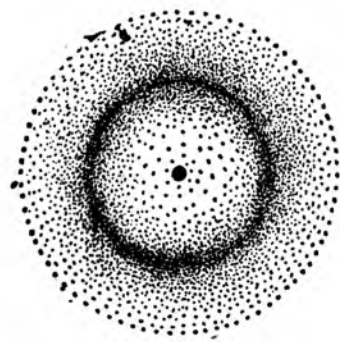


Рис. 4. Электронное облако водорода с неравномерной плотностью

практически равна нулю, т. е. электрон здесь почти не бывает. По мере удаления от ядра электронная плотность возрастает и достигает максимального значения на расстоянии $0,53 \text{ \AA}$, а затем постепенно падает. Значит, на расстоянии $0,53 \text{ \AA}$ от ядра наиболее вероятно нахождение движущегося электрона (на рисунке более затемненные места). Чем прочнее связан электрон с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное облако.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется также *орбиталью* *. В нем заключено $\sim 90\%$ электронного облака.

Электроны в атомах располагаются слоями (электронные слои), находящимися на определенном расстоянии от ядра и друг от друга. Электронные слои иначе называются электронными оболочками или *энергетическими уровнями*.

Электронные оболочки (уровни) нумеруют, начиная от ядра — 1, 2, 3, 4, ..., n . Иногда их обозначают буквами K, L, M, N, O, P, Q .

Целое число n , обозначающее номер уровня, называется *главным квантовым числом*. Оно характеризует запас энергии электронов, занимающих данный энергетический уровень.

Наименьшей энергией обладают электроны первого энергетического уровня, наиболее близкого к ядру. По сравнению с электронами пер-

* Термин принят в 1962 г. взамен термина «орбита».

вого уровня электроны последующих уровней будут характеризоваться большим запасом энергии. Очевидно, электроны внешнего уровня, как обладающие наибольшим запасом энергии, менее прочно связаны с ядром, и поэтому могут отрываться от одних атомов и присоединяться к другим. Присоединенные электроны входят в состав электронов внешнего уровня. В первом случае образуются положительные ионы, во втором — отрицательные.

Число энергетических уровней, или электронных оболочек, в атоме равно номеру периода, в котором находится элемент; у атомов элементов I периода — один уровень, у элементов II периода — два, у элементов III периода — три и т. д.

Наибольшее число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня, т. е. $N=2n^2$, где N — число электронов, n — номер уровня (считая от ядра), или главное квантовое число.

В соответствии с этим на первом ближайшем к ядру энергетическом уровне может находиться не более 2 электронов, на втором — не более 8, на третьем — не более 18, на четвертом — не более 32. Свыше 32 электронов на уровне не бывает.

Теперь рассмотрим строение отдельно взятой электронной оболочки. Начиная со значения главного квантового числа $n=2$, энергетические уровни (оболочки) подразделяются на подуровни (подоболочки), отличающиеся друг от друга энергией связи с ядром. Число подуровней равно значению главного квантового числа, но не превы-

ТАБЛИЦА 2

Главное квантовое число, типы и число орбиталей и максимальное число электронов на подуровнях и уровнях

Энергетический уровень n	Число подуровней, равное n	Орбитал	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне, равное n^2	на подуровне	на уровне
$K (n=1)$	1	1s	1	1	2	2
$L (n=2)$	2	2s 2p	1 3	} 4	2 6	} 8
$M (n=3)$	3	3s 3p 3d	1 3 5	} 9	2 6 10	} 18
$N (n=4)$	4	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	} 16	2 6 10 14	} 32

шает четырех: 1-й уровень имеет один подуровень, 2-й — два, 3-й — три, 4-й — четыре подуровня. Подуровни в свою очередь составлены из орбиталей. Принято подуровни обозначать латинскими буквами: s — первый, ближайший к ядру подуровень каждого энергетического уровня, он состоит из одной s -орбитали; p — второй подуровень, состоит из трех p -орбиталей; d — третий подуровень, составлен из пяти d -орбиталей; f — четвертый подуровень, содержит семь f -орбиталей. Таким образом, для каждого значения n имеется n^2 орбиталей.

На каждой орбитали может находиться не более двух электронов — принцип Паули. Этот принцип поясняет формулу $N=2n^2$. В самом деле, если, например, на третьем уровне ($n=3$) содержится $3^2=9$ орбиталей, а на каждой орбитали по 2 электрона, то максимальное число электронов составит $2 \cdot 3^2=18$.

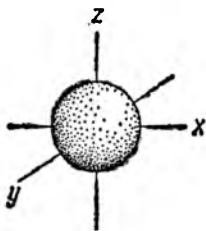


Рис. 5. Форма s -электронной орбитали

Если на орбитали находится один электрон, то он называется неспаренным, если два, то это спаренные электроны.

В табл. 2 для первых четырех оболочек показана связь главного квантового числа n с числом подуровней, типом и числом орбиталей и максимальным числом электронов на подуровне и уровне.

Из таблицы следует, что для характеристики электронов в атоме надо знать номер электронной оболочки (уровня) и типы орбиталей, по которым они движутся. Важно знать форму различных орбиталей (облаков), это необходимо при изучении структуры молекул.

В соответствии с теоретическими данными s -орбиталь обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара. Примером может служить орбиталь атома водорода, $n=1$ (рис. 5). Такую орбиталь называют $1s$ -орбиталью. Электрон, который движется по $1s$ -орбитали, называется $1s$ -электроном.

На втором уровне ($n=2$) имеется 4 орбитали, причем одна из них имеет сферическую симметрию. Она называется $2s$ -орбиталью. Очевидно, $2s$ -электрон обладает более высокой энергией, а потому будет находиться на большем расстоянии от ядра, чем $1s$ -электрон. Вообще, для каждого значения n существует одна сферически симметричная орбиталь.

p -Орбиталь имеет форму гантели или объемной восьмерки (рис. 6). Электронные облака всех трех p -орбиталей взаимно перпендикулярны, они направлены вдоль осей пространственных координат, поэтому их часто обозначают как p_x -, p_y - и p_z -орбитали. Такое обозначение указывает на пространственную направленность p -орбиталей. Если p_x -орбиталь расположена в направлении оси x , то, очевидно, p_x -электрон с наибольшей вероятностью находится вблизи оси x . То же можно сказать и об орбиталях p_y и p_z .

Следует отметить, что каждый уровень энергии, начиная с $n=2$, имеет три p -орбитали. С увеличением n электроны занимают p -орбитали, расположенные на больших расстояниях от ядра, но направление по осям x , y , z всегда сохраняется. Еще более сложные формы, чем p -

орбитали, имеют *d*-орбитали (их пять) и *f*-орбитали (их семь). Здесь они не рассматриваются.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням изображают в виде *электронных формул*. Покажем, как они составляются.

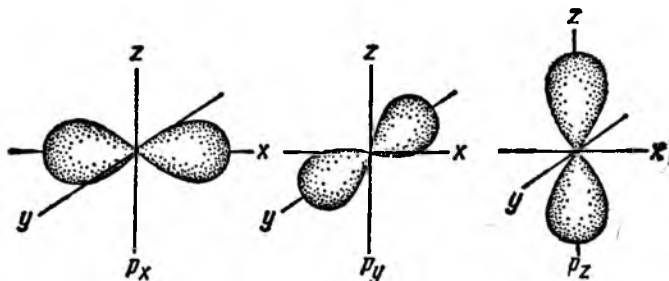
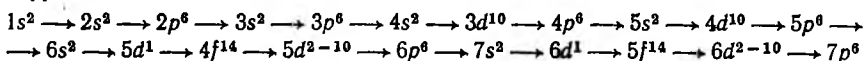


Рис. 6. Форма и ориентация *p*-электронных орбиталей

Каждый электрон в атоме стремится занять свободную орбиталь с наиболее низкой энергией, отвечающей наибольшей связи электрона с ядром, — *принцип наименьшей энергии*. При переходе от одного элемента к другому электроны заполняют орбитали и уровни в порядке возрастания их энергий: уровни должны заполняться от первого к седьмому, а подуровни в последовательности *s-p-d-f*. Последовательность возрастания энергии определена опытным путем. Она называется *шкалой энергии*. В соответствии с ней происходит заполнение энергетических уровней и подуровней:



Орбиталь с минимальной энергией — это *1s*-орбиталь. У атома водорода она занята единственным электроном атома. Поэтому электронная формула или электронная конфигурация атома водорода имеет вид *: $1s^1$.

Поскольку на одной орбитали могут находиться два электрона, то оба электрона атома гелия размещаются на *1s*-орбитали. Следовательно, электронная формула гелия $1s^2$. Электронная оболочка He очень устойчива, это инертный газ.

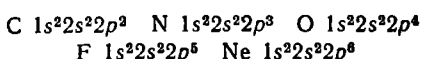
У элементов II периода заполняется *L*-оболочка ($n=2$), причем сначала орбиталь *s*-подуровня, а затем три орбитали *p*-подуровня. Так, третий электрон в атоме Li занимает *2s*-орбиталь. Электронная формула Li: $1s^2 2s^1$. Последний электрон $2s^1$ намного слабее связан с ядром атома, чем *1s*-электроны, поэтому атом лития может легко терять его, образуя ион Li^+ .

В атоме Be четвертый электрон также размещается на *2s*-орбитали: $1s^2 2s^2$. Легче других электронов у Be отрываются два *2s*-электрона с образованием иона Be^{2+} .

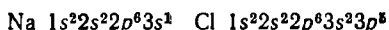
Поскольку *2s*-орбиталь заполнена, то пятый электрон у атома B занимает *2p*-орбиталь. Электронная формула атома бора: $1s^2 2s^2 2p^1$.

* Напомним, что число впереди — номер уровня, буквой выражается подуровень (тип орбитали), индекс справа вверху — число электронов на подуровне.

Далее у атомов С, N, O, F идет заполнение $2p$ -орбиталей, которое заканчивается у атома Ne. Запишем их электронные формулы:

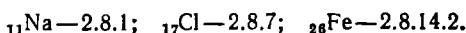


Начиная с элементов III периода, у атомов идет заполнение третьего уровня (оболочки M), состоящего из $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -подуровней. Например:



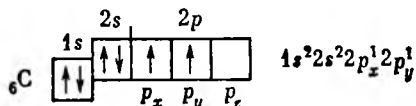
Читаются электронные формулы справа налево. Предыдущую формулу атома хлора Cl следует прочесть так: пять пэ и два эс-электрона в третьем уровне, шесть пэ и два эс-электрона во втором уровне и два эс-электрона в первом уровне.

Иногда в формулах, изображающих распределение электронов в атомах, указывают только число электронов на каждом энергетическом уровне (оболочке). Тогда их записывают так:



Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью *энергетических*, или *квантовых*, ячеек — это так называемые графические электронные формулы. Каждая такая ячейка обозначается клеткой: клетка — орбиталь, стрелка — электрон, направление стрелки — направление спина *, свободная клетка — свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении. По принципу Паули, в ячейке может быть один или два электрона (если два электрона, то они спарены).

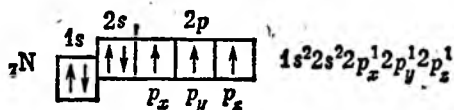
В качестве примера напомним схему распределения электронов по квантовым ячейкам в атоме углерода:



Орбитали подуровня заполняются так: сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами. Поскольку в $2p$ -подуровне три орбитали с одинаковой энергией, то каждый из двух $2p$ -электронов занял по одной орбитали (например, p_x и p_y). Одна орбиталь осталась свободной (p_z). У атома углерода два неспаренных электрона. Справа от схемы в электронной формуле дана более подробная запись с указанием расположения электронов на p_x -, p_y - и p_z -орбиталях. И такую запись также иногда применяют.

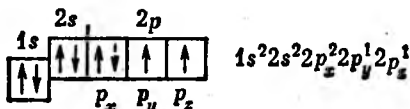
* Спин (в переводе с английского «веретено») характеризует вращение электрона вокруг собственной оси — по часовой и против часовой стрелки, что условно изображается стрелкой] вверх ↑ и вниз ↓. Спаренными называются электроны с противоположными спинами. Неспаренный электрон изображается ↑ или ↓, спаренные — противоположно направленными стрелками ↑↓ или ↓↑.

В атоме азота все три $2p$ -орбитали (p_x, p_y, p_z) заняты одиночными электронами:



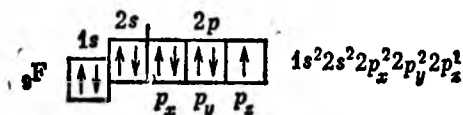
Следовательно, у него три неспаренных электрона. Это отражено и в подробной электронной формуле (справа от схемы).

Начиная с атома кислорода, $2p$ -орбитали заполняются по второму электрону с противоположным спином:

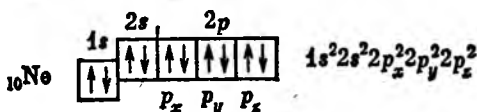


У атома кислорода два неспаренных электрона.

У атома фтора — один неспаренный электрон:



Таким образом, распределяя электроны по квантовым ячейкам, можно выявлять число неспаренных электронов в атоме. У атома Ne завершается заполнение второго уровня:



Восемь внешних электронов ($s^2 p^6$) образуют очень устойчивую структуру из четырех двухэлектронных облаков. Все электроны у атома неона спарены. Неон — инертный газ.

Порядок заполнения электронами уровней и подуровней дает теоретическое обоснование периодической системы элементов Д. И. Менделеева (см. § 36).

§ 25. Свойства атомов

Такие свойства атомов, как их размер, энергия ионизации, средство к электрону, электроотрицательность, связаны с электронной конфигурацией атома.

Размер атома не является неизменным. Он может изменяться в зависимости от соединения, в которое входит атом. С помощью рент-

геновских лучей определяют расстояние между соседними атомами элемента и рассчитывают атомный радиус.

Чем больше атомный радиус, тем слабее удерживаются внешние электроны. И наоборот, с уменьшением атомного радиуса электроны притягиваются к ядру сильнее.

В периоде атомный радиус в общем уменьшается слева направо. Это объясняется ростом силы притяжения электронов с ростом заряда ядра. В подгруппах сверху вниз атомный радиус возрастает. В этом случае в результате прибавления дополнительной оболочки увеличивается объем атома, а значит, и его радиус.

Энергия ионизации — это энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома; при этом образуется соответствующий катион. Она обычно выражается в электрон-вольтах.

Энергия ионизации для элементов одного периода возрастает слева направо, так как возрастает заряд ядра. В подгруппе она уменьшается сверху вниз из-за увеличения расстояния электрона от ядра.

Энергия ионизации связана с химическими свойствами элементов. Так, щелочные металлы, имеющие небольшие энергии ионизации, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Химическая инертность благородных газов связана с их высокими значениями энергии ионизации.

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. При этом образуется соответствующий анион. Энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона, называется *сродством к электрону*. Обычно сродство к электрону, как и энергия ионизации, выражается в электрон-вольтах. Величины сродства к электрону известны не для всех элементов, их измерять весьма трудно. Наибольшие значения этих величин имеют галогены, у которых на внешнем уровне находится по 7 электронов. Это говорит об усилении неметаллических свойств элементов по мере приближения к концу периода.

Современное определение электроотрицательности (сокращенно ЭО) дал американский ученый Л. Полинг в 1932 г. Он же предложил и первую шкалу электроотрицательности.

Согласно Полингу, *«электроотрицательность есть способность атома в молекуле притягивать к себе электроны»*. Очевидно, у инертных элементов электроотрицательность отсутствует, так как внешний уровень в их атомах завершен и устойчив.

Для количественной характеристики предложено считать мерой электроотрицательности энергию, равную арифметической сумме энергии ионизации атома (I) и сродства к электрону (E), т. е.

$$X = I + E,$$

где X — электроотрицательность атома, а значит, и элемента.

В качестве примера определим X для фтора и лития. Из справочных таблиц найдем, что $I_F = 17,42$ эВ, $E_F = 3,62$ эВ, $I_{Li} = 5,39$ эВ, $E_{Li} = 0,22$ эВ (вычислено косвенным путем). Тогда

$$X_F = 17,42 + 3,62 = 21,04 \text{ эВ}; \quad X_{Li} = 5,39 + 0,22 = 5,61 \text{ эВ}.$$

Фтор имеет наибольшее значение $I+E$, поэтому он является более электроотрицательным элементом. Наименьшее значение электроотрицательности имеют атомы щелочных металлов (см. табл. 3).

Обычно ЭО лития принимают за единицу и сравнивают с ней ЭО других элементов. Тогда получают простые и удобные для сравнения величины *относительной электроотрицательности элементов* (будем ее обозначать через x):

$$x_{Li} = 1; \quad x_F = \frac{21,04}{5,61} \approx 4 \text{ и т. д.}$$

В настоящее время широкое распространение получила приводимая на стр. 58 таблица величин относительной электроотрицательности элементов, при составлении которой использованы последние данные об электронном строении атомов и их радиусах *. Эти величины связаны со свойством атомов (атомных остовов) смещать в свою сторону электронные пары, посредством которых осуществляется химическая связь. В приведенной таблице в относительных единицах даны электроотрицательности различных элементов; причем сама шкала построена аналогично периодической системе Д. И. Менделеева.

Таблица относительных электроотрицательностей (ОЭО) охватывает величины от 0,86 для франция до 4,10 для фтора. Сопоставляя их, легко заметить, что величины ОЭО элементов подчиняются периодическому закону: в периоде они растут с увеличением номера элемента, в подгруппе, наоборот, уменьшаются.

Эти величины служат мерой неметаллическости элементов: чем больше x , тем сильнее элемент проявляет неметаллические свойства.

Из табл. 3 также видно, что неметаллы характеризуются большой ОЭО, а металлы — небольшой. Очевидно, при химическом взаимодействии элементов электроны смещаются от атома с меньшей к атому с большей ОЭО.

Важное свойство атомов — способность к образованию молекул. Образование молекул приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное. Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи.

У атомов на внешнем энергетическом уровне может быть от одного до восьми электронов. Если на внешнем уровне содержится максимальное число электронов, которое он может вместить, то такой уровень называется *завершенным*. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Такие уровни имеют атомы инертных элементов: у гелия на внешнем уровне два электрона (s^2), у остальных на внешних уровнях по восемь электронов (s^2p^6). Атомы других элементов имеют незавершенные энергетические уровни. В процессе химической реакции они стремятся завершить их. Это достигается присоединением или отдачей электронов, образованием общих электронных пар.

* Значения электроотрицательности, приводимые в учебной литературе, могут несколько отличаться по величине. Это объясняется тем, что они рассчитывались различными методами исходя из определенных допущений и предположений. К тому же важно иметь именно относительные числовые данные, которые бы указывали, какой из двух атомов более электроотрицателен.

Относительная электроотрицательность элементов

H 2,1																He —	
Li 0,97	Be 1,47											B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	Ne —
Na 1,01	Mg 1,23											Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,6	Cl 2,83	Ar —
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74	Kr —
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21	Xe —
Cs 0,86	Ba 0,97	La* 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90	Rn —
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac** 1,00	Ku														
* Лантаноиды				Ce 1,08	Pr 1,07	Nd 1,07	Pm 1,07	Sm 1,07	Eu 1,01	Gd 1,11	Tb 1,10	Dy 1,10	Ho 1,10	Er 1,11	Tm 1,11	Yb 1,06	Lu 1,14
** Актиноиды				Th 1,11	Pa 1,14	U 1,22	Np 1,22	Pu 1,22	Am 1,2	Cm 1,2	Bk 1,2	Cf 1,2	Es 1,2	Fm 1,2	Md 1,2	No 1,2	Lr 1,2

Образование устойчивой электронной конфигурации, как у инертных газов, может осуществляться различными способами. Поэтому различают несколько типов химической связи. Но основными типами являются *ковалентная, ионная и металлическая.*

§ 26. Ковалентная связь

Механизм возникновения ковалентной связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$, $\Delta H = -431$ кДж.

Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным $1s$ -электроном (см. рис. 4). При сближении атомов до определенного расстояния происходит перекрывание их электронных облаков (рис. 7). В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью. Увеличение же плотности отрицательного заряда благоприятствует сильному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

Итак, при возникновении ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков (орбиталей) атомов, сопровождающееся выделением энергии. Если у сблившихся атомов водорода расстояние между ядрами составляет $1,06 \text{ \AA}$, то после перекрывания электронных облаков (образования молекулы H_2) это расстояние составляет $0,74 \text{ \AA}$ (рис. 7). Обычно наибольшее перекрывание электронных облаков осуществляется по прямой, соединяющей ядра двух атомов.

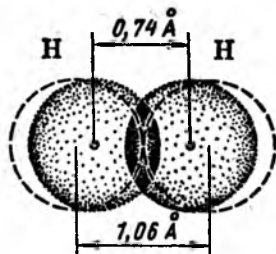
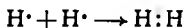


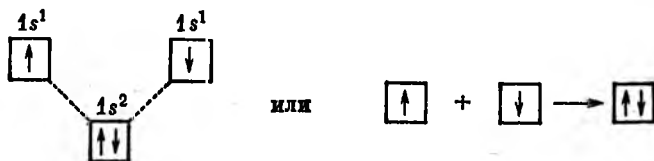
Рис. 7. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

В результате возникновения связи между атомами водорода каждый атом достигает электронной конфигурации инертного элемента гелия.

Изображение химических связей можно производить по-разному: 1) с помощью электронов. Для наглядности обозначают внешние электроны атомов в виде точек, приставленных к химическому знаку. Тогда обобщение электронов можно показать схемой:

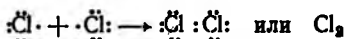


2) с помощью квантовых ячеек, как соединение двух электронов в одной молекулярной квантовой ячейке

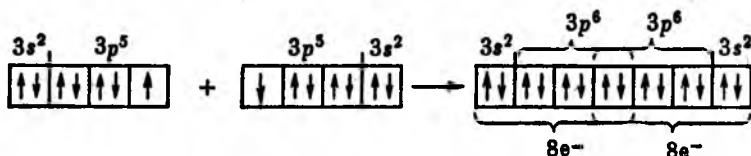


Схема, расположенная слева, подчеркивает, что молекулярный энергетический уровень ниже исходных атомных уровней, а значит, молекулярное состояние вещества более устойчиво, чем атомное.

В молекуле хлора ковалентная связь также осуществляется с помощью двух общих электронов, или электронной пары:



У атома хлора на внешнем уровне находится семь электронов (s^2p^5), из них шесть спарены, а седьмой— p -электрон—неспаренный. При сближении двух атомов хлора неспаренные электроны спариваются. Спаренные электроны уже принадлежат обоим атомам, входят в состав их электронных уровней. С помощью квантовых ячеек это можно изобразить так:



Итак, в молекуле хлора каждый атом хлора имеет завершенный уровень из восьми электронов (s^2p^6), причем два из них (электронная пара) в одинаковой мере принадлежат обоим атомам. Перекрытие электронных облаков при образовании молекулы хлора представлено на рис. 8.

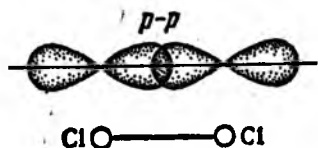


Рис. 8. Перекрытие электронных облаков при образовании молекулы хлора

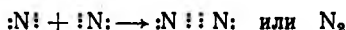
Несколько необычная электронная конфигурация в молекуле кислорода O_2 . Экспериментально найдено, что кислород является парамагнитным веществом (притягивается магнитом), в его молекуле имеется два неспаренных электрона. В таком случае структуру этой молекулы можно изобразить так:



Однозначное решение об изображении электронной структуры молекулы кислорода еще не найдено. Однако ее нельзя изображать как



В молекуле азота атомы имеют три общие электронные пары:



Очевидно, молекула азота более прочная, чем молекулы кислорода или хлора. А это обуславливает значительную инертность азота в химических реакциях.

Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется атомной или ковалентной *. Такая связь образуется при перекрывании одноэлектронных атомных облаков с противоположными спинами. Соединения с ковалентной связью называются *гомополярными* или *атомными*.

В химической литературе часто встречается терминология, смысл которой ясен из следующей схемы:



Как видно из схемы, каждый атом хлора имеет три неподеленные пары и один неспаренный электрон. Образование химической связи происходит за счет неспаренных электронов каждого атома. Неспаренные электроны связываются в общую пару электронов, называемую также поделенной парой.

Если между атомами возникла одна ковалентная связь (одна общая электронная пара), то она называется одинарной, если больше, то кратной: двойной (две общие электронные пары), тройной (три общие электронные пары).

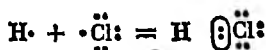
Одинарная связь изображается одной черточкой, двойная — двумя, тройная — тремя. Следует иметь в виду, что черточка изображает общую пару электронов. Черточка между двумя атомами показывает, что у них пара электронов обобщена, в результате чего и образовалась химическая связь.

Различают две разновидности ковалентной связи: неполярную и полярную.

В случае неполярной ковалентной связи электронное облако, образованное общей парой электронов, или электронное облако связи, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. Примером являются двухатомные молекулы, состоящие из атомов одного элемента: H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , F_2 и др. У них электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам. Эти вещества обладают низкими температурами плавления и кипения, в воде не диссоциируют на ионы.

В случае полярной ковалентной связи электронное облако связи смещено в сторону более электроотрицательного атома, т. е. к атому с большей относительной электроотрицательностью. Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений: HCl , H_2O , H_2S , NH_3 и др.

Образование молекулы HCl можно представить схемой



Электронная пара смещена к атому хлора, так как ОЭО атома хлора (2,83) больше, чем у атома водорода (2,1). По физическим свойствам вещества с полярной ковалентной связью занимают промежуточное

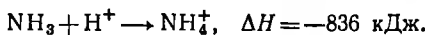
* Слово «ковалентная» дословно означает «объединенная». Приставка *ко-* в этом слове означает «совместное участие».

положение между веществами с ионной и неполярной ковалентной связями.

Поскольку облака общих электронных пар у молекул с неполярной и полярной связями принадлежат ядрам обоих атомов, то обе разновидности часто называют атомной или просто ковалентной связью.

Ковалентная связь образуется не только за счет перекрывания одноэлектронных облаков с противоположными спинами. Возможен и другой механизм образования ковалентной связи — *донорно-акцепторный*. В этом случае химическая связь возникает за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого.

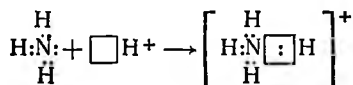
В качестве примера рассмотрим механизм образования иона аммония NH_4^+ :



В молекуле аммиака азот имеет неподеленную пару электронов (двухэлектронное облако):



У иона водорода свободна (не заполнена) $1s$ -орбиталь, что можно обозначить как $\square\text{H}^+$. При сближении двухэлектронное облако азота становится общим как для атома азота, так и для атома водорода, т. е. оно превратилось в молекулярное электронное облако. А значит, возникла четвертая ковалентная связь. Процесс образования иона аммония можно представить схемой:

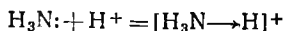


т. е. заряд иона водорода становится общим (он делокализован между всеми атомами), а двухэлектронное облако (неподеленная электронная пара), принадлежавшее азоту, становится общим с водородом. В схемах изображение ячейки \square часто опускается.

Атом, предоставляющий двухэлектронное облако (неподеленную пару), называется *донором*, а атом, предоставляющий свободную орбиталь, называется *акцептором*.

Механизм образования ковалентной связи за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется *донорно-акцепторным*. Образованная таким путем ковалентная связь часто называется донорно-акцепторной или координационной связью. Однако это не особый вид связи, а лишь иной, донорно-акцепторный, механизм образования ковалентной связи.

Итак, в образовавшемся ионе аммония четыре ковалентные связи: три атома водорода присоединены к азоту обычной ковалентной связью, а четвертый — ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму. Тем не менее все четыре связи равноценны. Однако, если желают в формуле выделить связь, образованную по донорно-акцепторному механизму, то ее изображают в виде стрелки, направленной от донора к акцептору. Тогда схему образования иона аммония можно представить так:



атомы водорода, в вершине пирамиды — атом азота. Угол между связями $\angle \text{H—N—H} = 107,3^\circ$.

Итак, атом азота с водородом образует молекулу, имеющую пирамидальную форму. Такой же формы молекулы будут образовывать с водородом аналоги азота — фосфор, мышьяк, сурьма.

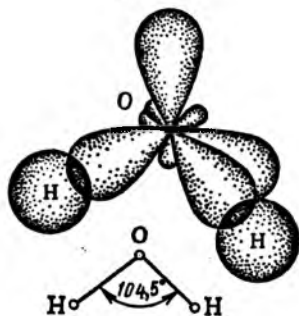


Рис. 10. Угловая форма молекулы H_2O

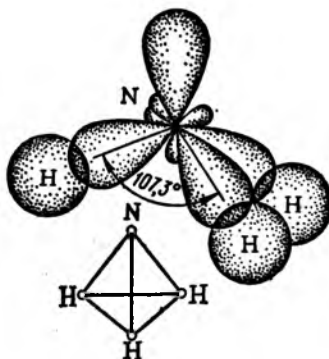
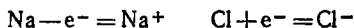


Рис. 11. Пирамидальная форма молекулы NH_3

§ 27. Ионная связь

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере образования соединения хлорида натрия NaCl . Атомы натрия и хлора, из которых образовалось соединение, резко отличаются по электроотрицательности: ОЭО атома Na равна 1,01, атома хлора — 2,83. Электронные формулы этих атомов соответственно: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Как видно из электронных формул, это атомы с незавершенными энергетическими уровнями. Очевидно, для завершения их атому натрия легче отдать 1 электрон, чем присоединить 7, а атому хлора легче присоединить 1 электрон, чем отдать 7.

Как показывает опыт, при химическом взаимодействии атом натрия отдает 1 электрон, а атом хлора принимает его. Схематически это можно записать так:



т. е. электронная оболочка атома Na превратилась в устойчивую оболочку инертного газа $\text{Ne} - 1s^2 2s^2 2p^6$ (это ион Na^+), а оболочка атома Cl — в оболочку инертного газа $\text{Ar} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (это ион Cl^-). Между ионами Na^+ и Cl^- возникают силы электростатического притяжения, в результате образуется соединение NaCl .

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электровалентной или ионной связью. Соединения, которые образовались путем притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.

Ионные соединения образуют элементы, резко отличные по ОЭО, например металлы I и II группы и типичные неметаллы — галогены.

Ионных соединений сравнительно немного. Они имеют высокие температуры плавления и кипения, в расплавленном состоянии обладают электропроводностью, в воде легко диссоциируют на ионы.

Ионные соединения состоят из отдельных молекул только в парообразном состоянии. В этом случае, как указано в примере, один ион Na^+ соединен с одним ионом Cl^- . В твердом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют. Так, например, в хлориде натрия, как это определено рентгеновским исследованием (структурным анализом), каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , а каждый ион Cl^- окружен шестью ионами натрия (рис. 12). Ионы взаимодействуют между собой, они притягивают друг друга (ионная связь). Кристалл в целом представляет собой гигантскую молекулу, состоящую из таких ионов.

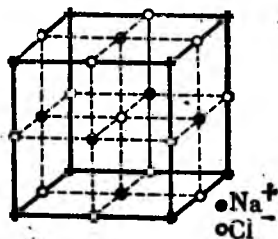
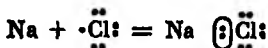


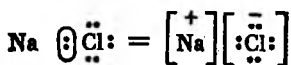
Рис. 12. Ионная кристаллическая решетка NaCl

Имея это в виду, мы тем не менее будем применять термин «молекула» и к ионным соединениям, поскольку он правильно отражает весовой состав вещества (см. также § 52).

Ковалентная связь является более общим типом химической связи. Современная теория связи объясняет возникновение ионной связи из ковалентной *предельным смещением электронной пары*, когда общая электронная пара переходит во владение одного из соединяющихся атомов. Например,



и далее



Вместо термина смещение электронной пары говорят о смещении электронного облака молекулы или электронного облака связи. Смещение электронного облака молекулы называется *поляризацией*. Очевидно, ковалентная связь становится ионной при предельной односторонней поляризации. Это имеет место, если вступают во взаимодействие атомы с противоположными свойствами, т. е. с большой разностью электроотрицательностей*. В приведенном примере односторонняя поляризация производится атомом хлора, проявляющим сильные неметаллические свойства. Молекулярное электронное облако (электронная пара) смещается к атому хлора. Это равносильно переходу электрона от атома натрия к атому хлора.

* Если разность электроотрицательностей двух атомов велика, то химическая связь между ними ионная (например, LiF), если она равна нулю, то неполярная ковалентная (например, Cl_2), в промежуточных случаях полярная ковалентная (например, HCl).

Полярная связь — разновидность ковалентной связи, которая претерпела лишь незначительную одностороннюю поляризацию. (Электронное облако молекулы сместилось к атому с большей электроотрицательностью.) Она является промежуточной между ионной и неполярной ковалентной связями.

Таким образом, нет принципиального различия в механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связей. Они различаются лишь степенью поляризации общих электронных пар. Природа химической связи одина.

Ненаправленность ионной связи (отличие от ковалентной связи) — одно из важнейших ее свойств. Это означает, что каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака по любому направлению.

Изменение характера связей оказывает сильное влияние на изменение свойств соединений. Так, у соединений элементов II периода с фтором: LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 , NF_3 , OF_2 , F_2 — характер связи изменяется от ионной у фторида лития к неполярной ковалентной в молекуле фтора. Аналогичную зависимость можно наблюдать и у соединений элементов других периодов с одним и тем же элементом.



Рис. 13. Различные типы молекул

В соединениях с ковалентной связью молекулы состоят из атомов. Такие соединения образуются главным образом при взаимодействии неметаллов. Ковалентная связь наиболее распространена в органических соединениях.

В определенных условиях полярная ковалентная связь может перейти в ионную, т. е. общие электронные пары полностью перейдут к одному из атомов. Это происходит, например, при растворении хлороводорода в воде.

Смещение электронной пары (односторонняя поляризация) приводит к несимметричному распределению положительного и отрицательного электричества внутри молекулы: в одном конце молекулы преобладает положительный заряд, в другом — отрицательный. Такие молекулы называются *полярными*. Полярные молекулы — *диполи* (имеют два полюса: положительный и отрицательный).

Неполярные молекулы построены симметрично, а потому электрические заряды в них взаимно компенсированы. К ним относятся двухатомные молекулы простых веществ, например H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и др., а также многоатомные молекулы многих сложных веществ, например CO_2 , CH_4 , CCl_4 , C_6H_6 и др.

Ионные молекулы состоят из противоположно заряженных ионов. Эти три типа молекул схематически изображены на рис. 13.

Провести границу между ионной и полярной ковалентными связями не всегда возможно.

В соединениях, образованных тремя и более элементами, между атомами могут быть различные типы химической связи. Так, в молекуле гидросульфата натрия NaHSO_4 связь между натрием и группой HSO_4^- ионная, между водородом и кислородом — полярная ковалентная, а между серой и кислородом близка к неполярной ковалентной. Поэтому в водном растворе эта молекула полностью диссоциирует на ионы Na^+ и HSO_4^- . Под влиянием молекул воды частично диссоциирует ион HSO_4^- на H^+ и SO_4^{2-} . Ион же SO_4^{2-} , подобно молекулам O_2 , N_2 , диссоциации не подвергается.

Сначала рассмотрим *металлическую связь*. Само название говорит, что речь пойдет о внутренней структуре металлов.

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Так, по одному электрону содержат 16 элементов, по два — 55, по три — 4 элемента и ноль — только один Pd. Среди остальных элементов лишь Ge, Sn и Pb имеют на внешнем уровне по 4 электрона, Sb и Bi — по 5 и Po — 6. Но эти элементы не являются характерными металлами. В то же время на внешних уровнях атомов металлов много свободных орбиталей, что позволяет электронам близко подходить к положительным ядрам в любой части кристалла.

Из-за низкой энергии ионизации электроны в металле утрачивают связь с отдельными атомами, легко обобществляются, образуя *электронный газ* — совокупность «свободных» электронов. И самое главное состоит в том, что электроны в металле подвижны. Это подвижные, или нелокализованные, электроны.

Теперь мы можем представить себе металл как плотно упакованную структуру положительных ионов, связанных друг с другом электронным газом. При этом сравнительно небольшое число обобществленных электронов связывает большое число ионов.

Такой вид химической связи — притяжение между ионами и обобществленными электронами — называется металлической связью. И здесь природа связи — электрическая.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку в их основе лежит обобщение валентных электронов. Однако при ковалентной связи обобщены валентные электроны только двух соседних атомов, в то время как при металлической связи в обобществлении этих электронов принимают участие все атомы. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической — пластичны; в последнем случае возможно взаимное смещение ионов и атомов без нарушения связи. Это говорит о нелокализованности (отсутствии направленности) металлической связи. Для повышения твердости металлов в них вводят такие элементы, которые благоприятствуют образованию направленных ковалентных связей.

Таким образом, металлическая связь — это сильно нелокализованная химическая связь, возникающая в том случае, когда атомы имеют мало валентных электронов по сравнению с количеством свободных валентных орбиталей, а валентные электроны из-за малой энергии ионизации слабо удерживаются ядром.

Металлическая связь позволяет объяснить физические свойства металлов (см. § 111).

Водородная связь — это своеобразная химическая связь. Она возникает между молекулами, в состав которых входит водород и сильно электроотрицательный элемент. Такими элементами являются фтор, кислород, азот, реже хлор и сера.

Поскольку в такой молекуле общая электронная пара от водорода сильно смещена к атому электроотрицательного элемента, а положи-

рая затем компенсируется за счет образования двух дополнительных связей. Энергетический баланс будет выгоден, так как соответствует понижению энергии системы.

Электронные облака (орбитали) четырех неспаренных электронов у атома углерода отличаются друг от друга (обладают различными значениями энергий), что видно из детальной электронной формулы: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Казалось бы, должны отличаться по прочности и дру-

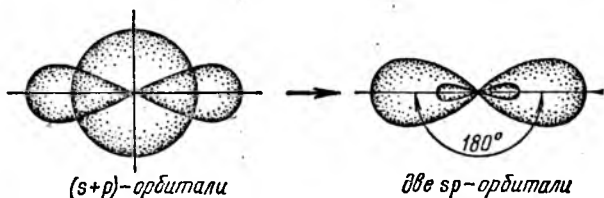


Рис. 14. sp -Гибридизация

гим свойствам и связи атома углерода. Однако опыт показывает, что все они одинаковы и направлены друг относительно друга под тетраэдрическими углами.

Одинаковую прочность связей объясняют *гибридизацией орбиталей*, т. е. смешиванием их и выравниванием по форме и энергии. В этом случае первоначальная форма электронных облаков (орбиталей) взаимодействует и образуются облака (орбитали) одинаковой формы (рис. 14). Гибридная орбиталь имеет грушевидную форму и сильно вытянута по одну сторону от ядра. Химическая связь гибридной орбитали более прочная, чем негибридной (чистой), так как происходит большее перекрывание. Сама же гибридная орбиталь возникает всегда, когда в образовании связи участвуют электроны разного типа.

При образовании молекулы метана подверглись гибридизации орбитали одного s - и трех p -электронов и образовались четыре одинаковые гибридные орбитали. Такая гибридизация называется sp^3 -гибридизацией (произносится: эс, пэ-три гибридная). В результате перекрывания четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется прочная молекула метана с четырьмя эквивалентными связями. Угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^{\circ}28'$ (рис. 15).

Гибридизацией орбиталей следует объяснить тот факт, что углы связей у молекулы воды и аммиака меньше тетраэдрического: сказывается отталкивающее действие несвязывающих электронных пар, занимающих гибридные sp^3 -орбитали (см. рис. 10, 11).

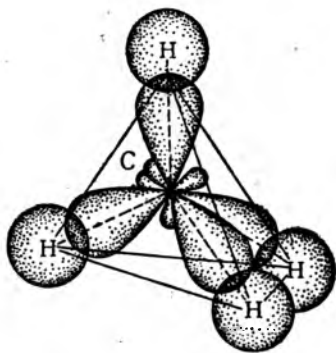


Рис. 15. Молекула метана

Химическая связь, образованная перекрыванием облаков (орбиталей) вдоль линий, связывающих центры соединяющихся атомов, называется σ (*сигма*)-связью. Очевидно, в молекуле метана имеется четыре σ -связи (рис. 15). Соединяющиеся атомы не могут образовать между собой больше одной σ -связи. Поэтому простая (одинарная) связь между атомами углерода — это σ -связь. В молекулах предельных углеводо-

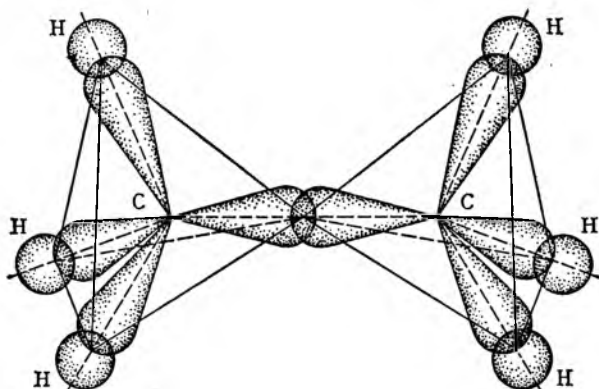


Рис. 16. Молекула этана

родов в образовании σ -связей всегда участвуют гибридные sp^3 -орбитали. Так, молекула этана содержит семь σ -связей — одна связь sp^3-sp^3 (C—C) и шесть sp^3-s (C—H) (рис. 16).

Для объяснения свойств непредельных соединений вводят представления о других типах гибридизации. Например, в случае двойной связи у атома углерода гибридизации подвергаются одна s - и две p -ор-

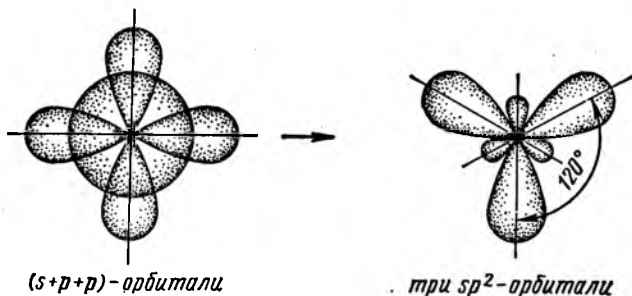


Рис. 17. sp^2 -Гибридизация

битали, образуя три выравненные орбитали, которые лежат в одной плоскости под углом 120° (рис. 17). Это sp^2 -гибридизация (читается: эс, пэ-два гибридизация). Четвертая p -орбиталь негибридизована и расположена перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей.

В молекуле этилена два атома углерода, находясь в состоянии sp^2 -гибридизации, образуют σ -связь. По две других гибридных орбитали от каждого атома углерода образуют четыре σ -связи с атомами во-

дорода. Оставшиеся неиспользованными две орбитали перекрываются двукратно (бочками гантелей) над и под плоскостью, в которой лежат атомы С и Н (рис. 18). В результате образуется особый тип связи, который называется π (*пи*)-связью. Отдельно схема образования π -связи (за счет перекрывания орбиталей p -электронов) представлена на рис. 19. π -Связь всегда образуется за счет перекрывания орбиталей по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов.

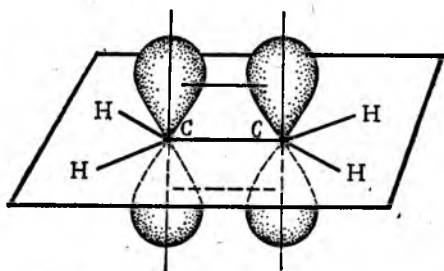


Рис. 18. Молекула этилена

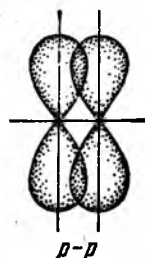


Рис. 19. Схема образования π -связи

В молекуле этилена имеется пять σ -связей и одна π -связь. Двойная связь между атомами углерода короче, чем простая одинарная связь: в молекуле этана расстояние между ядрами атомов углерода составляет 1,54 А, в молекуле этилена — 1,34 А. π -Связь менее прочна, чем простая связь. Так, энергия (прочность) двойной связи составляет 606,7 кДж/моль, энергия σ -связи — 355,6 кДж/моль. Разность в 251,1 кДж/моль определяет прочность π -связи. Поэтому π -связь легче рвется при химических реакциях и в результате образуются производные этилена.

Образование тройной связи связано с *sp*-гибридизацией (читается эс, пэ гибридикация). В этом случае «смешиваются» друг с другом одна s -орбиталь и одна p -орбиталь, образуя две гибридные орбитали. Две остальные p -орбитали остаются чистыми (негибридованными).

В молекуле ацетилена два атома углерода, находясь в состоянии *sp*-гибридизации, образуют σ -связь. По одной гибридной орбитали от каждого атома идет на образование двух σ -связей с атомами водорода. Все это придает молекуле C_2H_2 линейную форму — четыре атома расположены на одной прямой (рис. 20). Кроме того, перекрыванием двух p -орбиталей каждого атома углерода обусловлено образование двух π -связей. Эти π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 20). Таким образом, в молекуле ацетилена имеется три σ -связи и две π -связи. Тройная связь еще короче (1,20 А), чем двойная или простая. При химических реакциях срав-

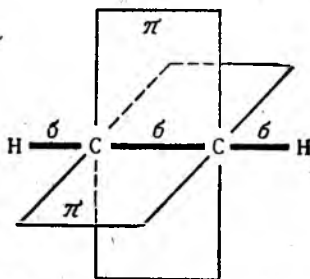


Рис. 20. Молекула ацетилена

нительно легко разрываются π -связи, причем третья легче второй, а вторая легче первой, т. е. σ -связи (энергия третьей связи 221,7, второй 251,1, первой 355,6, всех трех — 828,4 кДж/моль). Соединения с тройной связью обладают большей реакционной способностью, чем соединения с двойной связью.

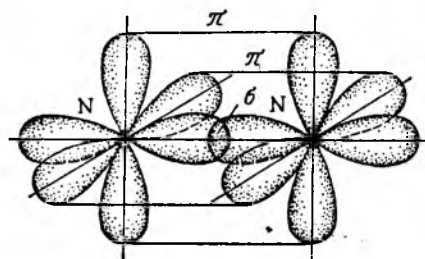
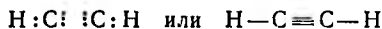


Рис. 21. σ - и π -связи в молекуле азота

Представления о σ - и π -связях широко используются при изучении органической химии. Однако не следует думать, что гибридизация орбиталей относится только к атомам углерода. Приведем пример образования тройной связи в молекуле азота (рис. 21). В ней химическая связь осуществляется за счет трех общих пар p -электронов, орбитали которых направлены по осям x, y, z . В молекуле N_2 имеется одна σ -связь и две π -связи, значит, связи не равноценны, что следует иметь в виду при условном изображении их как $N \equiv N$. Однако в случае молекулы кислорода нельзя говорить о неравноценности связей и писать $O = O$. Там возникает только одна σ -связь (см. стр. 60).

§ 29. Структурные формулы

Структурные формулы всегда пишутся для отдельной молекулы. В таких формулах каждая электронная пара изображается черточкой. Например,



Часто за структурные формулы принимают графическое изображение формул (см. стр. 18), что неправильно. Покажем это на конкретном примере.

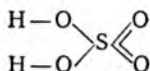
Нельзя писать структурную формулу $NaCl$ как $Na - Cl$, так как между натрием и хлором нет связи, образованной электронной парой, они удерживаются за счет электростатического притяжения. Как уже указывалось на стр. 65, в кристалле поваренной соли молекулы отсутствуют. В узлах кристаллической решетки соли расположены ионы Na^+ и Cl^- , причем каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, и наоборот. В этом случае запись $Na - Cl$ не отражает действительного расположения атомов (ионов) в молекуле, а потому она не является структурной формулой.

То же можно сказать о всех соединениях, которые имеют ионные кристаллические решетки (оксиды металлов, гидроксиды, соли). Так, формула $O = Al - O - Al = O$ не является структурной; это ионное соединение, и в кристаллической решетке отсутствуют молекулы оксида алюминия. Написанная формула есть лишь графическое изображение, показывающее, что атомы алюминия не связаны между собой, а связаны с атомами кислорода; не соединены между собой и атомы кисло-

рода, они соединены с атомами алюминия. Формула указывает валентность элементов, но не указывает порядка соединения атомов друг с другом в веществе (это отражает очень сложная структурная формула).

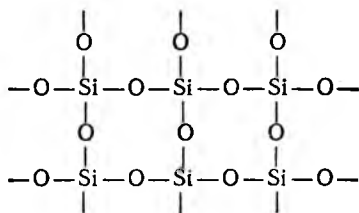
Структурные формулы правильно отражают расположение атомов в молекулах соединений, имеющих молекулярные кристаллические решетки (в узлах таких решеток находятся неполярные или полярные молекулы). К ним относится большинство органических соединений, многие кислоты и некоторые оксиды неметаллов.

По валентности элементов правильно составляются структурные формулы только для кислородных кислот (кроме HPO_3 и H_2SiO_3) и оксидов: CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2O и некоторых других. Так, формула



передает расположение атомов в молекуле серной кислоты. В молекулах кислородных кислот атомы водорода связаны с атомами кислорода, а их общие электронные пары смещены к последним. Полярный характер связи между атомами водорода и кислорода обуславливает отщепление ионов водорода при взаимодействии молекул кислоты с водой (см. § 49).

Формула SiO_2 , составленная на основании валентности, имеет вид $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$. Но это не структурная формула. Как показал структурный анализ, молекула двуокиси кремния имеет сложное строение:



Из изложенного о структурных формулах следует сделать вывод, что в общей и неорганической химии ими следует пользоваться осторожно и не путать их с графическим изображением формул. Принимать за структурные те формулы, которые не отображают истинного расположения атомов в молекулах веществ, является серьезной ошибкой. Это тем более важно помнить, что во многих учебниках и учебных пособиях графическое изображение формул называется структурными формулами.

§ 30. Валентность с точки зрения строения атомов

Понять физический смысл валентности и структурных формул могло учение о строении атома и химической связи.

Атомы элементов способны отдавать, присоединять электроны или образовывать общие электронные пары.

Электроны, которые участвуют в образовании химических связей между атомами, называются *валентными*. Это наиболее слабо связанные электроны.

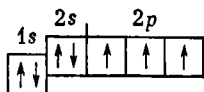
У химических элементов общее число валентных электронов в атоме, как правило, равно номеру группы периодической системы Д. И. Менделеева. Так, атом серы (элемент VI группы) содержит всего 16 электронов, из них валентных 6.

К валентным относятся прежде всего электроны внешних незавершенных уровней. Однако валентными могут быть и электроны второго снаружи уровня (например, у железа и элементов побочных подгрупп), а также электроны третьего снаружи уровня (например, у цезия, менделеевия).

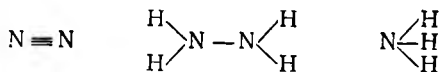
Как известно, валентность характеризует способность атомов элементов к образованию химических связей. Поэтому вместе с развитием учения о химической связи изменялось и само понятие о валентности.

В настоящее время *валентность определяется как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими*. Число же связей, которые может образовывать атом, равно числу его неспаренных электронов. Поэтому валентность атома элемента в простейших случаях определяется числом неспаренных электронов в нем, идущих на образование общих электронных пар. При этом не учитывается полярность образовавшихся связей, а поэтому валентность не имеет знака. Следует подчеркнуть, что валентность, определяемая как число связей, не может быть ни отрицательной, ни нулевой*.

Рассмотрим это положение на примере некоторых соединений азота: N_2 — азот, N_2H_4 — гидразин, NH_3 — аммиак. Схему распределения электронов по квантовым ячейкам атома азота можно представить так:

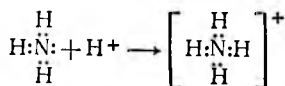


Отсюда легко сделать вывод, что поскольку азот имеет три неспаренных электрона, он может образовывать три химические связи и его валентность равна трем. Обозначая одну электронную пару ковалентной связи черточкой, получим структурные формулы:



Во всех этих соединениях азот трехвалентен.

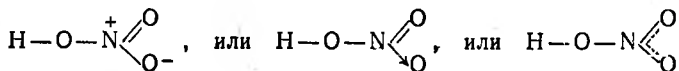
Ковалентная связь может также образовываться по донорно-акцепторному механизму, примером чего является образование иона аммония NH_4^+ (стр. 62):



* Понятия о положительной и отрицательной валентностях не имеют научно обоснованного смысла. Если определять валентность атома как число связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, то нельзя этому числу приписывать положительный или отрицательный знак.

Отсюда следует, что валентность атома азота в ионе аммония равна четырем (четыре связи): При присоединении протона к молекуле NH_3 валентность азота увеличилась с 3 до 4, но степень окисления не изменилась (она равна -3 , см. § 31).

Валентность азота в молекуле азотной кислоты также равна четырем. В настоящее время структурную формулу азотной кислоты изображают так:



При этом имеется в виду, что оба кислородных атома, связанных только с азотом, равноценны, они находятся на одинаковом расстоянии от атома азота и несут каждый по половинному заряду электрона, т. е. четвертая связь азота разделена поровну между двумя атомами кислорода. При таком написании атомы в молекуле имеют устойчивые электронные конфигурации внешних уровней: у кислорода и азота — восьмиэлектронные, а у водорода — двухэлектронные.

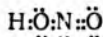
Действительно, электронную структуру азотной кислоты последовательно можно вывести так: 1) атом водорода связывается с атомом кислорода ковалентной связью:



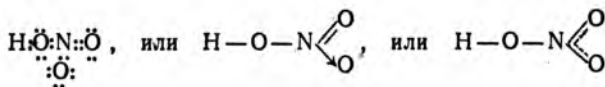
2) за счет неспаренного электрона атом кислорода образует ковалентную связь с атомом азота:



3) два неспаренных электрона атома азота образуют ковалентную связь со вторым атомом кислорода:

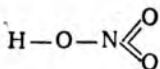


4) третий атом кислорода, возбуждаясь, образует свободную $2p$ -орбиталь путем спаривания неспаренных электронов (при возбуждении такое спаривание возможно). Взаимодействие неподеленной пары азота со свободной орбиталью третьего атома кислорода приводит к образованию молекулы азотной кислоты:



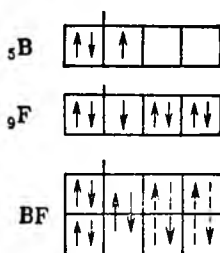
В азотной кислоте атом азота может отдать один электрон с подуровня $2s$ одному из атомов кислорода и тогда будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным в виде N^+ (первая формула).

Признано неверным изображать формулу азотной кислоты с пятивалентным азотом:



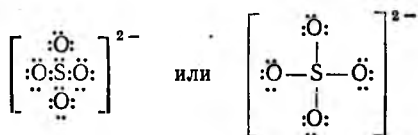
Здесь пяти ковалентным связям должны соответствовать десять электронов, что нереально; атом азота на втором (внешнем) уровне может иметь не более восьми электронов. Азот не может быть пятивалентным! Однако степень окисления азота в азотной кислоте равна $+5$ (см. § 31).

Рассмотрим еще несколько примеров определения валентности атомов. Строение валентных уровней атомов бора и фтора и электронное строение молекулы BF можно представить схемами:

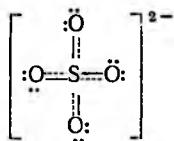


Из этой схемы видно, что ковалентная связь образована неспаренными электронами бора и фтора. Кроме этого, образованы еще две ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму за счет двух свободных орбиталей атома бора и двух неподеленных пар атома фтора (они обозначены пунктиром). Таким образом, в молекуле BF валентность атомов бора, и фтора равна трем. Наличием трех химических связей объясняется большая устойчивость молекулы BF.

Анион SO_4^{2-} можно изобразить электронными формулами:

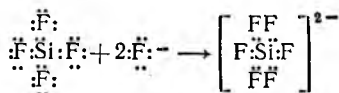


где валентность атома серы равна четырем. Если же учесть возможность образования связей по донорно-акцепторному механизму (за счет свободных орбиталей атома серы и неподеленных электронных пар атома кислорода), то формула примет вид:



Здесь пунктиром обозначены связи, возникшие по донорно-акцепторному механизму. Как следует из формулы, атом серы соединен восемью химическими связями, а значит, он восьмивалентен.

Молекула SiF_4 присоединяет два иона фтора с образованием аниона гексафторкремниевой кислоты SiF_6^{2-} . Механизм образования донорно-акцепторный:



Отсюда следует, что валентность атома кремния в анионе SiF_6^{2-} равна шести.

Можно показать, что в анионе TaF_7^{2-} тантал семивалентен, а в анионе TaF_8^{2-} — восьмивалентен.

В последних примерах валентность атомов больше номера группы, в которых стоят элементы, следовательно, она не связана с периодической системой. Во многих случаях валентность

атома теряет определенность: ее числовая величина зависит от предположений, высказываемых для объяснения строения молекулы.

Поэтому в неорганической химии следует шире применять степень окисления, а в органической химии — валентность.

§ 31. Степень окисления

Степень окисления относится к числу основных понятий в химии. Это понятие введено для характеристики состояния атома в молекуле и в последнее время очень часто применяется. Иногда степень окисления называют «окислительным числом» или электрохимической валентностью. При определении этого понятия условно предполагают, что в молекулах связующие электроны переходят к более электроотрицательным атомам, а потому молекулы состоят только из положительных и отрицательно заряженных ионов. В действительности это не всегда так. В большинстве случаев происходит не полная отдача электронов, а только смещение электронной пары или, точнее, связующего электронного облака от одного атома к другому.

Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Возможно и такое определение: степень окисления — это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в молекуле, были бы смещены к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были бы между ними поделены.

Таким образом, из приведенных определений следует, что степень окисления выражает величину электрического заряда (в единицах заряда электрона) и основывается на предположении о принадлежности электронов каждой связи в молекуле или ионе более электроотрицательным атомам.

Степень окисления в отличие от валентности может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно ставится над символом элемента или сверху в правом углу с указанием знака плюс или минус — перед цифрой. Например, $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-2}{\text{O}}$, $\overset{0}{\text{Cl}}_2$, где степени окисления: кислорода —2, натрия +1 и хлора 0.

Отрицательное значение степени окисления у тех атомов, которые приняли электроны от других (другими словами — в их сторону смещено связующее электронное облако). Отрицательную степень окисления всегда имеет фтор во всех его соединениях.

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам (связующее электронное облако оттянуто от них). К таким относятся металлы. Щелочные металлы во всех соединениях имеют степень окисления, равную +1, а щелочноземельные +2.

И наконец, нулевое значение степени окисления имеют атомы простых веществ, например H_2 , F_2 , Cl_2 , Na , Fe , C , так как у них связующее электронное облако не смещено (симметрично).

Во всех соединениях степень окисления водорода равна $+1$, за исключением гидридов металлов, например NaH , CaH_2 , в которых она равна -1 . Кислород в подавляющем большинстве соединений имеет степень окисления -2 , но, например, в соединении с фтором степень окисления кислорода равна $+2$, так как у фтора она всегда равна -1 . В пероксидах, например в Na_2O_2 , степень окисления кислорода равна -1 , потому что атомы натрия имеют степень окисления $+1$ и на два атома натрия приходится два атома кислорода. У одноатомных ионов степень окисления равна заряду иона: $\text{K}^+ +1$, $\text{Ba}^{2+} +2$, $\text{Al}^{3+} +3$, $\text{Cl}^- -1$, $\text{S}^{2-} -2$.

С помощью этих сведений можно вычислить степень окисления атомов в сложных соединениях, учитывая, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

В качестве примера вычислим степень окисления фосфора в H_3PO_4 . Рассуждаем так. Сумма всех степеней окисления атомов в молекуле должна быть равной нулю, поэтому, обозначив степень окисления фосфора через x и умножив известные нам степени окисления водорода ($+1$) и кислорода (-2) на количество их атомов в соединении, составим уравнение:

$$(+1)3 + x + (-2)4 = 0,$$

отсюда $x = +5$.

Точно так же можно вычислить степень окисления какого-либо атома в солях. Например, определим степень окисления того же фосфора в соли $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Зная, что степень окисления $\text{Ca} = +2$, $\text{H} = +1$ и $\text{O} = -2$ и обозначив искомую степень окисления через x , аналогично предыдущему примеру, получим уравнение:

$$+2 + [(+1)2 + x + (-2)4]2 = 0$$

или

$$2 + 4 + 2x - 16 = 0,$$

откуда $2x = 10$, а $x = +5$.

Другая соль — сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В ней степень окисления серы находят так:

$$(+3)2 + [x + (-2)4]3 = 0$$

или

$$6 + 3x - 24 = 0,$$

откуда $3x = 18$, а $x = +6$.

Труднее найти степень окисления в таком, например, соединении, как сульфид мышьяка As_2S_3 , где неизвестна степень окисления ни одного из атомов. В этом случае заключаем, что сульфид мышьяка является производным от сероводородной кислоты H_2S , в которой степень окисления серы равна -2 , так как у водорода она известна и равна $+1$. Следовательно, и в сульфиде мышьяка степень окисления серы равна -2 . Определяем степень окисления мышьяка из уравнения $2x + (-2)3 = 0$.

Таким же способом можно вычислить степень окисления атома в сложном ионе. Допустим, требуется найти степень окисления хрома

в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В этом случае сумма всех степеней окисления атомов должна быть равна заряду сложного иона. Обозначив степень окисления хрома через x , составляем уравнение:

$$2x + (-2)7 = -2,$$

отсюда $2x = +12$, а $x = +6$, т. е. степень окисления хрома в этом ионе равна $+6$.

Так же формально вычисляется степень окисления и в органических соединениях. Если, допустим, требуется вычислить степень окисления углерода в этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, то, обозначив искомую степень окисления через x , составляем уравнение:

$$(+1)6 + (-2)1 + 2x = 0, \text{ откуда } x = -2.$$

Надо научиться сразу вычислять степень окисления атома по формуле вещества. Так, степень окисления марганца в KMnO_4 $+7$, хлора в KClO_3 $+5$, хрома в $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $+6$ и т. д.

Степень окисления может выражаться не только целым, но и дробным числом. Например, степень окисления кислорода в соединении KO_2 равна $-1/2$, а в соединении KO_3 равна $-1/3$. Степень окисления железа в Fe_3O_4 равна $+8/3$.

Некоторые атомы, а значит и элементы, имеют несколько значений степени окисления. В качестве примера можно привести элементы VII группы периодической системы — хлор или марганец. В HCl степень окисления хлора равна -1 , в свободном состоянии в молекуле Cl_2 равна 0 , наконец в HClO , HClO_2 , ClO_2 , HClO_3 , Cl_2O_8 , HClO_4 его степень окисления соответственно равна $+1$, $+3$, $+4$, $+5$, $+6$, $+7$. То же самое мы наблюдаем у атомов марганца. В соединениях MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , K_2MnO_4 и KMnO_4 степень окисления марганца соответственно равна $+2$, $+3$, $+4$, $+8/3$, $+6$, $+7$. У этих элементов VII группы периодической системы высшая положительная степень окисления равна $+7$.

У атомов элементов VI группы число значений степени окисления несколько меньше. Так, у серы в соединениях H_2S , S_8 , SO_2 , SO_3 степень окисления соответственно равна -2 , 0 , $+4$, $+6$. Высшее значение степени окисления здесь равно $+6$.

В V группе периодической системы фосфор может иметь степени окисления $+5$ и $+3$ и, кроме того, -3 в соединении PH_3 и 0 в элементарном состоянии.

Для азота характерен большой набор степеней окисления: $+5$, $+4$, $+3$, $+2$, $+1$, 0 , -2 , -3 в соединениях, соответственно, HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , N_2H_4 и NH_3 . Здесь также высшая степень окисления равна $+5$.

Во многих случаях степень окисления атома элементов не совпадает с числом образуемых им связей, т. е. не равна валентности данного элемента. Особенно наглядно это видно на примере органических соединений. Известно, что в органических соединениях валентность углерода всегда равна 4 (образует четыре связи), однако степень окисления углерода, как легко подсчитать, в метане CH_4 равна -4 , в метаноле CH_3OH -2 , в формальдегиде 0 , в муравьиной кислоте HCOOH $+2$, в

CO_2 +4. В соединениях элементов IV группы высшая степень окисления равна +4.

Для элементов III группы периодической системы высшая степень окисления равна +3, II группы +2 и у щелочных металлов +1.

Высшая степень окисления — это наибольшее для данного элемента положительное значение степени окисления. Она всегда равна номеру группы периодической системы и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, принято называть *низшей степенью окисления*. Все остальные встречающиеся степени окисления атома элемента называют средними или промежуточными. Например, для серы высшая степень равна +6, низшая —2, промежуточная +4.

Изменение степени окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом порядкового номера.

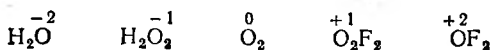
Степень окисления весьма удобно применять при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций.

Покажем это на нескольких примерах. Определив степень окисления фосфора в кислотах HPO_3 (+5), H_3PO_4 (+5), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (+5) и H_3PO_3 (+3), можно сделать вывод, что первые три являются сходными между собой соединениями, так как в них степень окисления фосфора одинакова и равна +5, и по свойствам отличаются от фосфористой кислоты H_3PO_3 , в которой степень окисления фосфора равна +3.

Второй пример — окисление SO_2 в SO_3 и HSO_3^- в HSO_4^- . В обоих случаях степень окисления серы изменяется от +4 до +6, т. е. происходит один и тот же процесс окисления.

Зная степень окисления элемента в соединении, можно предсказать — окислительные или восстановительные свойства проявляет это соединение (см. § 69). Так, сера в серной кислоте H_2SO_4 имеет высшую степень окисления (+6) и, следовательно, больше не может отдавать электронов, а потому серная кислота может быть только окислителем. В сероводороде H_2S сера, наоборот, имеет низшую степень окисления (—2) и больше не может присоединить электронов (образован октет), а потому сероводород может быть только восстановителем. Однако сернистая кислота H_2SO_3 (сера в ней имеет промежуточную степень окисления +4 и может как отдавать, так и присоединять электроны) в зависимости от условий может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Подобное заключение можно сделать об одноклассных соединениях аналогов серы — селена и теллура. В высшей степени окисления атомы селена и теллура сильно отличаются от атомов со степенью окисления +4 и особенно —2. Это относится к элементам и другим подгруппам периодической системы.

Зная степень окисления элементов в различных соединениях, можно охарактеризовать химические свойства вещества. В качестве примера рассмотрим следующие соединения кислорода:



Известно, что в природе для кислорода наиболее устойчивыми формами существования являются вещества, в которых его степень окисления равна -2 и 0 (например, H_2O и O_2). Ясно, что соединения O_2F_2 и OF_2 будут сильными окислителями (степень окисления будет понижаться) из-за стремления кислорода перейти в наиболее устойчивые для него состояния. В свою очередь кислород в перекиси водорода в зависимости от условий будет или повышать степень окисления (до 0), или понижать ее (до -2). В первом случае H_2O_2 будет восстановителем, во втором — окислителем (стр. 163). Из приведенного ряда соединений, сопоставляя степени окисления кислорода, легко сделать вывод, что свободный кислород может быть только окислителем.

Особенно широко применяется понятие степени окисления при изучении окислительно-восстановительных реакций (см. § 68) *.

§ 32. Решение типовых задач

Задача 1. Медь имеет два изотопа: ${}_{29}^{63}Cu$ и ${}_{29}^{65}Cu$. Вычислить процентное содержание каждого из изотопов в меди, если атомная масса ее равна $63,54$ у.е.

Решение. Пусть количество атомов ${}_{29}^{63}Cu$ в 100 атомах меди равно x . Тогда количество атомов ${}_{29}^{65}Cu$ будет равно $100-x$. Масса атомов ${}_{29}^{63}Cu = 63x$, масса атомов ${}_{29}^{65}Cu = 65(100-x)$.

Так как атомная масса меди $63,54$, то можем составить уравнение:

$$\frac{63x + 65(100 - x)}{100} = 63,54$$

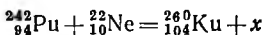
или

$$63x + 65(100 - x) = 6354.$$

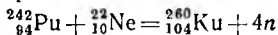
Решая это уравнение, получим: $x = 73$. Следовательно, медь содержит 73% изотопа ${}_{29}^{63}Cu$ и 27% ${}_{29}^{65}Cu$.

Задача 2. Изотоп курчатовия ${}_{104}^{260}Ku$ был получен бомбардировкой ядер атома плутония ${}_{94}^{242}Pu$ ионами неона. Составить уравнение ядерной реакции в полной и сокращенной формах.

Решение. При составлении уравнения ядерной реакции учитывается закон сохранения массы и заряда частиц (массы электронов не учитываются). В левой части уравнения записываются вступающие в реакцию ядра, в правой — продукты реакции. С учетом порядковых номеров и массовых чисел Pu и Ne составляем уравнение:



Очевидно, частица x должна иметь заряд 0 (так как $94 + 10 = 104$) и массу 4 у. е. ($264 - 260$). Но частица, не имеющая заряда, — это нейтрон 1_0n . Следовательно, выделяется $4n$. Уравнение реакции примет вид:



или, в сокращенной форме (см. стр. 49): ${}_{94}^{242}Pu({}_{10}^{22}Ne, 4n){}_{104}^{260}Ku$.

* Из § 30 и 31 можно сделать вывод, что в средней школе следует применять два понятия: 1) в а л е н т н о с т ь (без знака), измеряемую числом электронов, используемых для образования электронных пар (независимо от их оттягивания к одному из атомов) и 2) с т е п е н ь о к и с л е н и я (со знаком $+$ или $-$), характеризующую электронное состояние атома в молекуле в зависимости от смещения связующих электронных пар.

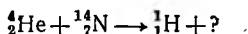
Задача 3. Природный хлор состоит из 75,4% изотопа $^{35}_{17}\text{Cl}$ и 24,6% изотопа $^{37}_{17}\text{Cl}$. Вычислить среднюю атомную массу хлора.

Решение. Это задача, обратная задаче 1. Пусть имеется 100 атомов хлора с изотопами $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$. Поскольку они содержатся в процентном отношении 75,4:24,6, то средняя атомная масса хлора равна

$$\frac{35 \cdot 75,4 + 37 \cdot 24,6}{100} = 35,49 \text{ у. е.}$$

Задача 4. При бомбардировке α -частицами изотопа азота $^{14}_7\text{N}$ получается изотоп водорода ^1_1H и изотоп другого элемента. Определить, что это за изотоп.

Решение. Записываем схему реакции:



В ядерных реакциях сумма массовых чисел и сумма ядерных зарядов исходных частиц должна равняться соответственно сумме массовых чисел и сумме ядерных зарядов получающихся частиц. Исходя из этого, найдем, что массовое число получаемого изотопа будет $4 + 14 - 1 = 17$, а ядерный заряд $2 + 7 - 1 = 8$. Значит, это изотоп кислорода $^{17}_8\text{O}$.

Задача 5. Определить степень окисления хлора в соединении $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, марганца в соединении Mn_2O_4 и фосфора в ионе $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$.

Решение. Степень окисления кальция +2, кислорода -2, хлора x . Тогда

$$(+2)1 + 2x + (-2)2 = 0,$$

откуда $x = +1$, т. е. степень окисления хлора равна +1.

Степень окисления марганца определим из равенства: $3x + (-2)4 = 0$ и $x = +8/3$. Аналогично вычисляется степень окисления фосфора в $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$(+1)2 + 2x + (-2)7 = -2,$$

откуда $x = +5$.

Задача 6. Составить электронную формулу элемента № 26. Как распределятся электроны в этом атоме по квантовым ячейкам?

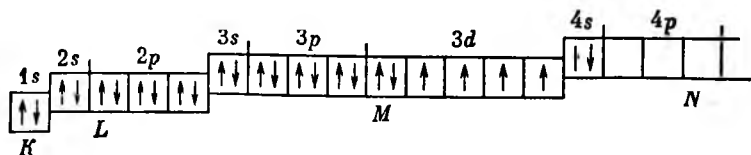
Решение. Номер элемента указывает, что в атоме 26 электронов. Заполнение энергетических уровней и подуровней (атомных орбиталей) происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии (см. шкала энергии, стр. 53). Электронная формула будет иметь вид:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \quad (2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 6 = 26)$$

или, поменяв местами $4s^2$ и $3d^6$, получим

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$$

Электронной формуле железа — элемента четвертого периода — будет соответствовать следующее размещение электронов по квантовым ячейкам:



Внизу буквами обозначены уровни, сверху — подуровни.

Задача 7. Какая из связей: $H-Na$, $H-N$, $H-S$, $H-P$ является наиболее полярной? К какому из атомов смещено электронное облако связи?

Решение. Пользуясь табл. 3, вычисляем разность ОЭО соединяющихся атомов A . Чем больше A , тем более полярна связь:

$$A_{H-Na} = 2,1 - 1,01 = 1,09, \text{ смещение в сторону } H;$$

$$A_{H-N} = 3,07 - 2,1 = 0,97, \text{ смещение в сторону } N;$$

$$A_{H-S} = 2,6 - 2,1 = 0,5, \text{ смещение в сторону } S;$$

$$A_{H-P} = 2,1 - 2,1 = 0, \text{ смещение отсутствует.}$$

Наиболее полярная связь $H-Na$.

§ 33. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько электронных уровней содержат атомы с порядковыми номерами 16 и 19?

2. Указать для каждого изотопа гелия ${}^4_2\text{He}$ и ${}^3_2\text{He}$, встречающегося в природе: число протонов в ядре, число нейтронов в ядре, массовое число и заряд ядра.

3. Определить степень окисления хлора, алюминия, марганца и углерода в соединениях HClO_4 , $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$, K_2MnO_4 , CH_3OH .

4. Чему равна степень окисления азота в соединениях HNO_3 , HNO_2 , N_2 , NH_2OH , N_2H_4 , NH_3 ?

5. При действии α -частиц на ${}^{24}\text{Mg}$ образуется неустойчивый изотоп другого элемента и нейтрон. Составить уравнение ядерной реакции.

6. Вычислить процентное соотношение изотопов ${}^{79}\text{Br}$ и ${}^{81}\text{Br}$ в бrome, атомная масса которого 79,916.

7. Природный неон состоит из 90% изотопа ${}^{20}\text{Ne}$ и 10% изотопа ${}^{22}\text{Ne}$. Вычислить среднюю атомную массу неона.

8. Лантан состоит из 8% изотопа ${}^{138}_{57}\text{La}$ и 92% изотопа ${}^{139}_{57}\text{La}$. Вычислить среднюю атомную массу лантана.

9. Чему равна валентность и степень окисления углерода в соединениях HCN , CH_4 , HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 ?

10. Чему равна степень окисления углерода в щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и роданиде натрия NaSCN ?

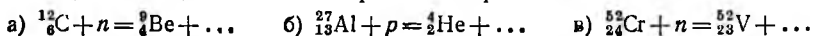
11. Сколько различных видов молекул воды можно получить из трех изотопов водорода (${}^1_1\text{H}$, D , T) и трех изотопов кислорода (${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$)? Написать соответствующие формулы.

12. Может ли валентность быть отрицательной и нулевой? А степень окисления?

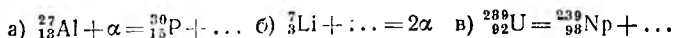
13. Может ли валентность быть больше номера группы? А степень окисления?

14. Каковую валентность и степень окисления имеют элементы в соединениях Ca_3P_2 , ZnSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , C_2H_2 ?

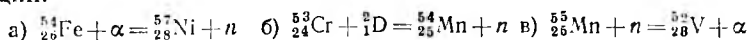
15. Закончить следующие уравнения ядерных превращений, происходящих под действием нейтронов и протонов:



16. Закончить следующие уравнения ядерных реакций:



17. Написать в сокращенной форме уравнения следующих ядерных реакций:



18. Определить степень окисления урана в следующих соединениях: UO , UO_2 , UO_3 , U_2O_6 , K_2UO_4 , $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, U_3O_8 .

19. Как распределяются электроны по энергетическим уровням и подуровням у элемента с порядковым номером 25?

20. Написать электронные формулы элементов с порядковыми номерами: а) 23; б) 27; в) 29.

21. Составить электронную формулу элемента с порядковым номером 24.

22. Как распределяются электроны по энергетическим ячейкам (орбиталям) в атоме фосфора.

23. Определить степень окисления серы в следующих соединениях: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

24. Какая из связей: $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{I}$ наиболее полярна? К какому из атомов смещается электронное облако связи?

25. Составить электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22.

Глава III

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Химия уже давно свела все многообразие веществ к элементам. В настоящее время их известно 105. Во время открытия периодического закона было известно 64 элемента.

Что общего у элементов? Имеется ли связь между свойствами элементов и их атомными массами? Каким законом эту связь выразить?

Многие ученые пытались дать ответы на эти вопросы и построить научно обоснованную классификацию химических элементов. Однако их попытки не увенчались успехом.

Решение задачи оказалось под силу гениальному русскому ученому Д. И. Менделееву. Открытый им периодический закон и построенная на основе закона периодическая система элементов — величайшее достижение химической науки. Они являются основой современной химии.

§ 34. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона

Д. И. Менделеев открыл периодический закон и построил периодическую систему элементов в результате длительной и напряженной научной работы, которую условно можно разделить на три этапа:

открытие периодического закона, построение периодической системы элементов на его основе и, наконец, логические выводы из периодического закона и периодической системы элементов.

Остановимся на каждом из этих этапов.

Главной характеристикой атома была его атомная масса. В своей книге «Основы химии» Д. И. Менделеев писал: «Масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами — с другой».

Предшественники Д. И. Менделеева сравнивали между собой только сходные элементы, а потому не могли открыть периодический закон.

В отличие от них Д. И. Менделеев обнаружил периодическое изменение свойств элементов от изменения величин их атомных масс, сравнивая между собой несходные естественные группы элементов, вернее, противоположные по свойствам, например галогены и щелочные или щелочноземельные металлы. Менделеев следующим образом выписывает и сопоставляет эти группы, располагая элементы в них в порядке возрастания атомной массы:

F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Na = 23	K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Mg = 24	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137

«В этих трех группах видна сущность дела, — писал Д. И. Менделеев. — Галогены обладают меньшим атомным весом, чем щелочные металлы, а эти последние меньшим, чем щелочноземельные». Значит, в непрерывном ряду элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы, вслед за фтором должны стоять натрий и магний, за хлором — калий и кальций, за бромом — рубидий и стронций, за иодом — цезий и барий. Непрерывный ряд элементов можно изобразить так:



Отсюда видно, что резкое изменение свойств при переходе от галогена к щелочному металлу и уменьшение основных свойств при переходе от щелочного металла к щелочноземельному периодически повторяется, «если все элементы расположить в порядке по величине их атомного веса». Это периодическое изменение свойств элементов обнаруживается независимо от того, сколько элементов отсутствует в ряду между магнием и хлором, кальцием и бромом, стронцием и иодом.

Таким образом, Д. И. Менделеев ответил на поставленные выше вопросы. Общее у всех элементов — атомная масса. Свойства элементов зависят от атомных масс. Форма зависимости — периодическая.

Оказалось, что и формы соединений элементов также периодически повторяются. Например, форма соединения натрия с кислородом имеет вид Na_2O . Аналогичную форму имеют повторяющие его свойства элементы: калий, рубидий, цезий — K_2O , Rb_2O , Cs_2O .

Все это дало возможность Д. И. Менделееву открытй им периодический закон сформулировать следующим образом:

«свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов * элементов».

Дата открытия закона — 1 марта 1869 г.

Второй этап — построение периодической системы — был наиболее трудным. Нужно было распределить элементы на группы сходных элементов, исправить атомные массы у многих из них, оставить места для неоткрытых элементов и в результате построить такую систему, которая объективно отражала бы периодический закон.

И с этой задачей Д. И. Менделеев успешно справился. Весь ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, он разбил на отрезки, которые назвал *периодами*. Внутри каждого периода закономерно изменяются свойства элементов (например, от щелочного металла до галогена). Подписывая один период под другим так, чтобы сходные элементы находились друг под другом, Д. И. Менделеев составил таблицу — *периодическую систему элементов*.

Периодическая система элементов является графическим изображением периодического закона.

Третий этап работы Д. И. Менделеева был завершающим. На основе периодического закона и периодической системы он сделал правильные логические выводы, а именно: предсказал новые, не открытые в то время элементы. Свойства трех элементов Д. И. Менделеев подробно описал и дал им условные названия — экабор, экаалюминий и экасилиций **. После открытия эти элементы называли галлий, скандий и германий. Свойства каждого элемента он определял, исходя из свойств *атома-аналогов*. Таким термином Д. И. Менделеев называл элементы, окружающие данный элемент. В этом случае атомная масса, например магния, равна среднеарифметическому атомных масс атомааналогов, т. е.

$$A_{Mg} = \frac{9,01 + 40,08 + 22,99 + 26,98}{4} = 24,76.$$

Такими простыми приемами пользовался Д. И. Менделеев для определения ряда физических свойств предсказанных элементов.

Предсказания Д. И. Менделеева блестяще подтвердились. Все три элемента были еще при жизни Д. И. Менделеева открыты, а предсказанные свойства их точно совпали со свойствами, определенными опытным путем. Это доставило всеобщее признание периодическому закону и успех русской науке.

«Описаны были мною три элемента, — писал Д. И. Менделеев в «Основах химии», — экабор, экаалюминий и экасилиций; не прошло двадцати лет, как я имел величайшую радость видеть все три открытыми и получившими свои имена от трех стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие, — Галлий, Скандинавий и Германий».

Галлий открыл Лекок де Буабодран в 1875 г., скандий — Нильсон в 1879 г. и германий — Винклер в 1886 г. В 1883 г. чешский ученый

* Ныне применяется более точный термин «атомная масса».

** Слог *эка-* означает «один», здесь в смысле — первый аналог.

Б. Ф. Браунер показал, что атомная масса теллура Te равна не 128, как было общепринято, а 125, как следует по периодическому закону. Этих ученых Д. И. Менделеев называл «истинными укрепителями периодического закона».

§ 35. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В настоящее время известно более 400 вариантов периодической системы. Наиболее распространенный из них — прямоугольная форма таблицы, данная Д. И. Менделеевым.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева в современном виде приведена на стр. 398—399. Она состоит из периодов, рядов и групп.

В периодической системе по горизонтали имеется 7 периодов (обозначены римскими цифрами), из них I, II и III называются малыми, а IV, V, VI и VII — большими. В первом периоде находится 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в седьмом (незавершенном) — 19 элементов.

Каждый период, за исключением первого, начинается щелочным металлом и заканчивается инертным элементом.

Элементы II и III периодов Менделеев назвал *типическими*. Свойства их закономерно изменяются от типичного металла до инертного элемента.

В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период — из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего).

В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и изменение свойств в ряду слева направо выражено слабо. У элементов нечетных рядов больших периодов (пятого, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов.

Основным признаком, по которому элементы больших периодов разбиты на два ряда, является валентность*. Она дважды повторяется с ростом атомных масс элементов, проходя через триады элементов. Так, например, в IV периоде степень окисления растет от K до Mn (от +1 до +7), затем следует триада Fe , Co , Ni (это элементы четного ряда), после чего начинается такой же рост степени окисления от Cu до Vg (это элементы нечетного ряда). То же можно сказать об остальных больших периодах, исключая VII, который состоит из одного четного ряда.

Также дважды повторяются в больших периодах формы соединений элементов. Периодичности форм соединений Д. И. Менделеев придавал очень большое значение.

В VI периоде вслед за лантаном располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58—71, называемые *лантаноидами***.

* Предпочтительнее термин «степень окисления» (см. § 31).

** Слово «лантаноиды» означает «подобные лантану», а актиноиды — «подобные актинию». Иногда их называют лантанидами и актинидами, что означает — следующие за лантаном, следующие за актинием.

ноиды помещены отдельно внизу таблицы, а в клетке лантана звездочкой отмечено их расположение в системе. Химические свойства лантаноидов очень близки между собой. Например, все они имеют степень окисления $+3$, являются реакционноспособными металлами, реагируют с водой, образуя гидроксид и водород. Гидроксиды мало растворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах. У лантаноидов сильно выражена горизонтальная аналогия.

В VII периоде из 19 элементов 14 с порядковыми номерами 90—103 составляют семейство *актиноидов*. Они также выписываются отдельно — под лантаноидами, а в клетке актиния двумя звездочками отмечается их положение в системе. Располагаясь в одних и тех же вертикальных колонках, актиноиды сходны с лантаноидами. Однако в отличие от лантаноидов горизонтальная аналогия у актиноидов выражена слабо. Они проявляют больше различных степеней окисления. Например, у актиния она равна $+3$, у урана $+3$, $+4$, $+5$ и $+6$. Изучение химических свойств актиноидов крайне сложно из-за неустойчивости их ядер.

Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются *порядковыми* или *атомными номерами*.

В периодической системе по вертикали расположены восемь групп (обозначены римскими цифрами).

Номер группы связан со степенью окисления находящихся в ней элементов. Как правило, *высшая положительная степень окисления элементов равна номеру группы*. Исключением являются: фтор — его степень окисления равна -1 ; медь, серебро, золото проявляют степень окисления $+1$, $+2$ и $+3$; из элементов VIII группы степень окисления $+8$ известна только для осмия и рутения (рутений открыт русским химиком К. К. Клаусом в 1844 г. и назван в честь России, латинское Ruthenia — Россия).

В VIII группе размещены инертные элементы. До 1962 г. полагали, что они не проявляют никакой валентности. Поэтому эта группа элементов называлась нулевой.

Каждая группа делится на две подгруппы — *главную* и *побочную*. Главную подгруппу составляют типические элементы (элементы II и III периодов) и элементы больших периодов. Побочную подгруппу составляют только элементы больших периодов и притом металлы.

По химическим свойствам элементы главных подгрупп значительно отличаются от элементов побочных подгрупп. Например, в VII группе главную подгруппу составляют неметаллы — F, Cl, Br, I, At, побочную — металлы — Mn, Tc, Re.

Различие главных и побочных подгрупп подчеркивается смещением одних вправо, других — влево (см. периодическую систему). Таким образом, подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы.

Хотя все элементы, кроме гелия, неона и аргона, образуют кислородные соединения, форм кислородных соединений всего 8. В периодической системе их часто изображают общими формулами, расположенными под каждой группой в порядке возрастания степени окисления:

R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 , RO_4 . Во всех формулах R означает элемент данной группы. Формулы кислородных соединений относятся ко всем элементам группы (главной и побочной), кроме тех случаев, когда элементы не проявляют степени окисления, равной номеру группы.

Элементы главных подгрупп, начиная с IV группы, образуют газообразные водородные соединения. Форм соединений всего 4. Их также изображают общими формулами в порядке возрастания степени окисления: RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH . Формулы водородных соединений ставятся под элементами главных подгрупп и только к ним относятся.

Закономерно изменяются свойства элементов в подгруппах: сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. Очевидно, металлические свойства наиболее сильно выражены у франция (франций — радиоактивный элемент, получен искусственным путем, мало изучен), затем у цезия; неметаллические — у фтора.

При изучении химических элементов и их соединений всегда опираются на периодическую систему Д. И. Менделеева.

§ 36. Теоретическое обоснование периодической системы

Порядок заполнения электронами уровней (оболочек) и подуровней (подоболочек) дает теоретическое обоснование периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Для элементов I и II периодов он рассмотрен в § 24. Легко сделать вывод, что период начинается элементом, в атоме которого на внешнем уровне находится один s -электрон: в I периоде это водород, в остальных — щелочные металлы. Завершается период инертным элементом: первый — гелием ($1s^2$), остальные — элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют электронную конфигурацию s^2p^6 .

Итак, первый период содержит два элемента: водород ($Z=1$) $1s^1$ и гелий ($Z=2$) $1s^2$.

Второй период начинается элементом литием ($Z=3$). Его три электрона размещаются так: два — на первом уровне, как у атома гелия, а третий — на s -подуровне второго уровня. Электронная формула лития: $1s^2 2s^1$. У атома бериллия ($Z=4$) $2s$ -подуровень заполняется двумя электронами: $1s^2 2s^2$. У атома бора ($Z=5$) пятый электрон принадлежит p -подуровню второго уровня: $1s^2 2s^2 2p^1$. Следующие элементы последовательно заполняют $2p$ -подуровень. Вторая оболочка полностью завершается у неона ($Z=10$): $1s^2 2s^2 2p^6$. Во втором периоде восемь элементов.

Третий период начинается с натрия ($Z=11$), электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. С него началось заполнение третьего уровня. Завершается оно у инертного элемента аргона ($Z=18$), $3s$ - и $3p$ -подуровни которого полностью заполнены. Электронная формула аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Натрий — аналог лития, аргон — неона. В третьем периоде, так же как и во втором, восемь элементов.

Четвертый период начинается калием ($Z=19$). Его электронное строение выражается формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. 19-й электрон занял $4s$ -подуровень, энергия которого ниже энергии $3d$ -подуровня. $4s$ -электрон придает элементу свойства, сходные со свойствами натрия. У кальция ($Z=20$) $4s$ -подуровень заполнен двумя электронами: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. С элемента скандия ($Z=21$) начинается заполнение $3d$ -подуровня, так как он энергетически более выгоден, чем $4p$ -подуровень. Пять орбиталей $3d$ -подуровня могут быть заняты десятью электронами, что осуществляется у атомов от скандия до цинка ($Z=30$). Поэтому электронное строение Sc соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, а цинка — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ *. В атомах последующих элементов вплоть до инертного элемента криптона ($Z=36$) идет заполнение $4p$ -подуровня. В четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период содержит элементы от рубидия ($Z=37$) до инертного элемента ксенона ($Z=54$). Заполнение их энергетических уровней идет так же, как у элементов четвертого периода: после Rb и Sr у десяти элементов — с иттрия ($Z=39$) по кадмий ($Z=48$) заполняется $4d$ -подуровень, после чего электроны занимают $5p$ -подуровень. В пятом периоде, как и в четвертом, 18 элементов.

В атомах элементов шестого периода цезия ($Z=55$) и бария ($Z=56$) заполняется $6s$ -подуровень. У лантана ($Z=57$) один электрон поступает на $5d$ -подуровень, после чего заполнение этого подуровня приостанавливается, а начинает заполняться $4f$ -подуровень, семь орбиталей которого могут быть заняты 14 электронами. Это происходит у атомов элементов лантаноидов с $Z=58—71$. Поскольку у этих элементов заполняется глубокий $4f$ -подуровень третьего снаружи уровня, они обладают весьма близкими химическими свойствами. С Hf ($Z=72$) возобновляется заполнение d -подуровня и заканчивается у Hg ($Z=80$), после чего электроны заполняют $6p$ -подуровень. Заполнение уровня завершается у инертного элемента радона ($Z=86$). В шестом периоде 32 элемента.

Седьмой период — незавершенный. Заполнение электронами энергетических уровней аналогично шестому периоду. После заполнения $7s$ -подуровня францием ($Z=87$) и радием ($Z=88$) электрон актиния поступает на $6d$ -подуровень, после которого начинает заполняться $5f$ -подуровень 14 электронами. Это происходит у атомов элементов актиноидов с $Z=90—103$. После 103-го элемента идет заполнение $6d$ -подуровня: у курчатовия ($Z=104$) и у элемента с $Z=105$. Актиноиды, как и лантаноиды, обладают многими сходными химическими свойствами.

При написании электронных формул следует учитывать так называемый «провал» электрона. Так, электронная формула хрома должна быть $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$. Однако на внешнем уровне у атома хрома не два электрона, а один — второй электрон «провалился» на d -подуровень второго снаружи уровня. В таком случае расположение электронов у атома хрома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. То же имеет место у Nb, Mo и других элементов. У Pd электроны по уровням располагаются так: 2.8.18.18.0 (здесь пятый энергетический уровень вообще отсутствует — оба электрона «провалились» на соседний уровень).

В зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами, все элементы делят на четыре семейства**.

* Хотя $3d$ -подуровень заполняется позже $4s$ -подуровня, в формуле он ставится раньше, так как последовательно записываются все подуровни данного уровня.

** Такое деление элементов отражено в периодической системе, выпущенной массовым тиражом издательством «Химия» (1967 и 1972 гг.). В отличие от ранее публикуемых таблиц этот вариант не содержит самостоятельной нулевой группы, элементы которой в виде главной подгруппы перенесены в VIII группу. Это придает едино-

1. Элементы, в атомах которых заполняется электронами s -подуровень внешнего уровня, называются s -элементами. К ним относятся элементы главных подгрупп I и II групп, а также H и He.

2. Элементы, в атомах которых заполняется электронами p -подуровень внешнего уровня, называются p -элементами. Это элементы главных подгрупп III—VIII групп.

3. Элементы, в атомах которых заполняется электронами d -подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне остается один или два (у Pd — нуль), электрона, называются d -элементами. К ним относятся элементы побочных подгрупп I—VIII групп.

4. Элементы, в атомах которых заполняется электронами f -подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем уровне остается два электрона, называются f -элементами. Это лантаноиды и актиноиды.

Распределение электронов по уровням и подуровням происходит в соответствии со шкалой энергий (стр. 53). Это распределение хорошо отражает периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Пользуясь ими, можно составить электронную формулу атома любого элемента. Распределение электронов по уровням (оболочкам) представлено в периодической системе элементов Д. И. Менделеева на стр. 398—399.

Таким образом, периодические свойства элементов связаны с электронной конфигурацией их атомов и в первую очередь с числом электронов на внешних энергетических уровнях. Периодическая повторяемость внешних электронных конфигураций приводит к периодической повторяемости свойств элементов.

§ 37. Периодический закон в свете учения о строении атомов

Учение о строении атомов вскрыло глубокий физический смысл периодического закона.

Как указывалось в § 23, главной характеристикой атома является не атомная масса, а величина положительного заряда ядра. Это более общая и точная характеристика атома, а значит, и элемента. От величины положительного заряда ядра атома зависят все свойства элемента и его положение в периодической системе. В связи с этим претерпела изменение и формулировка закона.

Современная формулировка периодического закона Д. И. Менделеева такова:

свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Часто употребляется более короткое определение:

свойства элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

образне периодической системе. Другая особенность новой таблицы состоит в том, что в нее вошел 104-й элемент — курчатовий Кс. Этот элемент занял место под гафнием, аналогом которого он является, что дало возможность решить вопрос о размещении актиноидов.

Новая формулировка закона несколько не противоречит формулировке, данной Д. И. Менделеевым. Она только базируется на новых данных, которые придают закону и системе научную обоснованность и подтверждают их правильность.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева правильно отражает периодический закон, а вместе с тем и строение атомов элементов.

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 105 приводит к периодическому повторению строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом — физический смысл периодического закона. В качестве примера можно отметить изменение свойств у первых и последних элементов II, III и IV периодов. Распределение электронов по уровням у первых элементов: у лития Li — 2.1; у натрия Na — 2.8.1; у калия K — 2.8.8.1; и у вторых: у неона Ne — 2.8; у аргона Ar — 2.8.8; у криптона Kr — 2.8.18.8. Атомы первых элементов периодов имеют на внешнем уровне по одному *s*-электрону и потому проявляют сходные свойства. Имея незавершенные внешние уровни, они легко отдают валентные электроны, что обуславливает их металлический характер. Атомы же последних элементов периодов имеют на внешних уровнях по восемь электронов (s^2p^6), у них внешние уровни завершены. Это — инертные элементы.

В малых периодах с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 2 — в I периоде и от 1 до 8 — во II и III периодах), что объясняет изменение свойств элементов: в начале периода (кроме I периода) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

В четных рядах больших периодов с ростом заряда ядра число электронов на внешнем уровне остается постоянным и равным 2 или 1. Поэтому, пока идет заполнение электронами следующего за внешним (второго снаружи) уровня, свойства элементов в этих рядах изменяются крайне медленно. Лишь при переходе к нечетным рядам, когда с ростом величины заряда ядра увеличивается число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8), свойства элементов начинают изменяться так же, как у типических.

В свете учения о строении атомов делается понятной разбивка всех элементов на семь периодов, сделанная Д. И. Менделеевым. Номер периода соответствует числу энергетических уровней.

Легко объяснимо деление групп на подгруппы, основанное на различии в заполнении электронами энергетических уровней. Как уже отмечалось в § 36, у элементов главных подгрупп заполняются или *s*-подуровни (это *s*-элементы), или *p*-подуровни (это *p*-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется *d*-подуровень второго снаружи уровня (это *d*-элементы). У лантаноидов и актиноидов заполняются соответственно *4f*- и *5f*-подуровни (это *f*-элементы). Таким образом, в каждой подгруппе объединены элементы, атомы ко-

торых имеют сходное строение внешнего энергетического уровня. При этом атомы элементов главных подгрупп содержат на внешних уровнях число электронов, равное номеру группы. Побочные же подгруппы включают элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне по два или по одному электрону. Эти различия в строении обуславливают и различия в свойствах элементов, находящихся в разных подгруппах одной группы. Так, атомы элементов подгруппы галогенов содержат на внешнем уровне по семь электронов, а подгруппы марганца — по два электрона. Первые — типичные неметаллы, а вторые — металлы.

Но есть у элементов этих подгрупп и общие свойства: вступая в химические реакции, все они (за исключением фтора F) могут выделять по 7 электронов на образование химических связей. При этом атомы подгруппы марганца выделяют 2 электрона с внешнего и 5 электронов со следующего за ним уровня. Таким образом, у элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних (вторых снаружи) уровней, в чем состоит основное различие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

Отсюда же следует, что номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом — физический смысл номера группы.

С позиций теории строения атома легко объясняется и тот факт, что с ростом заряда ядра металлические свойства элементов в каждой подгруппе возрастают, а неметаллические — убывают. Так, если сравнить атомы элементов фтора F и иода I, то можно отметить, что распределение электронов по уровням у них соответственно 2.7 (у F) и 2.8.18.18.7 (у I). Наличие по 7 электронов на внешнем уровне указывает на сходство свойств. Однако внешние электроны в атоме иода находятся дальше от ядра, чем в атоме фтора (у иода больший атомный радиус), и поэтому удерживаются слабее. По этой причине атомы иода могут отдавать электроны или, иными словами, проявлять металлические свойства, чего нельзя сказать о фторе. К аналогичному выводу о возрастании металлических свойств в подгруппе с ростом заряда ядра приводит и сравнение атомов элементов щелочных металлов лития Li и цезия Cs, в которых распределение электронов по уровням характеризуется соответственно числами 2.1 и 2.8.18.18.8.1. Внешний электрон у цезия находится дальше от ядра, чем у лития (у Cs больший атомный радиус), а потому в химических реакциях он отдается легче.

С этих же позиций легко объяснимо и положение водорода в периодической системе. Атом водорода имеет один внешний электрон, который может отдавать атомам других элементов. Поскольку это свойство проявляют атомы всех элементов, начинающих периоды — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, — то и водород должен стоять в главной подгруппе I группы. С другой стороны, поскольку на ближайшем к ядру уровне могут находиться два электрона, атом водорода обладает способностью, подобно атомам галогенов, присоединять один электрон ($H + e^- = H^-$). Так как в этом случае водород проявляет неметаллические свойства, он должен находиться в главной подгруппе VII группы. Эта двойственность в химическом поведении водорода заставляет помещать его в

двух местах таблицы элементов. При этом в одной из подгрупп символ элемента заключается в скобки.

Периодическая система элементов позволяет ориентировочно определить и природу химической связи в соединениях, образованных двумя элементами, для чего необходимо знать закономерности изменения свойств в периодах и группах с ростом порядкового номера. Если в качестве примера остановиться на взаимодействии цезия и фосфора с хлором, то можно сразу сказать, что оно приведет к образованию соединений CsCl и PCl_3 . В первом из них связь ионная, так как цезий находится в начале VI периода, а хлор — в конце III периода, и их свойства поэтому резко противоположны. При взаимодействии этих элементов общая электронная пара переходит в полное владение хлора, возникают два иона противоположного знака, которые электростатически притягиваются друг к другу. Фосфор же с хлором находится в одном периоде, но хлор стоит правее фосфора и поэтому у него сильнее выражено стремление присоединять электроны. В соединении PCl_3 общие электронные пары смещены к атомам хлора. Химическая связь в нем — ковалентная полярная.

К таким же выводам можно прийти, учитывая значения относительных электроотрицательностей реагирующих атомов (см. табл. 3).

В четырех местах периодической системы элементы расположены не в порядке возрастания их атомных масс: Ar (39,948) — K (39,102), Co (58,933) — Ni (58,71), Te (127,60) — I (126,904), Th (232,038) — Pa (231). Эти отступления называли «недостатками» периодической системы.

Учение о строении атомов дало объяснение указанным отступлениям. Согласно § 23, следует говорить, что свойства элемента зависят от величины положительного заряда ядра, а не от атомной массы. Опытное определение зарядов ядер при помощи рентгеновских спектров подтвердило правильность расположения указанных четырех пар элементов, сделанного Д. И. Менделеевым: $_{18}\text{Ar}$ — $_{19}\text{K}$, $_{27}\text{Co}$ — $_{28}\text{Ni}$, $_{52}\text{Te}$ — $_{53}\text{I}$, $_{90}\text{Th}$ — $_{91}\text{Pa}$.

Но атомная масса аргона действительно больше атомной массы калия (то же в других парах). Изотопы этих элементов приведены на стр. 48. Там же указано, что атомная масса элемента есть средняя величина из массовых чисел его изотопов. Очевидно, атомная масса аргона в основном определяется изотопом с большим массовым числом (он находится в большем количестве), тогда как у калия преобладает изотоп с меньшим массовым числом. Таким образом, недостатков в периодической системе нет и с точки зрения величины зарядов атомных ядер элементы расположены правильно.

Опытное определение порядкового номера элемента дало возможность определить число элементов между водородом и ураном, а также число лантаноидов. Ныне все места в периодической системе заполнены, но сама система не закончена. Возможно открытие новых трансурановых элементов.

В свете учения о строении атомов находит объяснение периодическое изменение других свойств элементов с ростом заряда ядра, связанных с электронной конфигурацией их атомов: атомных радиусов,

энергии ионизации, электроотрицательности, степени окисления (см. § 25, 31).

Описание свойств элементов и их соединений следует всегда проводить, используя периодическую систему элементов Д. И. Менделеева. Она дает возможность изучать их во взаимосвязи. Такой прием мы уже использовали при рассмотрении изменения свойств атомов в пределах периода и группы (§ 25). Закономерно изменяются свойства в пределах подгруппы: с увеличением положительного заряда ядра металлические свойства возрастают. Так, например, характер оксидов типа R_2O_3 , образуемых элементами главной подгруппы V группы, изменяется в такой последовательности: N_2O_3 — кислотный оксид; P_2O_3 — слабокислотный оксид; As_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств; Sb_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; Bi_2O_3 — основной оксид.

Хотя соединения последних трех элементов и сами элементы не изучаются в средней школе, тем не менее описание изменения их наиболее характерных свойств на основе периодической системы Д. И. Менделеева необходимо уметь делать. Это же относится и к элементам других подгрупп, групп, рядов и периодов. Как уже показывалось выше на конкретных примерах, важнейшие свойства любого элемента можно описать, зная величину положительного заряда ядра и место элемента в периодической системе.

§ 38. Значение периодического закона

Периодический закон Д. И. Менделеева имеет исключительно большое значение в науке. Он положил начало современной химии, сделал ее единой, целостной наукой. Элементы стали рассматриваться во взаимосвязи, в зависимости от того, какое место они занимают в периодической системе. Как указывал акад. Н. Д. Зелинский, периодический закон, явился «открытием взаимной связи всех атомов в мироздании».

Химия перестала быть описательной наукой. С открытием периодического закона в ней стало возможным научное предвидение. Появилась возможность предсказывать и описывать новые элементы и их соединения. Блестящие примеры такого предвидения показал Д. И. Менделеев, предсказав существование неоткрытых элементов, из которых для трех дал точное описание их свойств (см. § 34).

На основе закона Д. И. Менделеева были заполнены все «пустые клеточки» от элемента № 1 до № 92, а также открыты трансураниевые элементы. И сегодня этот закон служит ориентиром при открытии или искусственном создании новых химических элементов. Так, руководствуясь периодическим законом, можно утверждать, что если будет синтезирован элемент № 118, то он будет инертным элементом.

Известный русский революционер и ученый Н. А. Морозов в 80-х годах предсказал существование инертных элементов, которые были затем открыты. В периодической системе они завершают собой периоды и составляют главную подгруппу. «До периодического закона,— писал Д. И. Менделеев,— элементы представляли лишь отрывочные случай-

ные явления природы; не было повода ждать каких-либо новых, а вновь находимые были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть неоткрытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой закономерностью зрение до тех пор не достигало.

Периодический закон послужил основой для исправления атомных масс элементов. У 20 элементов Д. И. Менделеевым были исправлены атомные массы, после чего эти элементы заняли свои места в периодической системе. Вместе с исправлением их была уточнена также валентность ряда элементов. Бериллий, например, считался трехвалентным, а его атомная масса равной 13,5. Но в периодической системе для него было место только над магнием, а значит он должен быть двухвалентным и иметь атомную массу, равную 9, а его оксид должен иметь формулу BeO.

Большое значение периодического закона состоит в том, что он подтвердил наиболее общие законы развития природы (единства и борьбы противоположностей, перехода количества в качество, отрицание отрицания). «Менделеев, применяя бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг», — такую высокую философскую оценку открытию периодического закона и периодической системы дал Энгельс в своей книге «Диалектика природы».

На основе периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева быстро развивалось учение о строении атома. Оно вскрыло физический смысл периодического закона и объяснило расположение элементов в периодической системе. Правильность учения о строении атома всегда проверялась периодическим законом. В свою очередь учение о строении атома привело к открытию атомной энергии и использованию ее для нужд человека. Можно без преувеличения сказать, что периодический закон является первоисточником всех великих открытий химии и физики XX в. Он сыграл выдающуюся роль в развитии других, смежных с химией естественных наук.

Периодический закон Д. И. Менделеева лежит в основе решения современных задач химической науки и промышленности. С учетом периодической системы химических элементов ведутся работы по получению новых полимерных и полупроводниковых материалов, жаропрочных сплавов, веществ с заданными свойствами, исследуются недра Земли, Вселенная...

Периодическая система еще во многом послужит человеку при овладении тайнами природы.

§ 39. Решение типовых задач

Задача 1. Объяснить на основе строения атомов, у какого из элементов I группы — лития или калия — сильнее выражены металлические свойства.

Решение. Расположение электронов по уровням в атомах этих элементов можно представить так: 2. 8. 1 и 2. 8. 8. 1 или: $1s^2 2s^1$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Отсюда видно,

что у атома калия внешний электрон находится дальше от ядра, чем у натрия, и, следовательно, легче отрывается. Поскольку металлические свойства обуславливаются способностью отдавать электроны, они сильнее выражены у калия.

Задача 2. В какой группе и в каком периоде находится элемент с порядковым номером 34?

Решение. Расположение элементов в периодической системе в соответствии со строением их атомов следующее: в первом периоде 2, во втором 8, в третьем 8. Третий период заканчивается элементом с порядковым номером 18 ($2+8+8=18$). Искомый элемент находится в четвертом периоде и занимает 16-е место ($34-18$). Значит, он находится в шестой группе и нечетном ряду четвертого периода. Это — селен.

Задача 3. Какими свойствами должен обладать элемент, порядковый номер которого 25?

Решение. По периодической системе легко определить, что этот элемент находится в четном ряду большого (четвертого) периода. Значит, на внешнем энергетическом уровне у него находится два электрона (как и у атома железа), а всего уровней четыре. Расположение электронов по энергетическим уровням можно изобразить схемой: $2.8.(8+5)$. 2, или электронной формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Он должен легко отдавать два электрона, проявляя металлические свойства. Формула соединения с кислородом — RO , а гидроксида — $R(OH)_2$. Газообразных водородных соединений элемент не образует, так как стоит в побочной подгруппе.

Поскольку элемент находится в VII группе, то от его атома могут быть оттянуты или отданы на образование электронных пар не только электроны внешнего уровня $4s^2$, но и сверхоктетные электроны (сверх восьми) второго снаружи уровня, т. е. еще пять электронов $3d^6$. В этом случае элемент образует соединение с кислородом состава R_2O_7 . Высший кислородный оксид обладает кислотными свойствами. По аналогии с хлорной кислотой можно написать формулу кислоты данного элемента: HRO_4 . В примере R — элемент марганец, тогда $HMnO_4$ — марганцовая кислота.

Из примера видно, что в соединениях максимальной степени окисления элементы марганец и хлор проявляют сходные свойства.

Задача 4. Оксид трехвалентного металла содержит 47,1% кислорода. Определить, какой это металл?

Решение. Формула оксида R_2O_3 . Металла в оксиде содержится $100-47,1=52,9\%$. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} 47,1 \text{ вес. ч. } O_2 & \text{соединены с} & 52,9 \text{ вес. ч. } R & & & & \\ 8 & \text{»} & O_2 & \text{»} & \text{»} & x & \text{»} & R \end{array}$$

$$x = \frac{52,9 \cdot 8}{47,1} = 9 \text{ вес. ч.}$$

Эквивалент металла $\mathcal{E}=9$. Валентность $B=3$. Отсюда

$$A = \mathcal{E}B = 9 \cdot 3 = 27.$$

Элемент с атомной массой 27 — алюминий.

Задача 5. Составить формулы водородных соединений p -элементов V группы периодической системы и определить, какое из них наиболее прочное.

Решение. p -Элементы V группы на внешнем уровне содержат s^2p^3 электронов. Следовательно, в соединениях с водородом эти элементы имеют степень окисления —3. Формулы водородных соединений: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 . Так как в подгруппе с ростом порядкового номера атомные радиусы увеличиваются (возрастает число электронных уровней), то прочность водородных соединений последовательно уменьшается от NH_3 к BiH_3 . Самое прочное водородное соединение из числа p -элементов V группы — аммиак.

§ 40. Задачи для самостоятельного решения

1. Описать химические свойства элемента селена в связи с его положением в периодической системе.
2. У какого элемента — лития или натрия — ярче выражены металлические свойства? Дать объяснение с учетом строения их атомов.
3. Марганец и бром находятся в седьмой группе периодической системы элементов. Что общего и какое различие в их свойствах?
4. Порядковый номер элемента равен 12. Написать электронную формулу этого элемента и объяснить его важнейшие химические свойства.
5. Указать наиболее типичный металл и неметалл в V периоде. Ответ мотивировать.
6. Марганец с кислородом образует оксиды MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 и Mn_2O_7 . Какие из них отвечают положению марганца в периодической системе? Какие оксиды имеют основные свойства и какие — кислотные?
7. При взаимодействии 4 г металла с водой выделилось 0,1 моля водорода. Какой металл был взят?
8. Вычислить процентный состав кислорода в высшем и низшем оксидах марганца.
9. Один из предсказанных Д. И. Менделеевым элементов, принадлежащий к IV периоду, образует оксид, содержащий 30,59% кислорода. Какой это элемент?
10. Сера в соединении с фтором проявляет высшую положительную степень окисления. Вычислить массу 1 л (при нормальных условиях) и плотность по водороду фтористого соединения серы.
11. Определить элемент, если его высший солеобразующий оксид соответствует формуле RO_3 , а с водородом он образует соединение, содержащее 5,9% водорода.
12. Химический элемент состоит из двух изотопов, находящихся в соотношении 9 : 1. Ядро первого изотопа содержит 10 протонов и 10 нейтронов, ядро второго — 10 протонов и 12 нейтронов. Вычислить атомную массу элемента.
13. Радий находится в одной подгруппе с кальцием. Написать формулы его высшего оксида, гидроксида и хлорида.
14. Написать формулы некоторых основных оксидов, непосредственно взаимодействующих с водой. В каких группах и подгруппах периодической системы находятся элементы, образующие эти оксиды?
15. Указать в каждой паре гидроксидов более сильное основание: а) $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)_3$; б) $Ca(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$. Ответ мотивировать.
16. Калий образует соединения: оксид калия K_2O , гидроксид калия KOH , сульфат калия K_2SO_4 . Написать соответствующие соединения натрия и рубидия и дать им названия.
17. Атомы какого элемента IV периода содержат в нейтральном состоянии наибольшее число электронов?
18. Написать электронные формулы двух металлических ионов, которые обладают таким же количеством электронов, как и атом инертного элемента неона.

19. Как взаимодействует цезий Cs: а) с водой; б) с бромом; в) с водородом. Написать уравнения соответствующих реакций.

20. Написать электронные формулы элементов I, В, Cl, С, S и расположить их в порядке возрастания неметаллических свойств.

21. Представить электронную структуру атомов и ионов меди: Cu , Cu^+ , Cu^{2+} .

22. Какой элемент энергичнее взаимодействует с водородом: а) фтор или хлор; б) натрий или калий? Почему?

23. У какого элемента IV периода — хрома или селена — сильнее выражены металлические свойства? Почему?

24. Атомы элементов имеют следующие электронные структуры: $1s^2 2s^2 2p^4$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1$. Определить порядковый номер каждого элемента, а также семейство и группу, к которым они относятся.

25. Дана внешняя структура атомов элементов: а) $2s^2 2p^5$; б) $3s^2 3p^4$; в) $3d^4 4s^2$. Составить полные электронные формулы и с помощью таблицы Д. И. Менделеева назвать эти элементы.

Глава IV

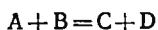
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 41. Скорость химических реакций

Понятие о скорости химических реакций в химии — одно из важнейших. С ним связаны представления о превращении веществ и экономической эффективности их получения в промышленных масштабах.

Учение о скорости химических реакций называется *химической кинетикой*.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществ идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции, а потому по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентрации всех остальных. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время — в секундах или минутах. Если, например, исходная концентрация одного из реагирующих веществ составляла 1 моль/л, а через четыре секунды от начала реакции она стала 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции будет равна $\frac{1-0,6}{4} = 0,1$ моль/(л·с). Рассмотрим скорость реакции, протекающей по уравнению:



По мере расходования вещества А скорость реакции будет уменьшаться, как это показано на рис. 22. Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для определенного промежутка времени. Так, если концентрация вещества А в некоторый момент времени t_1 измеряется величиной c_1 , а в момент t_2 равна c_2 , то за промежуток вре-

мени $\Delta t = t_2 - t_1$ изменение концентрации вещества составит $\Delta c = c_2 - c_1$, откуда средняя скорость реакции \bar{v} равна:

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (IV.1)$$

Знак минус здесь ставится потому, что, несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $c_2 - c_1$, скорость реакции может быть только положительной величиной. Если же следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции—веществ С или D, то она в ходе реакции будет возрастать и поэтому в правой части приведенного уравнения нужно ставить знак плюс. Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике обычно рассматривают только *истинную скорость реакции* v , понимая под ней скорость в данный момент времени.

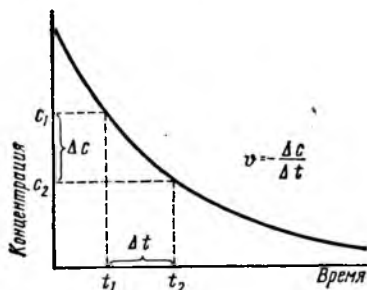


Рис. 22. Изменение концентрации реагирующего вещества во времени

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ и условий их протекания, из которых важнейшими являются кон-

центрация реагирующих веществ, температура и присутствие катализатора.

Влияние концентраций реагирующих веществ. Для того чтобы осуществилось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы или частицы должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. А число столкновений будет тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован **основной закон химической кинетики**, устанавливающий зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ:

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

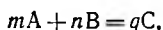
Для приведенной выше реакции этот закон выразится уравнением

$$v = k[A][B], \quad (IV.2)$$

где [А] и [В] — молярные концентрации веществ А и В, а k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*. Если взять А и В равными 1, нетрудно установить физический смысл константы k — она равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л. Следует иметь в виду, что понятие скорости реакции относится к данной реакции, а не к отдельным реагирующим веществам. Очевидно, что для каждой реакции при постоянной температуре ее константа скорости k будет величиной постоянной и, следовательно, зная k , можно сравнивать скорости химического взаимодействия различных веществ: чем больше k , тем быстрее реагируют данные вещества. Константа скорости реакции

зависит от температуры и от природы реагирующих веществ, но не зависит от концентраций последних.

Уравнение (IV.2), связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением реакции*. С его помощью можно вычислять изменение скорости реакции от изменения концентрации реагирующих веществ. Для реакции, записанной в форме



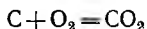
кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k [A]^m [B]^n,$$

где m и n — стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ.

В кинетическом уравнении концентрации реагирующих веществ возводятся в степени их стехиометрических коэффициентов.

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящиеся в твердом состоянии, ибо их концентрация постоянна и они реагируют лишь на поверхности, которая остается неизменной. Так, например, в реакции горения угля



соударения между молекулами кислорода и твердого вещества могут происходить только на поверхности раздела фаз, а значит масса твердой фазы не влияет на скорость реакции. В этом случае

$$v = k [C] [O_2].$$

Но $k[C]$ — постоянная величина, так как константа скорости и концентрация твердого вещества постоянны. Обозначим произведение постоянных величин через k' . Тогда $v = k'[O_2]$, т. е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа**, согласно которому *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза*. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (IV.3)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} — скорости реакции соответственно при конечной t_2 и начальной t_1 температурах, а γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10 градусов. Нетрудно заметить, что правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Дадим иную формулировку уравнения (IV.3). Примем $\gamma = 2$, скорость реакции при начальной температуре (например, при 300°C) за 1 и будем выражать с помощью уравнения (IV.3) скорость реакции v_{t_2} , определяя ее для разных температур (с ин-

тервалом в 10°). Тогда получим

	$T, ^\circ\text{C}$	v_t	
Арифметическая прогрессия	300	$2^0 = 1$	Геометрическая прогрессия
	310	$2^1 = 2$	
	320	$2^2 = 4$	
	330	$2^3 = 8$	
	340	$2^4 = 16$	
	400	$2^{10} = 1024$	

Из этой таблицы легко вывести следующее правило: при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии.

Температура влияет на скорость реакции, увеличивая константу скорости. Энергия активации. Значительные изменения скорости реакций с изменением температуры объясняет теория активации. Согласно этой теории, в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные молекулы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию, — этот процесс называется активацией. Один из способов активации молекул — увеличение температуры: при повышении температуры число активных молекул возрастает в геометрической прогрессии, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

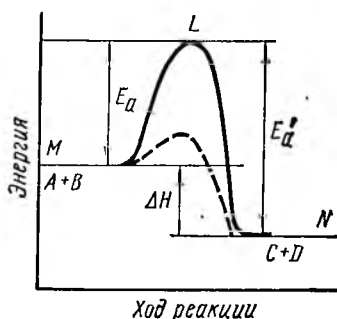


Рис. 23. Изменение энергии реагирующей системы:

M — энергетическое состояние системы до реакции (исходные вещества); N — то же, после реакции (продукты реакции); E_a — энергия активации прямого процесса; E'_a — энергия активации обратного процесса; L — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

энергия системы. При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая переходным состоянием или активированным комплексом (точка L), последующий распад которого приводит к образованию конечных продуктов C и D . Если при распаде активированного комплекса энергии выделяется больше, чем это необходимо для активации молекул, то реакция будет экзотермической, в противном случае — эндотермической.

Примером эндотермической реакции может служить обратный процесс — образование из веществ S и D веществ A и B . В этом случае начальному состоянию системы соответствует уровень энергии N , конечному — M , а энергия активации составляет $E_a + \Delta H$ (ΔH — тепловой эффект реакции). Для протекания эндотермических реакций требуется непрерывный подвод энергии.

Скорость реакции непосредственно зависит от энергии активации. Если энергия активации мала, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер сумеет преодолеть большое число молекул и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция будет идти медленно.

При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и реакция протекает с очень большой скоростью.

§ 42. Понятие о катализе

А нельзя ли увеличить скорость реакции, не повышая температуру (ее далеко не всегда можно увеличивать)? Такой способ имеется — это применение катализаторов. К тому же следует отметить, что применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций. Они изменяют ее по-разному: одни сильно ускоряют — положительный катализ, другие замедляют — отрицательный катализ. Примером первого может служить получение серной кислоты контактными или башенными способами, разложение бертолетовой соли в присутствии MnO_2 и многие другие. Примером второго — очень медленное взаимодействие раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта и др.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются каталитическими. На большинство химических реакций может быть оказано каталитическое воздействие.

Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность весьма различна. Она определяется изменением скорости реакции, вызываемым катализатором. Сам катализатор в конечные продукты реакции не входит.

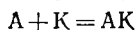
Различают *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный) катализ. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему — газовую или жидкую. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Примером может служить каталитическое окисление двуокиси серы оксидами азота в камерном способе получения серной кислоты (газовая фаза) или каталитическое разложение перекиси водорода в присутствии раствора солей (жидкая фаза). При гомогенных каталитических реакциях образуются промежуточные соединения катализатора с реагирующим веществом. Так, например, в реакции разложения перекиси водорода катализатор — раствор соли $K_2Cr_2O_7$ — образует с H_2O_2 промежуточное пероксидное соединение (от этого изменяется окраска раствора), которое затем распадается с выделением кислорода. Благодаря этим процессам скорость реакции разложения перекиси водорода сильно возрастает.

При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор является твердым веществом, а реагирующие вещества — газами или жидкостями. Примерами могут служить окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложение перекиси водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или двуокиси марганца (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность твердого катализатора будет зависеть от свойств его поверхности (величины, химического состава, строения и состояния).

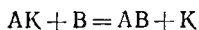
Действие положительных катализаторов сводится к уменьшению необходимой энергии активации, другими словами, к снижению высоты энергетического барьера

(см. на рис. 23 пунктирную кривую). В присутствии катализатора образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии, чем без него, а потому скорость реакции сильно возрастает.

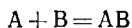
Механизм действия катализаторов может быть различным, но наиболее распространенный — образование *промежуточных соединений* с одним из реагирующих веществ. Так, если медленно протекающую реакцию $A+B=AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение:



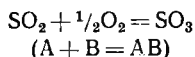
Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается:



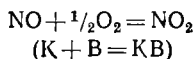
Энергия активации этого процесса также мала, а потому реакция протекает с достаточной скоростью. Если теперь оба процесса, протекающие одновременно, суммировать, то получим окончательное уравнение реакции:



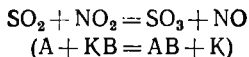
Приведем конкретный пример — окисление SO_2 и SO_3 с помощью катализатора NO :



Реакция идет медленно. После введения катализатора происходит образование промежуточного соединения:



и далее:



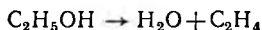
В гетерогенном катализе поверхность катализатора неоднородна. Полагают, что на ней имеются так называемые *активные центры*, на которых главным образом и протекают каталитические реакции. Реагирующие вещества адсорбируются на этих центрах, в результате чего увеличивается концентрация их на поверхности катализатора. А это отчасти приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабляются связи между атомами и они становятся более реакционноспособными. И в этих случаях реакция ускоряется благодаря снижению энергии активации (в том числе за счет образования поверхностных промежуточных соединений).

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердого катализатора. Такие вещества называются *каталитическими ядами*. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества подвергают очистке от каталитических ядов, а уже отравленные катализаторы регенерируют.

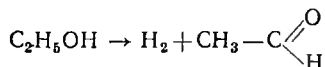
Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действие катализаторов данной реакции, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются *промоторами* (промоторование платиновых катализаторов добавками железа, алюминия и др.).

Следует особо отметить, что действие катализаторов является избирательным, поэтому, применяя разные катализаторы, можно получать из одного и того же вещества различные продукты. Так, например, в присутствии катализатора оксида алюминия Al_2O_3 при $300^\circ C$ из эти-

лового спирта образуются вода и этилен:



а при той же температуре, но уже в присутствии мелко раздробленной меди, из этилового спирта образуются водород и уксусный альдегид:



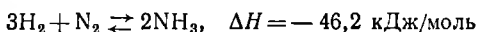
Опыт показывает, что для каждой реакции имеется свой катализатор.

Роль катализаторов в химическом производстве исключительно велика. Получение серной кислоты, синтез аммиака, получение из твердого угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, получение искусственного каучука, пластмасс, гидрогенизация жиров — вот далеко не полный перечень важнейших производств, где применяются катализаторы. Очевидно, поиски новых, все более совершенных катализаторов будут способствовать повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции.

Большая роль принадлежит биологическим катализаторам — так называемым *ферментам*. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

§ 43. Химическое равновесие

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением *химического равновесия*. В реакции



равновесие наступает тогда, когда в единицу времени будет образовываться столько же молекул аммиака, сколько их будет распадаться на молекулы азота и водорода. Следовательно, в общем случае *химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой*.

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется *подвижным* или *динамическим равновесием*. И поскольку действие обеих реакций взаимно уничтожается, то в реагирующей смеси видимых изменений не происходит: концентрации всех реагирующих веществ — как исходных, так и образующихся — остаются строго постоянными. Поэтому такие концентрации называются *равновесными*. Они обычно обозначаются формулами молекул реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки: $[H_2]$, $[N_2]$, $[NH_3]$ и т. д.

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрации реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ — и давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается и концентрация всех реагирующих веществ будет изменяться до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход

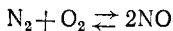
реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением* (или сдвигом) *химического равновесия*. Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия вправо. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещается влево.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации, температуры и давления определяется общим положением, известным под названием *принципа Ле-Шателье* или *принципа подвижного равновесия*. Согласно этому принципу, *если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие* (изменяются концентрация, температура, давление), *то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие*.

Поясним это на примере приведенной выше реакции синтеза аммиака. Если внешнее воздействие будет состоять в увеличении концентрации азота или водорода, то тем самым оно будет благоприятствовать реакции, вызывающей уменьшение концентрации этих веществ, и, следовательно, равновесие сместится вправо. Соответственно, увеличение концентрации аммиака будет смещать равновесие влево.

Поскольку прямая реакция, как видно из уравнения, протекает с выделением теплоты, то повышение температуры смеси будет благоприятствовать протеканию реакции с поглощением теплоты, и равновесие сместится влево, а понижение температуры вызовет смещение равновесия вправо.

Что касается влияния давления на смещение равновесия, то для его оценки необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. В приведенном выше примере в левой части уравнения содержатся четыре молекулы, а в правой — две. Поскольку увеличение давления должно благоприятствовать процессу, ведущему к уменьшению числа молекул, то в данном случае равновесие сместится вправо. Очевидно, что уменьшение давления сместит равновесие влево. Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в левой части равно числу молекул в правой части, например



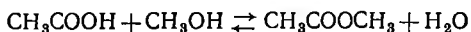
то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Следует заметить, что все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции. Поэтому на смещение равновесия они не оказывают влияния и только способствуют более быстрому его достижению.

Способы смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле-Шателье, играют огромную роль в химии. Так, с его помощью можно определить оптимальные условия осуществления приведенной реакции синтеза аммиака из азота и водорода (см. § 95).

Не только синтез аммиака, но и многие другие промышленные процессы были освоены благодаря применению способов смещения равновесия в направлении, обеспечивающем высокий выход получаемого вещества. При этом во многих процессах смещение химического рав-

равновесия вправо достигается путем вывода образующихся веществ из реакционной зоны. Так, например, чтобы сместить реакцию этерификации

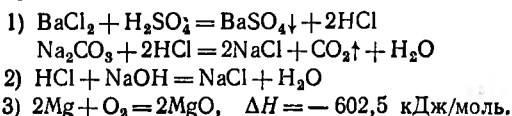


в сторону образования метилацетата, в систему вводят серную кислоту, поглощающую воду.

Примеры смещения равновесия, устанавливающегося между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации, приведены в § 49.

В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами химическое равновесие смещают в сторону образования конечных продуктов, и обратимая реакция становится практически необратимой.

У необратимых реакций обратный процесс выражен весьма незначительно. Обычно к ним относят те реакции, при протекании которых: 1) один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции, т. е. выпадает в виде осадка, выделяется в виде газа; 2) образуется малодиссоциированное соединение; 3) реакция сопровождается большим выделением энергии. Вот соответствующие примеры:



В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка.

§ 44. Решение типовых задач

Задача 1. Как изменится скорость реакции между оксидом углерода (II) и кислородом, если концентрацию оксида углерода (II) увеличить в 5 раз?

Решение. Реакция протекает в соответствии с уравнением



Согласно основному закону химической кинетики, начальная скорость реакции v_1 равна

$$v_1 = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2],$$

а после увеличения концентрации оксида углерода (II) в 5 раз

$$v_2 = k (5 [\text{CO}])^2 [\text{O}_2] = 25k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2].$$

Следовательно, скорость реакции возрастает в

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{25k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]} = 25 \text{ раз.}$$

Задача 2. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$. Исходная концентрация А равна 1,6 моль/л, а вещества В — 0,8 моль/л. Константа скорости реакции k равна 0,9. Вычислить скорость реакции в

начальный момент, а также в момент, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л.

Решение. Начальная скорость реакции v_1 будет равна

$$v_1 = k [A]^2 [B] = 0,9 (1,6)^2 \cdot 0,8 = 1,84.$$

Через некоторое время концентрация вещества уменьшится на 0,2 моль/л и станет равной $1,6 - 0,2 = 1,4$ моль/л. В соответствии с уравнением реакции концентрация вещества В за то же время должна уменьшиться на 0,1 моль/л (так как с двумя молекулами вещества А реагирует одна молекула вещества В) и составит $0,8 - 0,1 = 0,7$ моль/л. Тогда скорость реакции станет равной

$$v_2 = 0,9 (1,4)^2 \cdot 0,7 = 1,24.$$

Задача 3. При температуре 200°C некоторая реакция заканчивается за 32 мин. Через сколько минут закончится эта реакция при 250°C и при 150°C , если температурный коэффициент скорости реакции равен 4?

Решение. При увеличении температуры от 200 до 250°C скорость реакции возрастет в соответствии с правилом Вант-Гоффа в

$$\frac{250 - 200}{4 \cdot 10} = 4^5 = 1024 \text{ раза.}$$

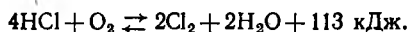
Следовательно, если эта реакция при 200°C заканчивалась за 32 мин, то при 250°C она закончится за $32 : 1024 = 0,03$ мин = 1,8 с. При 150°C реакция будет протекать медленнее в

$$\frac{200 - 150}{4 \cdot 10} = 4^5 = 1024 \text{ раза}$$

и закончится через

$$32 \cdot 1024 = 32\,768 \text{ мин} = 22,8 \text{ суток.}$$

Задача 4. В замкнутой системе реакция взаимодействия хлороводорода с кислородом обратимая:



Какое влияние на равновесную концентрацию $[\text{Cl}_2]$ окажут: а) увеличение давления; б) увеличение концентрации кислорода; в) повышение температуры; г) введение катализатора?

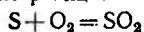
Решение. При протекании реакции общее число молей веществ уменьшается от 5 до 4. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье повышение давления приводит к увеличению $[\text{Cl}_2]$.

Увеличение концентрации кислорода также сместит равновесие вправо, т. е. возрастет $[\text{Cl}_2]$.

Поскольку данная реакция экзотермическая, то повышение температуры сместит равновесие влево — концентрация $[\text{Cl}_2]$ уменьшится. Катализатор одинаково ускоряет прямую и обратную реакции. Поэтому в его присутствии концентрация $[\text{Cl}_2]$ не изменится.

Задача 5. Как изменится скорость реакции горения серы, если уменьшить объем системы в 5 раз?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Так как в кинетическое уравнение этой реакции концентрация твердого вещества не входит, то скорость реакции зависит лишь от концентрации кислорода:

$$v_1 = k [\text{S}] [\text{O}_2] = k' [\text{O}_2],$$

где $k' = k [\text{S}]$.

При уменьшении объема системы в 5 раз концентрация кислорода возрастет в пять раз. Тогда

$$v_2 = k' \cdot 5[O_2] = 5k' [O_2].$$

Отсюда

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{5k' [O_2]}{k' [O_2]} = 5,$$

т. е. при уменьшении объема системы в 5 раз скорость реакции возрастет также в 5 раз.

§ 45. Задачи для самостоятельного решения

1. Как изменилась скорость реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом, если их исходные концентрации были равны по 0,1 моль/л, а через некоторое время стали 0,05 моль/л?

2. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 100 раз? Температурный коэффициент реакции равен 2.

3. Во сколько раз увеличится скорость реакции взаимодействия водорода и брома, если концентрации исходных веществ увеличить в 2 раза?

4. Как изменится скорость реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, если уменьшить объем системы в 3 раза?

5. Скорость химической реакции при $20^\circ C$ равна 1 моль/(л·с). Вычислить скорость этой реакции при $60^\circ C$, если температурный коэффициент реакции равен 3.

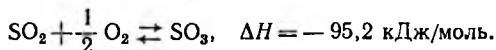
6. На сколько градусов надо повысить температуру газообразной реакции, чтобы ее скорость увеличилась в 729 раз ($\gamma = 3$)?

7. Как изменится скорость химической реакции $Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$, если давление системы увеличить в 5 раз?

8. Как изменится скорость реакции образования аммиака из водорода и азота с уменьшением давления газовой смеси вдвое?

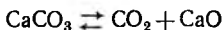
9. Как повлияет повышение давления на смещение равновесия в системах: а) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$; б) $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$?

10. Образование оксида серы (VI) можно выразить уравнением:



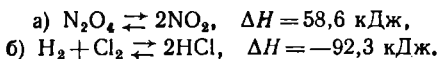
Изменение каких параметров будет способствовать смещению равновесия в сторону образования SO_3 ? Как изменится равновесная концентрация каждого из веществ системы при добавлении кислорода?

11. Как повлияет повышение температуры и давления на смещение равновесия реакции разложения карбоната кальция при высокой температуре



12. Как повлияет повышение давления на равновесие следующих реакций: а) $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$; б) $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$; в) $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$.

13. Как влияет повышение температуры на равновесие систем:



14. В каком направлении сместится равновесие реакции $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ при понижении давления?

15. Какова относительная скорость прямой реакции по сравнению со скоростью обратной реакции в состоянии равновесия?

16. Как влияет катализатор на условия равновесия химической реакции?

17. Как надо изменить концентрацию, давление и температуру гомогенной системы



чтобы сместить равновесие в сторону разложения PCl_5 ?

18. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если температуру газовой смеси понизить от 140 до 100°C ($\gamma=3$)?

19. При увеличении температуры на 50°C скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить температурный коэффициент реакции.

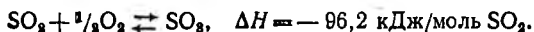
20. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, чтобы скорость реакции возросла в 125 раз?

21. Как изменится скорость химической реакции $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$, если давление системы увеличить в два раза?

22. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ при уменьшении объема газовой смеси в 4 раза?

23. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 40°C ($\gamma=2$)?

24. Какова относительная скорость прямой реакции по сравнению со скоростью обратной реакции в состоянии равновесия!



25. Две реакции протекают с такой скоростью, что за единицу времени образуется: а) в первой реакции — 3 г сероводорода; б) во второй реакции — 10 г иодоводорода. Какая из этих реакций протекает с наибольшей скоростью?

Глава V

РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Растворы — это однородные системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия. Так, например, раствор серной кислоты состоит из растворителя — воды (первый компонент), растворенного вещества — кислоты (второй компонент) и продуктов их взаимодействия — гидратированных ионов: H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} (см. § 50).

В природе и технике растворы имеют огромное значение. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды являются растворами. Многие химические реакции протекают в растворах.

Растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Примером первых могут быть растворы солей в воде; примером вторых — сплав никеля и меди (из которых делают разменную монету) или сплав

серебра и золота; примером третьих — смеси газов, воздух. Наибольшее значение имеют жидкие (водные) растворы, которые рассматриваются в курсе химии средней школы.

§ 46. Растворимость веществ в воде

Растворимость — это свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе.

В воде могут растворяться твердые, жидкие и газообразные вещества.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы: 1) хорошо растворимые, 2) малорастворимые и 3) практически нерастворимые. Последние часто называют нерастворимыми веществами. Однако следует отметить, что абсолютно нерастворимых веществ нет. Если опустить в воду стеклянную палочку или кусочек золота или серебра, то они в ничтожно малых количествах все же растворяются в воде. Как известно, растворы серебра или золота в воде убивают микробов.

Стекло, серебро, золото — это примеры практически нерастворимых в воде веществ (твердые вещества). К ним следует также отнести керосин, растительное масло (жидкие вещества), инертные газы (газообразные вещества). Примерами малорастворимых в воде веществ могут служить гипс, сульфат свинца (твердые вещества), диэтиловый эфир, бензол (жидкие вещества), метан, азот, кислород (газообразные вещества).

Многие вещества в воде растворяются весьма хорошо. Примерами таких веществ могут служить сахар, медный купорос, едкий натр (твердые вещества), спирт, ацетон (жидкие вещества), хлороводород, аммиак (газообразные вещества).

Из приведенных примеров следует, что растворимость прежде всего зависит от природы веществ.

Часто малорастворимые и практически нерастворимые вещества объединяют одним названием — малорастворимые. Тогда говорят только о растворимых и малорастворимых веществах. Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора. Чаще всего ее выражают максимальным числом граммов вещества, которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Это количество называется *коэффициентом растворимости* или просто *растворимостью вещества*. Так, например, при 18°C в 100 г воды растворяется 51,7 г соли $Pb(NO_3)_2$ (т. е. растворимость этой соли при 18°C равна 51,7). Если сверх этого количества при той же температуре еще добавить нитрата свинца, то соль растворяться не будет, она будет выпадать в виде осадка.

Раствор, который при данной температуре находится в равновесии с избытком растворяемого вещества (осадком), называется *насыщенным*. Чтобы приготовить насыщенный раствор, надо в воду при данной температуре добавлять при перемешивании вещество до тех пор, пока не образуется осадок, т. е. избыток вещества останется нерастворенным. В этом случае наступит динамическое равновесие меж-

ду раствором и избытком растворимого вещества: сколько частиц вещества будет переходить в раствор, столько их будет выделяться (кристаллизоваться) из раствора. В насыщенном растворе при данной температуре содержится максимально возможное количество растворенного вещества.

В *ненасыщенном* растворе содержится меньше вещества, а в *пересыщенном* — больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы. Простое сотрясение сосуда или введение в раствор кристаллика соли вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества.

Говоря о растворимости вещества, всегда надо указывать температуру. Как правило, растворимость твердых веществ с увеличением температуры возрастает. Однако имеются вещества, растворимость которых при увеличении температуры увеличивается очень незначительно, например NaCl , AlCl_3 , или даже уменьшается, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Li_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Растворимость газов с повышением температуры уменьшается, а с повышением давления — увеличивается.

Зависимость растворимости различных веществ от температуры наглядно изображается графически с помощью *кривых растворимости* (рис. 24). По оси

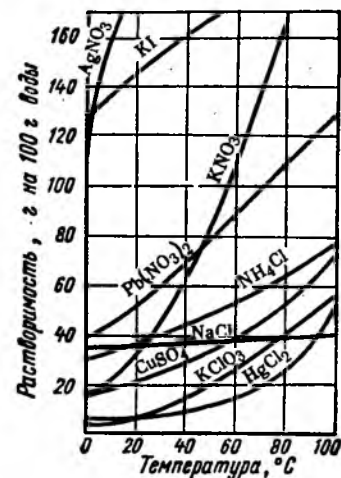


Рис. 24. Кривые растворимости твердых веществ

абсцисс откладывают температуру, по оси ординат — растворимость.

С помощью кривых растворимости легко рассчитать, сколько соли выпадает из раствора при его охлаждении. Например, если взять 100 г воды и приготовить при 45°C насыщенный раствор нитрата калия, а затем его охладить до 0°C , то, как следует из кривой растворимости, должно выпасть 60 г кристаллов соли.

Выделение вещества из раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. При этом вещество получается чистым. Если в растворе содержались примеси, то он по отношению к примесям будет ненасыщенным даже при понижении температуры и примеси не выпадут в осадок. На этом основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

§ 47. Способы выражения концентрации растворов

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя.

Для приблизительного выражения концентрации растворов применяют термины *концентрированный* и *разбавленный*.

Концентрированный раствор содержит много растворенного вещества: количество растворенного вещества сравнимо с количеством растворителя. Например, при 20°C в 100 г воды растворено 20 г медного купороса. Это будет концентрированный раствор (20 и 100 сравнимые величины).

Разбавленный раствор содержит очень малое количество растворенного вещества по сравнению с количеством растворителя. Например, в 100 г воды растворено 0,2 г медного купороса. Это будет разбавленный раствор (0,2 г соли очень мало по сравнению со 100 г растворителя).

Границы между концентрированными и разбавленными растворами условны.

Концентрированный раствор может быть ненасыщенным. Если при 45°C в 100 г воды растворено 50 г сахара, то, согласно определению, это будет концентрированный раствор. Но он же одновременно является и ненасыщенным раствором, поскольку при 45°C в 100 г воды могут максимально раствориться 245 г сахара.

В то же время при 20°C в 100 г воды максимально может раствориться 0,21 г гипса. Это раствор насыщенный. Но он одновременно является разбавленным, так как количество растворенного гипса по сравнению с количеством растворителя очень мало.

Существуют различные способы точного выражения концентрации растворов: процентная (весовая и объемная), молярная, нормальная и др.

Весовая процентная концентрация выражается числом граммов растворенного вещества, содержащимся в 100 г раствора. Например, 5%-ный раствор серной кислоты содержит 5 г кислоты в 100 г раствора, или, что то же самое, 5 г кислоты приходится на $100 - 5 = 95$ г воды.

Объемная процентная концентрация выражается числом объемов растворенного вещества в 100 объемах раствора.

Процентная концентрация — безразмерная величина.

Молярная концентрация, или молярность, выражается числом молей растворенного вещества, содержащимся в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моля вещества, то он называется децимолярным, 0,01 моля — сантимольным, 0,001 моля — миллимолярным.

Молярность раствора обычно обозначается буквой М. Например, 1 М H_2SO_4 — молярный раствор серной кислоты, 1 л такого раствора содержит 98 г H_2SO_4 ; 0,01 М H_2SO_4 — сантимольный раствор серной кислоты, 1 л его содержит 0,01 моля, т. е. 0,98 г H_2SO_4 , и т. д.

Чтобы приготовить, например, децимолярный раствор едкого натра, надо взвесить 0,1 моля его, т. е. 4 г, ввести в литровую мерную колбу, на горлышке которой отмечен объем, точно равный 1 л, добавить воды до полного растворения едкого натра и затем раствор довести до метки (нижняя часть мениска должна касаться метки).

Размерность молярной концентрации — моль/л.

Моляльная концентрация, или моляльность, выражается числом молей растворенного вещества, содержащимся в килограмме растворителя. Например, одномоляльный раствор серной кислоты состоит из 98 г кислоты и 1 кг воды. Если в 1 кг воды растворено $\frac{1}{2}$ моля вещества, то такой раствор называется полумоляльным.

Размерность моляльной концентрации — моль/кг.

Нормальная концентрация, или нормальность, выражается числом грамм-эквивалентов вещества, содержащимся в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 г-экв растворенного вещества, называется нормальным. Если в 1 л раствора содержится 0,1 г-экв вещества, то он называется децинормальным, 0,01 г-экв — сантинормальным, 0,001 г-экв — миллинормальным.

Нормальность обычно обозначается буквой *n*. (иногда *N*). Так, например, 1 *n*. H_2SO_4 — нормальный раствор серной кислоты, 1 л такого раствора содержит 1 г-экв, т. е. 49 г H_2SO_4 ; 0,01 *n*. NaOH — санинормальный раствор едкого натра,

1 л его содержит 0,01 г-экв, т. е. $\frac{40}{100} = 0,4$ г NaOH, и т. д.

Нормальный раствор готовится аналогично молярному.

Размерность нормальной концентрации — г-экв/л.

Зная нормальность раствора *N* и эквивалент растворенного вещества *Э*, легко вычислить, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора. Для этого надо массу растворенного вещества *NЭ* разделить на 1000.

Количество растворенного вещества в граммах, содержащееся в 1 мл раствора, называется титром раствора. Обычно принято титр обозначать буквой *T*. Тогда

$$T = \frac{NЭ}{1000}. \quad (V.1)$$

Например:

$$T_{0,1\% \text{ н. } H_2SO_4} = \frac{0,1 \cdot 49}{1000} = 0,0049 \text{ г/мл.}$$

Раствор с известным титром (концентрацией) называется титрованным.

Чтобы приготовить титрованный раствор, надо взять точную навеску вещества, растворить в воде и довести до определенного объема.

Пользуясь титрованным раствором щелочи, можно определить концентрацию (нормальность) раствора кислоты. Для этого надо найти объемы растворов щелочи и кислоты, в которых они эквивалентны между собой. Такие объемы находят посредством титрования, т. е. постепенного прибавления одного раствора к другому до окончания реакции. Конец реакции определяется с помощью индикаторов — веществ, имеющих разную окраску в кислом и щелочном растворах. Обычно титрование применяют для определения концентрации одного вещества при помощи титрованного раствора другого вещества.

При титровании удобно пользоваться нормальными растворами, так как растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях эти растворы реагируют между собой в объемах, обратно пропорциональных их нормальностям, например:

$$\frac{N_k}{N_{щ}} = \frac{v_{щ}}{v_k} \quad (V.2)$$

или

$$N_k v_k = N_{щ} v_{щ}, \quad (V.3)$$

где N_k — нормальность раствора кислоты; $N_{щ}$ — нормальность раствора щелочи; v_k — объем раствора кислоты; $v_{щ}$ — объем раствора щелочи.

Этим соотношением пользуются при вычислении результатов титрования. Зная какие-либо три величины из каждого уравнения, легко определить четвертую.

Очень важно уметь переходить от одного способа выражения концентрации к другому, например от процентной концентрации к молярной или нормальной, и наоборот.

Для того чтобы перейти от одного способа выражения концентрации к другому, надо знать исходную концентрацию раствора и его плотность. В качестве примера вычислим молярность и нормальность раствора серной кислоты, процентная концентрация которого равна 62%, а плотность 1,520 (при 20°C). Для решения этой задачи необходимо определить массу растворенного вещества в 1 л раствора и соответствующее ей число молей и грамм-эквивалентов.

Объем, который занимают 100 г исходного раствора, равен

$$\frac{100}{1,52} = 65,8 \text{ мл.}$$

Так как в 65,8 мл 62%-ного раствора содержится 62 г серной кислоты, то в 1 л ее будет содержаться

$$\frac{62}{65,8} 1000 = 942 \text{ г.}$$

Отсюда число молей и грамм-эквивалентов серной кислоты, содержащихся в 942 г кислоты, будет соответственно равно

$$942:98 = 9,6 \text{ моля или } 942:49 = 19,2 \text{ г-эquiv.}$$

Следовательно, концентрация 62%-ного раствора серной кислоты равна 9,6 М или 19,2 н.

Обычно на вычисление концентрации растворов, растворимости и связанных с ними величин приводится много задач. Наиболее важные типы задач рассмотрены в § 56.

✓ § 48. Тепловые явления при растворении

Растворение веществ сопровождается тепловым эффектом. При этом в зависимости от природы вещества обычно или выделяется или поглощается теплота. При растворении в воде таких веществ, как едкий натр, серная кислота, происходит сильное разогревание раствора, а при растворении, например, нитрата аммония NH_4NO_3 раствор сильно охлаждается. В первом случае процесс образования раствора является экзотермическим (теплота растворения $\Delta H < 0$), во втором случае — эндотермическим ($\Delta H > 0$).

Химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем приводит к образованию соединений, которые называются солями, а если растворителем является вода, то они называются гидратами. Это роднит растворы с химическими соединениями.

Великий русский химик Д. И. Менделеев создал химическую теорию растворов. Эту теорию он обосновал многочисленными опытными данными, которые изложены в его книге «Исследования водных растворов по их удельному весу», вышедшей в 1887 г.

«Растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом», — писал Менделеев в этой книге. Мы теперь знаем природу этих сил. Химическая связь между ионами растворенного вещества и растворителем возникает по донорно-акцепторному механизму (см. стр. 63). Ионы присоединяют полярные молекулы воды, в результате образуются гидратированные ионы (поэтому, например, в растворе ион меди (II) — голубой, в безводном сульфате меди — бесцветный). Во многих случаях такие соединения непрочны и легко разлагаются при выделении их в свободном виде. Однако в ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора путем кристаллизации. Из раствора выпадают кристаллы, содержащие молекулы воды.

Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются кристаллогидратами, а вода, входящая в состав кристаллогидра-

тов, называется *кристаллизационной*. Примеры кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидратами являются многие природные минералы. Многие вещества (в том числе и органические) получают в чистом виде в форме кристаллогидратов.

Д. И. Менделеев доказал существование гидратов серной кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также гидратов ряда других веществ*.

Таким образом, растворение не только физический, но и химический процесс. Растворы образуются путем взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя. Между химическими соединениями и растворами нет границ, подчеркивал ученик Д. И. Менделеева Д. П. Коновалов.

Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и смесями. Как и химические соединения, они однородны и характеризуются тепловыми явлениями. С другой стороны, в отличие от химических соединений, растворы не подчиняются закону постоянства состава; они, как и смеси, могут быть легко разделены на составные части. Процесс растворения есть физико-химический процесс, а растворы — физико-химические системы.

Много внимания изучению растворов уделял М. В. Ломоносов. Он провел исследования по установлению зависимости растворимости веществ от температуры, изучал выделение и поглощение теплоты при растворении и открыл охлаждающие смеси. М. В. Ломоносов впервые установил, что растворы замерзают при более низкой температуре, чем растворитель. Он же дал молекулярно-кинетическое объяснение растворению, близкое к современному, полагая, что частицы растворенного вещества равномерно распределяются среди частиц растворителя.

Около 40 лет научной работы посвятил изучению растворов Д. И. Менделеев. Его химическая теория растворов оказалась весьма плодотворной. На ее основе возникли новые научные дисциплины. Ныне эта теория общепризнана.

√ § 49. Электролитическая диссоциация

Хорошо известно, что имеются вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. С другой стороны, имеются вещества, которые в тех же условиях электрический ток не проводят. Первые вещества получили название *электролитов*, вторые — *неэлектролитов*.

К электролитам относятся кислоты, соли и основания, к неэлектролитам — большинство органических соединений.

Электролиты — проводники второго рода. В растворе они распадаются на ионы. Очевидно, чем больше будет ионов в растворе, тем лучше он будет проводить электрический ток. Сама вода электрический ток проводит очень плохо.

Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется электролитической диссоциацией.

* В химических формулах гидратов и кристаллогидратов формулу воды пишут отдельно (через точку), например, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

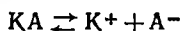
Для объяснения поведения электролитов шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации. Сущность этой теории можно свести к следующим трем положениям.

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы — положительные и отрицательные.

2. Под действием электрического тока ионы движутся: положительно заряженные — к катоду, отрицательно заряженные — к аноду. Поэтому первые называются *катионами*, вторые — *анионами*.

3. Процесс диссоциации — процесс обратимый. Это означает, что параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциацией) идет процесс соединения ионов в молекулы (моляризация).

Последнее обстоятельство заставляет в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставить знак обратимости. Например, уравнение диссоциации молекулы электролита КА на катион K^+ и анион A^- записывается так:



Существенным является вопрос о механизме электролитической диссоциации. В самом деле, почему электролиты диссоциируют на ионы? Учение о химической связи атомов в молекулах помогает ответить на этот вопрос. Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью. «Молекулы» таких веществ, или «ионные пары» (см. стр. 121), уже состоят из ионов. При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения, в результате связь между ионами ослабевает, происходит диссоциация на ионы (рис. 25). При этом, как показано на рисунке, образуются гидратированные ионы, т. е. ионы химически связаны с молекулами воды.

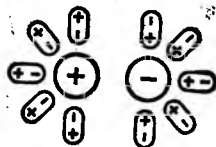


Рис. 25. Взаимодействие ионов с диполями воды

Если к ионным соединениям не применять термин «молекула» (см. стр. 65), то следует говорить об ориентации диполей воды вокруг ионов кристалла, а последующее их взаимодействие приводит к отрыву ионов от кристалла и переходу их в раствор.

Аналогичным образом диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи. Здесь также вокруг каждой полярной молекулы вещества ориентируются диполи воды, которые притягиваются своими отрицательными полюсами к положительному полюсу молекулы и положительными полюсами — к отрицательному полюсу. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, при этом полярная молекула превращается в ионную и затем легко распадается на гидратированные ионы (рис. 26).

Основоположником такого взгляда на электролитическую диссоциацию был известный русский химик И. А. Каблуков.

§ 50. Гидратация ионов

И. А. Каблуков показал, что теорию электролитической диссоциации нельзя объяснить без химической теории растворов Д. И. Менделеева.

Действительно, при растворении происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем, которое приводит к образованию гидратов, а затем диссоциации их на ионы (рис. 26). Эти ионы связаны с молекулами воды, т. е. гидратированы. Каблуков по-

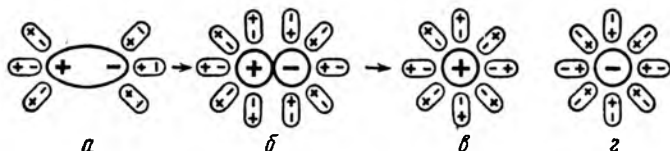


Рис. 26. Схема диссоциации полярной молекулы на ионы: *а* — полярная молекула в начале гидратации; *б* — переход полярной молекулы в ионную под действием диполей воды; *в* — гидратированный катион; *г* — гидратированный анион

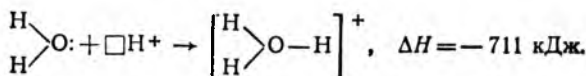
лагал, что в растворе содержатся только гидратированные ионы. Гидратация ионов (в общем случае — сольватация) — основная причина диссоциации. Она отчасти затрудняет их обратное соединение в молекулу.

Гидратированные ионы могут иметь как постоянное, так и переменное количество молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ион водорода H^+ , удерживающий одну молекулу воды. Это гидратированный протон $H^+(H_2O)$. В научной литературе его изображают H_3O^+ (или OH_3^+) и называют *ионом гидроксония*.

Следует помнить, что в растворах нет иона H^+ , а есть только ион H_3O^+ , который для простоты условно обозначают символом H^+ . А говоря об ионе водорода в растворах, всегда имеют в виду ион гидроксония*.

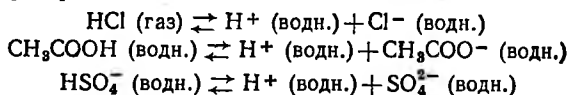
Правда, в последнее время мнения химиков разделились. Одни полагают, что в растворе существуют только ионы гидроксония H_3O^+ , а другие считают, что помимо иона H_3O^+ имеются также ионы $H_9O_4^+$ (который можно представить как $H^+ \cdot 4H_2O$ или $H_3O^+ \cdot 3H_2O$) и $H_7O_3^+$ ($H^+ \cdot 3H_2O$ или $H_3O^+ \cdot 2H_2O$). Какие из этих ионов существуют в растворе, экспериментально не подтверждено. Большинство других ионов также образуют гидраты переменного состава. Поэтому лучше не изображать ион водорода как H_3O^+ , или $H_9O_4^+$, или $H_7O_3^+$, а как H^+ (водн.), что означает гидратированный ион водорода. Аналогично следует поступать и при написании других гидратирован-

* Механизм возникновения прочной ковалентной связи в ионе H_3O^+ донорно-акцепторный (см. стр. 62):



Молекула воды — донор, протон — акцептор.

ных ионов. Например:



Но обычно для простоты написания эти индексы опускают.

Следовало бы гидратированные ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации, изображать иначе, чем ионы, образующиеся при отдаче или присоединении электронов. Мы будем их обозначать одинаково и помнить, что между ними есть разница: первые гидратированы, вторые не гидратированы.

Заряды положительных ионов обозначаются знаком +, отрицательных знаком —, а число зарядов каждого иона, если оно больше единицы, указывается цифрой, которая ставится перед знаком заряда. Например, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

§ 51. Степень диссоциации

Поскольку электролитическая диссоциация — процесс обратимый, в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются *степенью диссоциации* α , которая представляет собой отношение числа распавшихся на ионы молекул n к общему числу растворенных молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N}. \quad (\text{V.4})$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha=0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha=1$ или 100%, то электролит полностью распадается на ионы. Если же $\alpha=70\%$, то это означает, что из 100 молекул данного электролита 70 распалось на ионы.

На степень электролитической диссоциации оказывают влияние следующие факторы.

1. Природа растворителя. Это связано с величиной диэлектрической проницаемости ϵ . У воды $\epsilon=80,4$, а у бензола $\epsilon=2,3$.

Как следует из закона Кулона, сила (f) электростатического притяжения двух разноименных заряженных частиц зависит не только от величины их зарядов (e_1 и e_2), расстояния между ними (r), но и от природы среды, в которой взаимодействуют заряженные частицы, т. е. от ϵ :

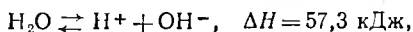
$$f = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}. \quad (\text{V.5})$$

Притяжение ионов в воде в 80,4 раза слабее, чем в вакууме. Поэтому хлороводород хорошо диссоциирует в воде и практически не диссоциирует в бензоле.

2. Природа растворенного вещества. Различные вещества, будучи растворены в воде, диссоциируют по-разному. Например, соляная кислота во много раз лучше диссоциирует, чем уксусная.

Сахар, хорошо растворяясь в воде, вовсе не диссоциирует на ионы ($\alpha=0$). По степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые (см. ниже).

3. **Температура.** У сильных электролитов с повышением температуры степень диссоциации уменьшается, у слабых проходит через максимум (в области 60°C). В особом положении находится вода. Так как процесс диссоциации воды эндотермический:

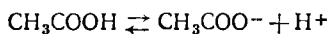


то с повышением температуры (в соответствии с принципом Ле-Шателье) степень диссоциации воды сильно возрастает, однако уже после 200°C она падает.

4. **Концентрация раствора.** С увеличением концентрации раствора степень диссоциации уменьшается, как это следует из принципа Ле-Шателье.

5. **Наличие одноименных ионов.** Прибавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации. Это положение также находится в соответствии с принципом Ле-Шателье.

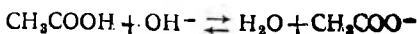
Рассмотрим смещение равновесия, устанавливающегося между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации, примером которой может служить процесс:



Установившееся равновесие можно смещать вправо или влево. Так, при разбавлении раствора уксусной кислоты водой равновесие сместится вправо — при этом возрастает степень диссоциации кислоты. И наоборот, при упаривании раствора равновесие будет смещаться влево и степень диссоциации соответственно уменьшается.

Смещения равновесия можно добиться также, изменяя равновесные концентрации находящихся в растворе ионов. Так, при введении в раствор уксусной кислоты ацетат-иона CH_3COO^- (путем прибавления раствора ацетата натрия CH_3COONa) равновесие сместится влево и степень диссоциации кислоты уменьшится. Аналогичный эффект даст и введение в раствор ионов H^+ (путем прибавления раствора сильной кислоты).

Отсюда можно сделать важный вывод о том, что *прибавление к раствору слабого электролита одноименных ионов* (одинаковых с ионами электролита) *уменьшает степень диссоциации этого электролита*. И наоборот, *уменьшение концентрации одного из ионов смещает равновесие вправо*. Последнего результата можно достигнуть, добавляя, например, к раствору слабой кислоты раствор щелочи (гидроксид-ионы). В этом случае ионы водорода слабой кислоты связываются в малодиссоциированные молекулы воды:



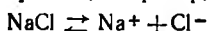
§ 52. Сильные и слабые электролиты

Различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся:

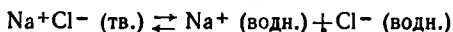
- 1) почти все соли;
- 2) многие минеральные кислоты, например, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$;
- 3) основания щелочных и щелочноземельных металлов.

Диссоциация сильного электролита, например, $NaCl$ изображается уравнением



Как отмечалось на стр. 65, в кристалле поваренной соли отсутствуют молекулы $NaCl$. При растворении кристаллическая структура разрушается, гидратированные ионы переходят в раствор. Молекулы в растворе отсутствуют.

Поэтому в растворах сильных электролитов лишь условно можно говорить о недиссоциированных молекулах. Это скорее будут ионные пары (Na^+Cl^-), т. е. находящиеся близко друг около друга противоположно заряженные ионы (сблизившиеся до расстояния, равного сумме радиусов ионов). Это якобы недиссоциированные молекулы, или, как их называют, *квазимолекулы*. Тогда приведенное выше уравнение следовало бы писать:



Однако пишут так, как показано вначале. В учебной литературе сохраняют термин «молекула» и для растворов сильных электролитов (см. также стр. 65). В этом случае под символом $NaCl$ понимается ионная пара, или, что то же самое, квазимолекула. Концентрация квазимолекул в растворе всегда очень мала, концентрация ионов велика.

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся:

- 1) почти все органические кислоты;
- 2) некоторые минеральные кислоты, например, H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , $HClO$, H_2SiO_3 ;
- 3) многие основания металлов (кроме оснований щелочных и щелочноземельных металлов), а также NH_4OH .

К слабым электролитам относится вода.

Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

§ 53. Ионные уравнения реакций

Теория электролитической диссоциации признает, что все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Подобного рода реакции изображаются в виде ионных уравнений. Они проще молекулярных и имеют более общий характер.

При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, малорастворимые (выпадающие в осадок) и газообразные изображаются в виде молекул. Знак \downarrow , стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество уходит из сферы реакции в виде осадка, знак \uparrow обозначает, что

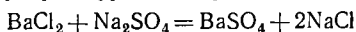
вещество удаляется из сферы реакции в виде газа. Сильные растворимые электролиты, как полностью диссоциированные, пишутся в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Для закрепления этих положений рассмотрим два примера.

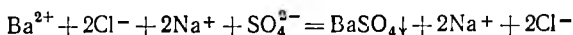
Пример 1. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции взаимодействия растворов хлорида бария и сульфата натрия.

Решение. Разобьем решенные задачи на этапы.

1) Записываем молекулярное уравнение реакции:

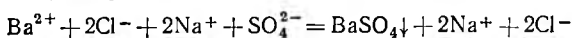


2) Переписываем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов, а уходящие из сферы реакции — в виде молекул:

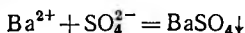


Это ионное уравнение реакции.

3) Исключаем из обеих частей равенства одинаковые ионы, т.е. ионы, не участвующие в реакции (подчеркнуты):



4) Выписываем ионное уравнение реакции в окончательном виде:

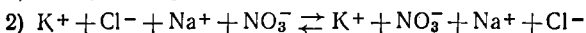
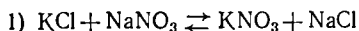


Это сокращенное ионное уравнение реакции.

Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , в результате чего образуется осадок BaSO_4 . При этом вовсе не имеет значения, в состав каких электролитов входили эти ионы до их взаимодействия.

Пример 2. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции между раствором хлорида калия и раствором нитрата натрия.

Решение. Так как продукты взаимодействия хорошо растворимы в воде и не уходят из сферы реакции, то данная реакция обратима. Как и в примере 1, запись ведем по этапам:



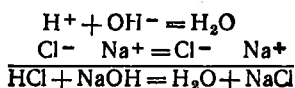
Уравнения для 3-го и 4-го этапов написать нельзя. С точки зрения теории электролитической диссоциации, реакция не происходит. Однако если выпаривать такой раствор, то будут возникать новые химические связи между ионами, ионы соединятся и получится смесь четырех солей.

Реакции между ионами практически необратимо протекают в тех случаях, когда в результате их взаимодействия образуются малодиссоциированные, малорастворимые или газообразные вещества, т.е. когда продукты взаимодействия уходят из сферы реакций.

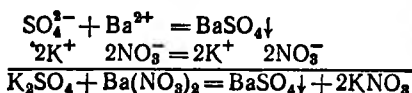
Ионными уравнениями могут быть изображены любые реакции, протекающие в растворах между электролитами.

На основании ионного уравнения легко написать молекулярное. Для этого надо к ионам левой части уравнения приписать такие ионы противоположного знака, которые образовывали бы с исходными ионами растворимые соединения, затем такие же ионы и в том же количестве написать в правой части уравнения, после чего объединить ионы

в соответствующие вещества:



Еще пример:



Следует научиться составлять уравнения реакций, протекающих в растворах, в ионной и сокращенной ионной формах.

§ 54. Водородный показатель

Водородным показателем рН (читается пэ — аш) называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (\text{V.6})$$

или

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad (\text{V.7})$$

где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, г-ион/л. В свою очередь, гидроксильным показателем рОН называется отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов, также взятый с обратным знаком:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad (\text{V.8})$$

или

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}, \quad (\text{V.9})$$

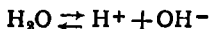
где $[\text{OH}^-]$ — концентрация ионов гидроксила, г-ион/л.

Величины рН и рОН количественно характеризуют кислотность и щелочность раствора. Если говорят «раствор кислый» или «раствор щелочной», то этим дается лишь качественная оценка кислотности или щелочности. Зная же величину рН или рОН, можно сказать, насколько раствор кислый или насколько он щелочной, т.е. дать количественную оценку кислотности или щелочности раствора. Так, раствор с рН 2 содержит водородных ионов 10^{-2} г-ион/л, что соответствует кислотности 0,01 М раствора НСl или другой сильной кислоты, а раствор с рН 3 содержит их 10^{-3} г-ион/л, что соответствует кислотности 0,001 М раствора НСl. Очевидно, первый раствор более кислый, чем второй, в 10 раз.

Аналогично рассуждая, можно заключить, что если рОН одного раствора равен 2, а рОН второго раствора равен 3, то первый раствор более щелочной, чем второй, также в 10 раз.

Каким же образом пришли к этим понятиям?

Известно, что вода — слабый электролит. Весьма незначительная часть ее молекул диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами:



Концентрацию ионов обычно выражают в грамм-ионах на 1 л раствора и обозначают при помощи квадратных скобок. Так, грамм-ион водорода равен 1 г, а грамм-ион гидроксила — 17 г.

Как видно из уравнения диссоциации, в воде величины $[H^+]$ и $[OH^-]$ одинаковы. На основании измерения электропроводности воды установлено, что в одном литре ее при комнатной температуре ($22^\circ C$) диссоциации подвергаются лишь 10^{-7} моля и при этом образуется 10^{-7} г-ион/л (или $1 \cdot 10^{-7}$ г) ионов H^+ и 10^{-7} г-ион/л (или 17×10^{-7} г) ионов OH^- .

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в воде называется *ионным произведением воды* K_w . При определенной температуре K_w — величина постоянная. Численное значение его при $22^\circ C$ равно 10^{-14} :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}, \quad (V.10)$$

Следует заметить, что с увеличением температуры K_w несколько увеличивается, а с понижением — уменьшается. Например, при $0^\circ C$ $K_w = 1,14 \cdot 10^{-16}$; при $18^\circ C$ — $5,70 \cdot 10^{-16}$, при $25^\circ C$ — $1,01 \cdot 10^{-14}$, при $50^\circ C$ — $5,47 \cdot 10^{-14}$, при $100^\circ C$ — $5,90 \cdot 10^{-13}$. Тем не менее для приближенных расчетов, связанных с температурами, близкими к комнатной, его можно принимать равным 10^{-14} .

Постоянство произведения $[H^+][OH^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация ионов гидроксила не могут быть равны нулю. Иными словами, любой водный раствор кислоты, основания или соли содержит как H^+ -ионы, так и OH^- -ионы. Действительно для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л. Если в нее добавить кислоту, то $[H^+]$ станет больше 10^{-7} , а $[OH^-]$ меньше 10^{-7} г-ион/л. И наоборот, если к воде добавить щелочи, то $[H^+]$ становится меньше 10^{-7} , а $[OH^-]$ — больше 10^{-7} г-ион/л.

Из постоянства произведения $[H^+][OH^-]$ следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислять концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация OH^- -ионов, и наоборот. Например, если в водном растворе $[H^+] = 10^{-3}$ г-ион/л, то $[OH^-]$ определится так:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выражать через концентрацию либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . На практике пользуются первым способом. Тогда для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$, для кислого $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов и принято выражать через водородный показатель, т. е. рН, определяемый уравнением (V.6).

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Серенсенем в 1909 г.: буква «р» — начальная буква датского слова *potenz* — математическая степень, буква Н — символ водорода.

С помощью рН реакция растворов характеризуется так: нейтральная рН=7, кислая рН<7, щелочная — рН>7. Более же наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой:



Из схемы видно, что чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т. е. выше кислотность среды; и наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т. е. выше щелочность среды.

В качестве примера можно привести значение рН некоторых наиболее известных нам всем растворов и указать соответствующую им реакцию среды. Так, у желудочного сока рН 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды рН 4 (слабокислая), у дождевой воды рН 6 (слабокислая), у водопроводной воды рН 7,5 (слабощелочная), у крови рН 7,4 (слабощелочная), у слюны рН 6,9 (слабокислая), у слез рН 7 (нейтральная).

Прологарифмировав уравнение (V. 10), получим:

$$-\lg \{[H^+][OH^-]\} = -\lg 10^{-14},$$

или

$$-\lg [H^+] + (-\lg [OH^-]) = 14,$$

а окончательно

$$pH + pOH = 14, \quad (V.11)$$

т. е. для всех водных растворов сумма водородного и гидроксильного показателей равна 14 (при 22°C). Отсюда, зная рН раствора, легко получить его рОН:

$$pOH = 14 - pH, \quad (V.12)$$

и наоборот

$$pH = 14 - pOH. \quad (V.13)$$

Например, если рН раствора равен 4, то $pOH = 14 - 4 = 10$. Тогда $[H^+] = 10^{-4}$ г-ион/л, а $[OH^-] = 10^{-10}$ г-ион/л.

Та большая роль, которую величина рН играет в промышленных, химических и биологических процессах, определяется тем, что эти процессы могут нормально протекать только при определенной реакции среды. Столь же необходима для нормального развития сельскохозяйственных культур и получения высоких урожаев и определенная реакция почвенного раствора. В зависимости от величины рН почвенного раствора почвы подразделяются на шесть групп — на сильнокислые (рН 3—4), кислые (рН 4—5), слабокислые (рН 5—6), нейтральные (рН 6—7), слабощелочные (рН 7—8) и, наконец, сильнощелочные (рН 8—9).

Чаще всего растения страдают от повышенной кислотности, для устранения которой применяется известкование почв—внесение в них известняков—карбонатов кальция или магния. Если же почвы отличаются повышенной щелочностью (солонцеватые и солончаковые почвы), то для ее устранения производят гипсование — внесение размолотого гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Необходимость в известковании или гипсовании почв устанавливается с помощью водородного показателя раствора (солевой вытяжки), в зависимости от рН по таблицам устанавливается и доза вносимых веществ.

§ 55. Коллоидные растворы

В природе и технике широко распространены *дисперсные системы*. Это такие системы, компоненты которых равномерно распределены друг в друге.

В дисперсных системах различают *дисперсную фазу* — мелкодробленное вещество и *дисперсионную среду* — однородное вещество, в котором распределена дисперсная фаза. Например, в мутной воде, содержащей глину, дисперсной фазой являются твердые частички глины, а дисперсионной средой — вода; в тумане дисперсная фаза — частички жидкости, дисперсионная среда — воздух; в дыму дисперсная фаза — твердые частички угля, дисперсионная среда — воздух;

в молоке дисперсная фаза — частички жира, дисперсионная среда — жидкость и т. д.

К дисперсным системам относятся обычные (истинные) растворы, коллоидные растворы, а также суспензии и эмульсии. Все они отличаются друг от друга размером частиц, т. е. *степенью дисперсности*.

Системы с размером частиц менее 0,001 мкм * образуют *истинные растворы*. Они состоят из молекул или ионов растворенного вещества. Их можно рассматривать как однофазную систему.

Системы с размерами частиц больше 0,1 мкм образуют грубо-дисперсные системы — суспензии и эмульсии.

Суспензии — это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионной средой — жидкость, причем твердое вещество нерастворимо в жидкости. Чтобы приготовить суспензию, надо вещество измельчить до тонкого порошка, высыпать в жидкость, в которой вещество не растворяется, и хорошо взболтать. Со временем частички осядут на дно сосуда. Очевидно, чем меньше частички, тем дольше будет сохраняться суспензия.

Эмульсии — это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями, взаимно не смешивающимися. Эмульсию можно приготовить из воды и масла путем длительного встряхивания смеси.

Суспензии и эмульсии — двухфазные системы.

Коллоидные растворы — это двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 0,001 до 0,1 мкм. Коллоидные растворы по размерам своих частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями. Эти частицы состоят из большого числа молекул или ионов.

Одно и то же вещество в зависимости от степени дисперсности может образовывать как грубо-дисперсную систему, так и коллоидный и истинный раствор. Коллоидные растворы называются золями.

Различают *лиофильные* и *лиофобные* золи. В том случае, если дисперсионной средой является вода, их называют соответственно *гидрофильными* и *гидрофобными*.

Лиофильными (гидрофильными) называются золи, в которых частицы дисперсной фазы в результате сильного взаимодействия с дисперсионной средой окружены сольватной (гидратной) оболочкой. К ним относятся водные растворы некоторых мыл, кремниевая кислота и др.

Лиофобными (гидрофобными) называются золи, частицы которых слабо взаимодействуют с дисперсионной средой и сольватация (гидратация) частиц весьма незначительна или вовсе отсутствует. К ним относятся золи металлов, сульфидов, различных солей. Деление зелей на лиофильные и лиофобные весьма условно.

Золи обладают рядом специфических свойств, которые подробно изучает коллоидная химия. Так, золи одного и того же вещества в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для зелей характерно явление *Тиндалля*. Оно заключается в том, что при пропускании через золь пучка света в результате светорассеяния его коллоидными частичками в золе появляется светлый конус, видимый в темном помещении.

Используя различную величину частиц коллоидных и истинных растворов, легко разделить их смесь. Для этого подбирают пористую мембрану (пергаментную бу-

* Микрометр (мкм) — миллионная часть метра.

магу, специальные пленки и др.) с такими мелкими порами, через которые коллоидные частицы пройти не могут и проходят только молекулы и ионы. Такой способ оседобожения золя от частиц истинного раствора называется *диализом*, а прибор — *диализатором*.

Одним из важных свойств зольей является то, что частицы данного золя имеют электрические заряды одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. При этом частицы одних зольей, таких, как золи металлов, сульфидов, кремниевой и оловянной кислот, имеют отрицательный заряд, частицы других зольей, таких, как золи гидроксидов, оксидов металлов, имеют положительный заряд. Возникновение заряда объясняется адсорбцией коллоидными частицами ионов из раствора.

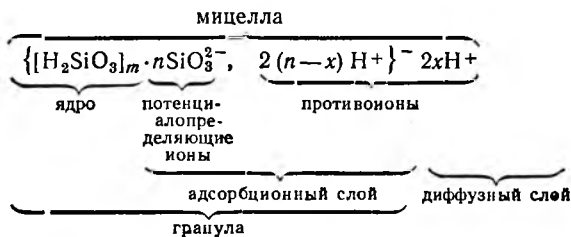
Исследования показали, что коллоидные частицы имеют сложное строение. Они состоят из ядер, адсорбированных ионов и притянутых ионов. В качестве примера рассмотрим строение коллоидной частицы кремниевой кислоты. Ядро частицы нейтрально, оно состоит из m молекул кислоты. На поверхности ядра адсорбируется n ионов SiO_3^{2-} (так как золь получаем прибавлением к HCl раствора Na_2SiO_3). Как правило, адсорбируются ионы, близкие по природе к составу ядра (в данном примере SiO_3^{2-}). Это *потенциалопределяющие ионы*, так как они обуславливают заряд частиц золя.

Адсорбированные потенциалопределяющие ионы притягивают из раствора ионы противоположного знака — *противоионы* (в примере ионы H^+), причем часть их $2(n-x)$ адсорбируется на частице. Адсорбированные ионы SiO_3^{2-} вместе с адсорбированными противоионами H^+ образуют *адсорбционный слой*. Другая часть противоионов $2x\text{H}^+$ находится в жидкой фазе и образует подвижный диффузный слой.

Ядро вместе с адсорбционным слоем называется *гранулой* или собственно коллоидной частицей. В приведенном примере гранула заряжена отрицательно, поскольку адсорбция ионов SiO_3^{2-} происходит сильнее, чем ионов H^+ .

Гранула, или коллоидная частица вместе с противоионами диффузного слоя, называется *мицеллой*. Это отдельная частица коллоидной системы.

Строение мицеллы кремниевой кислоты можно представить следующей схемой:



здесь m — число молекул в ядре; n — число ионов, адсорбированных на ядре; $2(n-x)$ — число противоионов адсорбционного слоя, $2x$ — число противоионов диффузного слоя.

Из схемы видно, что мицелла электронейтральна, гранула несет электрический заряд (в примере — отрицательный).

Диффузный слой и заряд коллоидных частиц обуславливает устойчивость гидрофобных (лиофобных) зольей. В случае гидрофильных (лиофильных) зольей этому благоприятствует также гидратная (сольватная) оболочка (на схеме не показана).

Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Соединение частиц в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*, а осаждение их под влиянием силы тяжести — *седиментацией*.

Обычно коагуляция происходит при прибавлении к золю электролита, другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд, и при нагревании.

Чаще всего золи коагулируют прибавлением электролита. В этом случае заряды коллоидных частиц нейтрализуются ионами электролита. Причем золи, содержащие положительно заряженные частицы, коагулируют под действием анионов, а золи, содержащие отрицательно заряженные частицы, — под действием катионов. Так, например, частицы золя As_2S_3 осаждаются при добавлении HCl . Это происходит по-

тому, что ионы H^+ проникают в адсорбционный слой частиц и уменьшают или полностью нейтрализуют их отрицательный заряд. Чем выше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность. Для коагуляции гидрофильных золей прибавляют концентрированный раствор электролита (происходит дегидратация частиц и нейтрализация их зарядов).

При смешении в определенных соотношениях двух золей, частицы которых несут противоположные заряды, например $Fe(OH)_3$ (частицы заряжены положительно) и As_2S_3 (частицы заряжены отрицательно), заряды частиц нейтрализуются, происходит взаимная коагуляция.

Нагревание уменьшает адсорбцию ионов коллоидными частицами (уменьшает заряд их), а также разрушает их сольватные оболочки. А это способствует коагуляции. При определенных условиях коагуляция гидрофильных золей приводит к образованию студенистой массы — *геля*, или *студня*.

Коагуляции препятствуют так называемые *защитные коллоиды* (крахмал, желатин и некоторые другие высокомолекулярные органические соединения).

Процесс, обратный коагуляции, называется *пептизацией*. Он наблюдается при промывании осадков водой. При этом ионы электролита-коагулянта вымываются, частицы осадка снова приобретают заряды и переходят в состояние золя. Пептизации легко подвергаются осадки сульфидов.

При выполнении ряда лабораторных работ, например при получении осадков, для предотвращения образования коллоидных растворов (золей) к рабочему раствору добавляют электролит и нагревают его. Во избежание пептизации осадка при его промывании к промывной воде добавляют электролит — обычно соль аммония (при необходимости она легко удаляется). Ионы этой соли замещают отмываемые ионы и пептизация осадка практически прекращается.

Значение коллоидных растворов исключительно велико, так как они распространены больше, чем истинные растворы. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений, молоко — все это сложные золи. С золями связано получение каучука и искусственных волокон. Много золей в почвах, и они имеют первостепенное значение для ее плодородия.

§ 56. Решение типовых задач

Растворимость

Задача 1. Сколько граммов хлорида аммония NH_4Cl содержится в 405 г насыщенного при $15^\circ C$ раствора, если коэффициент растворимости этой соли при той же температуре равен 35 г?

Решение. Масса раствора, содержащая 100 г воды и 35 г NH_4Cl , равна 135 г. Находим количество NH_4Cl , содержащееся в 405 г раствора:

в 135 г раствора содержится 35 г соли
 » 405 » » » x » »

$$x = \frac{35 \cdot 405}{135} = 105 \text{ г.}$$

Задача 2. В 50 г насыщенного при $40^\circ C$ раствора содержится 6,5 г K_2SO_4 . Определить процентную концентрацию раствора и коэффициент растворимости.

Решение. Определяем процентную концентрацию раствора:

$$\frac{6,5}{50} 100 \approx 13\%.$$

Решение. Вычисляем массу Na_2SO_4 :

в 100 г раствора содержится 10 г Na_2SO_4
» 3000 » » » » x » Na_2SO_4

$$x = \frac{10 \cdot 3000}{100} = 300 \text{ г.}$$

Молекулярная масса $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 322, а Na_2SO_4 — 142. Вычисляем, сколько выпадет граммов кристаллогидрата:

142 г Na_2SO_4 образуют 322 г кристаллогидрата
300 » Na_2SO_4 » y » »

$$y = \frac{322 \cdot 300}{142} = 680,3 \text{ г.}$$

Молярная концентрация

Задача 1. В воде растворили 20 г едкого натра. Объем раствора оказался равным 400 мл. Определить молярную концентрацию раствора.

Решение. Находим количество граммов NaOH , которое содержится в 1 л этого раствора:

в 400 мл раствора содержится 20 г NaOH
» 1000 мл » » » x » NaOH

$$x = \frac{20 \cdot 1000}{400} = 50 \text{ г NaOH.}$$

Находим молярную концентрацию раствора. Моль NaOH весит 40 г. Следовательно, число молей растворенного вещества равно

$$\frac{50}{40} = 1,25,$$

т. е. получили 1,25 М раствор NaOH .

Задача 2. Сколько граммов едкого натра необходимо для приготовления 500 мл 0,1 М раствора? Как приготовить такой раствор?

Решение. Грамм-молекула NaOH весит 40 г, 0,1 моля весит 4 г. Следовательно, в 1 л (или 1000 мл) 0,1 М раствора содержится 4 г NaOH , а в 500 мл будет содержаться x г. Отсюда

$$\begin{array}{l} 1000 - 4 \\ 500 - x \end{array} \quad x = \frac{4 \cdot 500}{1000} = 2 \text{ г.}$$

Надо взять 2 г едкого натра, растворить в мерной колбе в небольшом количестве воды и разбавить водой до 500 мл.

Задача 3. Сколько миллилитров 96%-ной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³) нужно взять для приготовления 500 мл 0,05 М раствора?

Решение. Грамм-молекула серной кислоты весит 98 г, 0,05 моля весят 0,05 · 98 = 4,9 г. Далее, аналогично задаче 2, находим:

$$\begin{array}{l} 1000 - 4,9 \\ 500 - x \end{array} \quad x = \frac{4,9 \cdot 500}{1000} = 2,45 \text{ г } 100\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Исходным раствором является 96%-ная H_2SO_4 . Из определения процентного раствора следует: в 100 г раствора содержится 96 г 100%-ной H_2SO_4 , а нужное нам количество 2,45 г кислоты содержится в y г 96%-ной кислоты.

Составляем пропорцию и находим значение y :

$$\begin{array}{l} 96 \text{ — } 100 \\ 2,45 \text{ — } y \end{array} \quad y = \frac{100 \cdot 2,45}{96} = 2,55 \text{ г } 96\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4$$
$$v = \frac{2,55}{d} = \frac{2,55}{1,84} = 1,38 \text{ мл.}$$

Нужно взять 2,55 г (по массе) или 1,38 мл (по объему, что удобнее) 96%-ной H_2SO_4 , растворить в воде и раствор разбавить водой до 500 мл.

Нормальная концентрация

Задача 1. На титрование 10 мл раствора соляной кислоты пошло 15 мл 0,5 н. раствора щелочи. Вычислить нормальность раствора соляной кислоты, концентрацию раствора (г/л) и титр раствора.

Решение. Подставляя численные значения в уравнения (V. 3), получим:

$$\begin{aligned} N_{\text{к}} \cdot 10 &= 0,5 \cdot 15, \\ N_{\text{к}} &= 0,75 \text{ н.} \end{aligned}$$

Грамм-эквивалент соляной кислоты равен 36,5 г. Значит, в 1 л (1000 мл) раствора содержится $36,5 \cdot 0,75 = 27,375$ г HCl.

Титр раствора равен

$$\frac{27,375}{1000} = 0,0274 \text{ г/мл.}$$

Задача 2. Вычислить процентную концентрацию 2 н. раствора едкого натра NaOH, плотность которого равна 1,087.

Решение. Эквивалент едкого натра равен 40. Масса 1 л 2 н. раствора равна $1,087 \cdot 1000 = 1087$ г. В этом количестве раствора содержится $2 \cdot 40 = 80$ г NaOH. Процентное содержание едкого натра в растворе находим из соотношения

$$\frac{1087}{80} = \frac{100}{x},$$

откуда $x = 7,36\%$.

Задача 3. К 50 мл раствора, содержащего 10 г едкого натра NaOH, прибавили 50 мл раствора, содержащего 10 г едкого кали KOH, а затем смесь растворов разбавили водой до объема 0,5 л. Вычислить нормальность раствора (смеси) до и после разбавления.

Решение. После смешения растворов NaOH и KOH объем смеси составит $50 + 50 = 100$ мл. Такой раствор содержит в одном литре

$$\frac{10 \cdot 1000}{100} \text{ г NaOH}$$

и его нормальность в отношении NaOH равна:

$$\frac{10 \cdot 1000}{100 \cdot 40} = 2,5 \text{ н.}$$

где 40 — химический эквивалент NaOH.

Аналогично определяется нормальность в отношении KOH (химический эквивалент KOH равен 56):

$$\frac{10 \cdot 1000}{100 \cdot 56} = 1,785 \text{ н.}$$

Сумма вычисленных нормальностей представляет собой нормальность смеси растворов

$$2,5 + 1,785 = 4,285 \text{ н.}$$

Поскольку смесь растворов разбавлена в 5 раз, нормальность раствора после разбавления равна

$$\frac{4,285}{5} = 0,857 \text{ н.}$$

Реакции электролитов в растворах

Задача 1. Раствор хлороводорода в воде проводит электрический ток и взаимодействует с цинком. Однако раствор этого же соединения в бензоле электрический ток не проводит и с цинком не реагирует. Чем это можно объяснить?

Решение. Растворенный в воде хлороводород представляет собой соляную кислоту — сильный электролит с большой концентрацией ионов H^+ и Cl^- . Благодаря им раствор хорошо проводит электрический ток. Ионы водорода взаимодействуют с цинком:

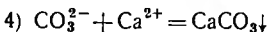
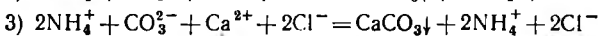
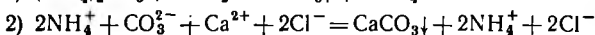
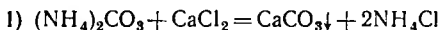


При растворении же в бензоле хлороводород не диссоциирует, так как неполярные молекулы растворителя не могут «разорвать» его молекулы. В этом растворе ионы отсутствуют, следовательно, прохождение электрического тока исключено. Из-за отсутствия ионов водорода исключается и взаимодействие HCl с цинком.

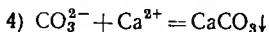
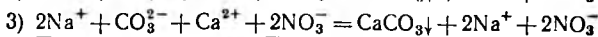
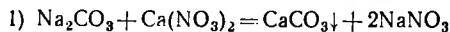
Из этого примера видно, что степень диссоциации электролитов зависит от природы растворителя. Последняя характеризуется диэлектрической проницаемостью ϵ . У бензола при 20°C ϵ равна 2,3, у воды — 80,4. Ясно, что в водной среде электролитическая диссоциация будет протекать значительно интенсивнее, чем в бензоле или в жидкостях с меньшими значениями ϵ .

Задача 2. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих в растворах между карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и хлоридом кальция CaCl_2 ; карбонатом натрия Na_2CO_3 и нитратом кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В чем сущность этих реакций? Можно ли выразить обе эти реакции одним уравнением?

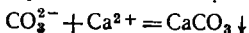
Решение. Уравнения составляются, как описано в примере 1 на стр. 122:



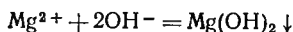
Аналогично поступаем и со второй реакцией:



С точки зрения теории электролитической диссоциации, сущность обеих реакций отражена сокращенными ионными уравнениями, которые одинаковы и сводятся к взаимодействию карбонат-ионов с ионами кальция (остальные ионы участия в реакции не принимают). Поэтому обе реакции можно выразить одним ионным уравнением:

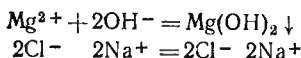


Задача 3. Реакция протекает по уравнению

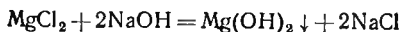


Написать уравнение этой реакции в молекулярной форме.

Решение. Как описано на стр. 122, к ионам в левой части исходного уравнения дописываем ионы противоположного знака в таком количестве, чтобы можно было составить формулы молекул. Затем такие же ионы и в том же количестве пишем в правой части уравнения:



Объединяя ионы в молекулы в обоих равенствах, получим уравнение реакции в молекулярной форме:



Водородный показатель

Задача 1. Чему равен рН 0,01 М раствора соляной кислоты?

Решение. Как сильный электролит HCl в растворе полностью диссоциирует на ионы:



при этом из 1 моля HCl образуется 1 г-ион H⁺, а из 0,01 моля HCl образуется 0,01 г-ион H⁺. Следовательно, концентрация ионов водорода [H⁺] = 0,01 = 10⁻² г-ион/л. Отсюда

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [10^{-2}] = 2.$$

Задача 2. рН раствора 4,4. Определить концентрацию ионов водорода в этом растворе.

Решение. Пусть искомая концентрация — x . Тогда $-\lg [\text{H}^+] = -\lg x = 4,4$. Преобразуем логарифм, чтобы характеристика его была отрицательной, а мантисса — положительной (отнимаем 1 и прибавляем 1):

$$\lg x = -4,4 = (-4 - 1) + (-0,4 + 1) = -5 + 0,6.$$

Из таблиц логарифмов находим: $-5 = \lg 10^{-5}$, а $0,6 = \lg 4$.

Отсюда $\lg x = \lg 4 + \lg 10^{-5} = \lg 4 \cdot 10^{-5}$ и $x = 4 \cdot 10^{-5}$, т. е. [H⁺] = 4 · 10⁻⁵ г-ион/л.

Задача 3. Вычислить рН раствора, если к 3 л воды прибавили 2 мл 96%-ной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³.

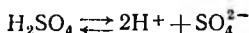
Решение. Прежде всего находим молярную концентрацию раствора кислоты.

Масса раствора кислоты равна $1,84 \cdot 2 = 3,68$ г. Масса кислоты $\frac{3,68 \cdot 96}{100}$ г или

$$\frac{3,68 \cdot 96}{100 \cdot 98} \text{ г} = 0,036 \text{ моля.}$$

в 3002 мл содержится 0,036 моля кислоты
 » 1000 » » x » »
 $x = 0,012$ моль/л.

Уравнение диссоциации кислоты ($\alpha \approx 100\%$):



Из 1 моля H₂SO₄ образуется 2 г-ион/л H⁺
 » 0,012 » H₂SO₄ » y » H⁺
 $y = 0,024$ г-ион/л;

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [0,024] = 1,62.$$

§ 57. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить процентную концентрацию раствора, полученного растворением 2 кг нитрата калия в 10 л воды.

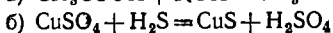
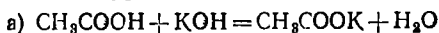
2. Сколько соли надо добавить в 5 кг воды для приготовления 20%-ного раствора?

3. Сколько граммов иода и спирта надо взять для приготовления 500 г иодной настойки, представляющей собой 10%-ный раствор иода в спирте?

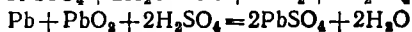
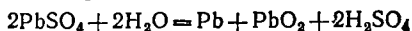
✓ 4. Какова должна быть процентная концентрация раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, чтобы в нем на 30 молей воды приходился 1 моль сахара?

5. К 200 г 30%-ного раствора нитрата калия прилито 200 мл воды. Вычислить процентную концентрацию полученного раствора.

6. Выразить ионными уравнениями следующие реакции:

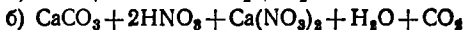
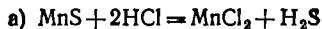


7. Процессы зарядки и разрядки свинцового аккумулятора выражаются соответственно уравнениями:

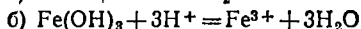
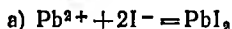


Выразить оба процесса одним уравнением в ионной форме.

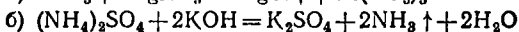
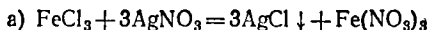
8. Составить ионные уравнения растворения в кислотах веществ, малорастворимых в воде:



9. Переписать нижеследующие ионные уравнения в молекулярной форме:



10. Написать в ионной и сокращенной ионной формах уравнения следующих реакций:



11. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции взаимодействия карбоната натрия с соляной кислотой.

12. При растворении 0,1 моля уксусной кислоты в воде 2% молекул распалось на ионы. Вычислить общее число частиц в таком растворе.

13. В 370 г воды растворили 30 г медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Вычислить процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли.

14. Сколько граммов 10%-ного раствора едкого натра можно приготовить, имея 200 г воды?

15. Водный раствор хлорида бария содержит 26% этой соли, считая на безводную соль. Каково процентное содержание $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в этом растворе?

16. Сколько выпадет в осадок сульфата калия из 100 г насыщенного при 100°C раствора, охлажденного до 0°C, если известно, что в 100 г раствора при 100°C содержится 15,4 г соли, а в 100 г раствора при 0°C содержится 6,85 г соли?

17. В 200 г раствора при 50°C содержится 54 г NaCl. Определить процентную концентрацию раствора и растворимость соли.

✓18. Имеется 1,5 кг 15%-ного раствора Na_2SO_4 . Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выпадет при медленном испарении всего раствора?

19. Смешивают раствор едкого натра, содержащий 8 г NaOH в 1 л, с раствором соляной кислоты, содержащим 24 г HCl в 1 л. В каком объемном отношении нужно взять растворы, чтобы произошла полная нейтрализация?

20. В каком направлении сместится химическое равновесие в водном растворе аммиака, если к нему добавить: а) раствор соляной кислоты; б) раствор едкого натра?

21. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих в растворах между хлоридом бария и серной кислотой; нитратом бария и сульфатом натрия. В чем сущность этих реакций? Можно ли выразить обе эти реакции одним уравнением?

22. Вычислить молярность 20%-ного раствора соляной кислоты (пл. 1,10 г/см³).

23. Сколько нужно взять сульфата алюминия, чтобы приготовить 5 л 0,1 М раствора?

24. Сколько миллилитров 0,2 М раствора карбоната натрия требуется для реакции с 100 мл 0,5 М раствора хлорида кальция?

25. Вычислить молярную концентрацию 10%-ного раствора азотной кислоты (пл. 1,056 г/см³).

26. Сколько миллилитров 96%-ной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³) нужно взять для приготовления 1 л 0,5 н. раствора?

✓27. Сколько процентов едкого натра содержит 2 н. раствор NaOH (пл. 1,08 г/см³)?

28. 1 л 0,5 М раствора едкого натра смешали с 1 л 0,4 н. раствора серной кислоты. Сколько молей и какого вещества осталось в избытке?

29. На нейтрализацию 10 мл раствора едкого натра пошло 6 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Вычислить нормальность и титр раствора щелочи.

30. Сколько миллилитров 2 н. раствора Na_2CO_3 надо прибавить к 50 мл 1,5 н. раствора BaCl_2 , чтобы полностью осадить барий в виде BaCO_3 ?

31. Сколько грамм-ионов H^+ содержится в 4 л 0,1 н. раствора соляной кислоты, степень диссоциации которой равна 91%?

32. Вычислить массу ионов Ca^{2+} и Cl^- , содержащихся в 500 мл 0,1 М раствора хлорида кальция CaCl_2 .

33. Титр раствора серной кислоты 0,0049 г/мл. Вычислить нормальность этого раствора.

✓34. Сколько миллилитров воды надо прибавить к 150 мл 0,4152 н. раствора, чтобы получить 0,2076 н. раствор?

35. Для нейтрализации раствора, содержащего 0,106 г Na_2CO_3 , израсходовано 11,15 мл раствора соляной кислоты. Чему равен титр соляной кислоты?

36. Сколько граммов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ содержал раствор, если на осаждение ионов свинца в виде PbSO_4 израсходовано 40 мл 0,2 н. раствора серной кислоты?

37. Определить pH сентимолярного раствора едкого натра.

38. pH раствора равен 12,05. Вычислить концентрацию ионов водорода и ионов гидроксила.

39. К 2 л воды прибавлено 2 мл 72%-ной азотной кислоты плотностью 1,43. Вычислить pH раствора.

40. Во сколько раз увеличится концентрация ионов водорода, если величина pH раствора уменьшилась с 7 до 4?

Глава VI

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классификация веществ облегчает их изучение (см. § 1). Зная особенности классов соединений, можно характеризовать свойства отдельных их представителей.

Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, кислоты, основания, соли.

§ 58. Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

Почти все химические элементы* образуют оксиды.

Названия оксидов. Если элемент образует несколько оксидов, то в их названиях указывается степень окисления элемента римской цифрой в скобках сразу после названия. Например, FeO — оксид железа (II), Fe_2O_3 — оксид железа (III), SO_2 — оксид серы (IV), SO_3 — оксид серы (VI), Cl_2O_7 — оксид хлора (VII). Для распространенных оксидов допускается название окись с русскими числительными, указывающими число атомов кислорода, приходящееся на атом данного элемента. Например, SO_2 — двуокись серы, SO_3 — трехокись серы, CO_2 — двуокись углерода. Можно также называть оксиды с греческими числительными: PbO_2 — диоксид свинца, NO — монооксид азота, NO_2 — диоксид азота.

В учебной литературе еще применяются и старые названия: если элемент образует только один оксид, то его называют окисью, если два, то оксид с меньшим количеством атомов кислорода, приходящимся на один атом элемента, называют закисью, а с большим — окисью. Так, CaO — окись кальция, FeO — закись железа, Fe_2O_3 — окись железа. Также все еще употребляются старые названия оксидов неметал-

* В настоящее время не получены еще оксиды трех инертных элементов — гелия, неона и аргона.

лов — их производят от названия соответствующих кислот: SO_2 — сернистый ангидрид (соответствует сернистой кислоте), SO_3 — серный ангидрид (соответствует серной кислоте), N_2O_5 — азотный ангидрид (соответствует азотной кислоте). Некоторые оксиды получили особые названия: SO_2 — сернистый газ, CO_2 — углекислый газ и т. д.

В качестве примера напомним названия всех оксидов азота и в скобках приведем старые названия:

N_2O — оксид азота (I) (закись азота)

NO — оксид азота (II) (окись азота)

N_2O_3 — оксид азота (III) (азотистый ангидрид, трехокись азота)

NO_2 — оксид азота (IV), диоксид азота, двуокись азота (двуокись азота)

N_2O_4 — димер оксида азота (IV) (азотноватый ангидрид, четырехокись азота)

N_2O_5 — оксид азота (V) (азотный ангидрид, пятиокись азота)

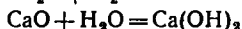
Особую группу кислородных соединений элементов составляют *пероксиды*. Обычно их рассматривают как соли перекиси водорода H_2O_2 , проявляющей слабые кислотные свойства. У пероксидов атомы кислорода химически связаны не только с атомами других элементов, но и между собой (образуют так называемую пероксидную группу $-\text{O}-\text{O}-$). Например, пероксид натрия Na_2O_2 (пероксо- — название группы $-\text{O}-\text{O}-$), графическое изображение $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$.

Надо уметь правильно определять валентность элементов и степень окисления в пероксидах. Так, в пероксиде бария BaO_2 элемент Ba двухвалентен (но не четырехвалентен), степень окисления +2, кислород — двухвалентен, но степень окисления —1.

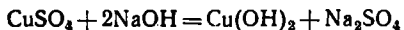
По химическим свойствам оксиды делятся на три группы: основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды. Основными называются такие оксиды, которым соответствуют основания. Например, Na_2O , CaO , FeO , Fe_2O_3 являются основными оксидами, так как им соответствуют основания NaOH , Ca(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 .

Некоторые основные оксиды при взаимодействии с водой образуют основания. Например,



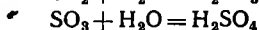
Другие основные оксиды непосредственно с водой не взаимодействуют, а соответствующие им основания получаются из солей. Например,



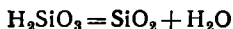
Основные оксиды образуются только металлами.

Кислотные оксиды. Кислотными оксидами (или ангидридами кислот) называются такие оксиды, которым соответствуют кислоты. Например, CO_2 , P_2O_5 , SO_2 , SO_3 — кислотные оксиды, так как им соответствуют кислоты H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2SO_4 .

Большинство кислотных оксидов при взаимодействии с водой образуют кислоты. Например



Некоторые кислотные оксиды с водой не взаимодействуют. Однако сами они могут быть получены из соответствующей кислоты. Например,

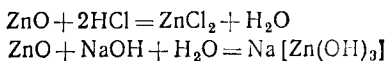


От кислородной кислоты можно отнять воду и получить кислотный оксид. Отсюда и название — ангидриды кислот, что означает «не содержащие воды».

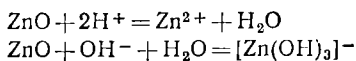
Кислотные оксиды образуются неметаллами и некоторыми металлами, проявляющими высокую степень окисления (например, оксиду Mn_2O_7 отвечает марганцовая кислота $HMnO_4$).

Амфотерные оксиды. Амфотерными называются такие оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные и кислотные свойства, т. е. обладают двойственными свойствами. К ним относятся некоторые оксиды металлов: ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.

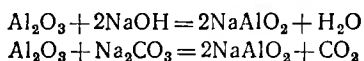
Амфотерные оксиды с водой непосредственно не соединяются, но они реагируют и с кислотами, и с основаниями. Например



или, в ионной форме,



При сплавлении Al_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются метаалюминаты (безводные алюминаты):



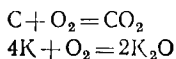
Удобно рассматривать свойства оксидов, пользуясь периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Так, свойства оксидов элементов III периода Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 закономерно изменяются с ростом порядкового номера элемента от основных (Na_2O , MgO) через амфотерный (Al_2O_3) к кислотным (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7).

Основные, кислотные и амфотерные оксиды называются *соеобразующими*. Все они обладают способностью образовывать соли (при взаимодействии с кислотами или основаниями).

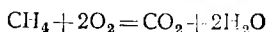
Имеется небольшая группа оксидов, которые не проявляют ни основных, ни кислотных свойств, т. е. не образуют солей. Такие оксиды называются *безразличными* или *индифферентными*. К ним, например, относятся оксид углерода (II), оксид азота (I) N_2O , оксид азота (II) NO и оксид кремния (II) SiO .

Получение. Способы получения оксидов различны. Главными являются три способа.

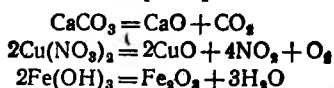
1. Непосредственное соединение простого вещества с кислородом (при различных условиях). Например,



2. Горение сложных веществ. Например,



3. Разложение при нагревании кислородных соединений: карбонатов, нитратов, гидроксидов. Примеры:



Разнообразны физические свойства оксидов. Одни из них являются газообразными веществами (CO_2 , SO_2 , NO и др.), другие — жидкостями (N_2O_3 , N_2O_4 , Cl_2O_7 и др.), третьи — твердыми (все основные оксиды, P_2O_5 , SiO_2 и др.).

Химические свойства. Важнейшие химические свойства оксидов обуславливаются их отношением к кислотам и основаниям.

Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду. Например,



или



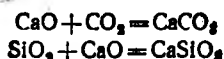
Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, образуя также соль и воду. Например,



или

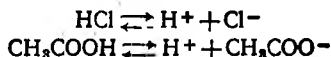


Взаимодействие основных и кислотных оксидов приводит к образованию солей. Например,

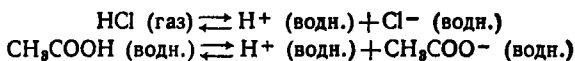


§ 59. Кислоты

Кислотами называются электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода. Например,



или, точнее, с учетом гидратации ионов:



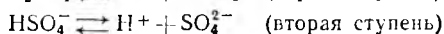
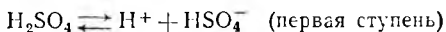
Как видно из примеров, кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки — анионы. Никаких других катионов, кроме ионов водорода, кислоты не образуют.

Механизм диссоциации кислот представлен на рис. 26: вокруг полярных молекул ориентируются диполи воды и в результате взаимодействия полярные молекулы превращаются в ионные, а последние — в гидратированные ионы (стр. 117).

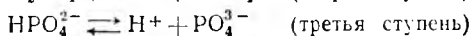
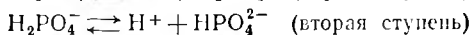
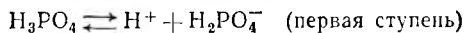
Основность кислоты определяется числом ионов водорода, которые образуются при диссоциации ее молекулы. Так, HCl , HNO_3 —

одноосновные кислоты — образуется один ион водорода; H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_4 — двухосновные, а H_3PO_4 , H_3AsO_4 — трехосновные, так как из каждой молекулы образуются соответственно два и три иона водорода. Из четырех атомов водорода, содержащихся в молекуле уксусной кислоты, только один, входящий в карбоксильную группу — $COOH$, способен отщепляться в виде ионов водорода, поэтому уксусная кислота — одноосновная.

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно). Например,



и



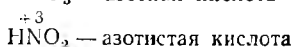
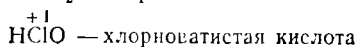
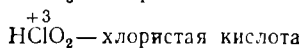
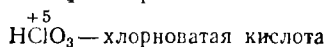
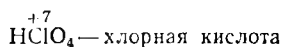
Этим объясняется образование кислых солей (см. стр. 145—146).

Важно подчеркнуть, что диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени, в меньшей мере по второй и лишь в незначительной степени — по третьей. Поэтому в водном растворе, например, фосфорной кислоты наряду с молекулами H_3PO_4 будут ионы (в последовательно уменьшающихся количествах) $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

Числом ионов водорода, образуемых каждой молекулой кислоты при диссоциации, определяется валентность кислотного остатка (аниона). Соляная и азотная кислоты могут образовывать только одновалентные кислотные остатки (Cl^- , NO_3^-); серная кислота (H_2SO_4) — два кислотных остатка: одновалентный и двухвалентный (HSO_4^- и SO_4^{2-}), фосфорная — три ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}).

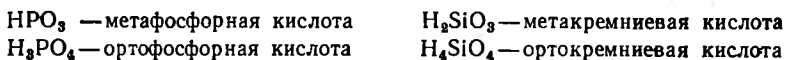
Различают кислоты кислородные и бескислородные. Как показывает само название, первые содержат кислород (например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), вторые не содержат (например, HCl , HBr , HI , H_2S).

Названия кислот. Названия кислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*, если степень окисления его соответствует номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-сватая*, *-истая*, *-оватистая*:

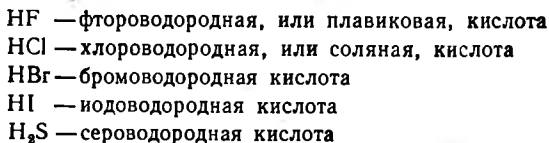


Однако если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с

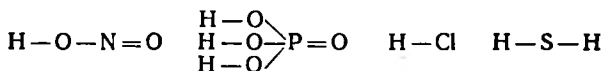
меньшим содержанием кислородных атомов добавляется префикс «мета», при наибольшем числе — префикс «орто»:



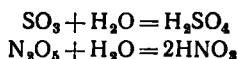
Названия бескислородных кислот производятся от названия неметалла с окончанием *о* и прибавлением слова *водородная*:



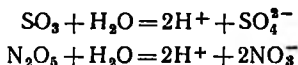
При графическом изображении формул кислородных кислот следует помнить, что атомы водорода и неметалла связаны через кислород. В бескислородных кислотах водород связан с неметаллом, например:



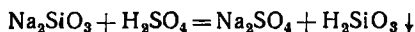
Получение. Большинство кислородных кислот получают при взаимодействии ангидридов с водой. Например:



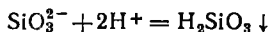
или в ионной форме:



Если ангидриды нерастворимы в воде, то соответствующие им кислоты получают косвенным путем, а именно, действием другой кислоты (чаще всего серной) на соответствующую соль. Например,



или



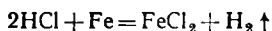
Бескислородные кислоты получают путем синтеза водорода с неметаллом с последующим растворением водородного соединения в воде. Это HF, HCl, HBr, HI, H₂S.

Способы получения кислот, имеющих наибольшее значение в технике и народном хозяйстве, рассматриваются в ч. II.

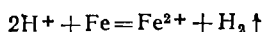
Свойства. Кислоты представляют собой жидкости (H₂SO₄, HNO₃ и др.) или твердые вещества (H₃PO₄ и др.). Многие кислоты хорошо растворимы в воде. Растворы их имеют кислый вкус, разъедают растительные и животные ткани, изменяют синий цвет лакмуса в красный.

Важнейшими химическими свойствами кислот являются следующие.

1. Взаимодействие с металлом (с образованием соли и выделением водорода). Например,



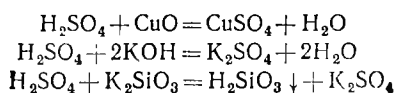
или в ионной форме:



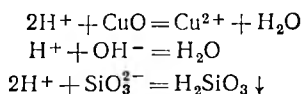
При этом атомы металлов окисляются, а ионы водорода восстанавливаются.

Металлы, стоящие в ряду напряжений* правее водорода, из кислот его не вытесняют. Не выделяется водород и при взаимодействии металлов с азотной (разбавленной и концентрированной) и концентрированной серной кислотой (см. стр. 230 и 219). В этом случае восстанавливаются (понижают степень окисления) азот $\overset{+5}{\text{N}}$ и сера $\overset{+6}{\text{S}}$.

2. Взаимодействие с основными оксидами, основаниями и солями



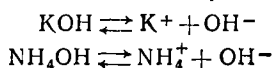
Ионные уравнения реакций:



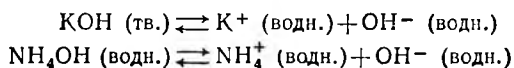
С точки зрения теории электролитической диссоциации, все общие характерные свойства кислот (кислый вкус, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с основаниями, основными оксидами, солями) обусловлены ионами водорода H^+ .

§ 60. Основания

Основаниями называются электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы. Например:



или, точнее, с учетом гидратации ионов:



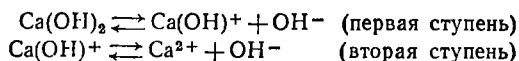
Как видно из примеров, основания в воде диссоциируют на ионы металла (аммония в случае NH_4OH) и гидроксид-ионы. Никаких других анионов, кроме гидроксид-ионов, основания не образуют.

Основания, растворимые в воде, называются щелочами. Их немного. Это основания щелочных и щелочноземельных металлов: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH и Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Ra(OH)_2 , а также NH_4OH . Большинство оснований в воде малорастворимы.

Кислотность основания определяется числом гидроксильных групп (гидроксогрупп) в его молекуле. Например, NH_4OH — одно-

* О ряде напряжений см. § 114.

кислотное основание, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — двухкислотное, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — трехкислотное и т. д. Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато (постепенно). Например:

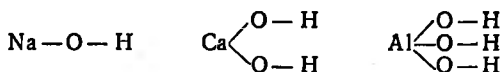


Этим объясняется образование основных солей (стр. 146).

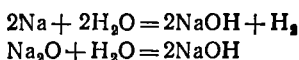
Названия оснований. Названия оснований составляются из слова гидроксид и названия металла. Например, NaOH — гидроксид натрия, KOH — гидроксид калия, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция. Если элемент образует несколько оснований, то в названиях указывается степень его окисления римской цифрой в скобках: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III).

Помимо этих названий, для некоторых наиболее важных оснований применяются и другие. Например, гидроксид натрия NaOH называется едкий натр; гидроксид калия KOH — едкое кали; гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гашеная известь; гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — едкий барит.

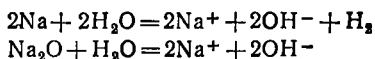
При графическом изображении формул оснований следует иметь в виду, что атом кислорода одной валентной связью соединен с водородом, другой — с атомом металла. Например:



Получение. Растворимые в воде основания, т. е. щелочи, получают при взаимодействии металлов или их оксидов с водой:

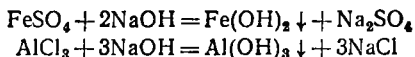


или в ионной форме:

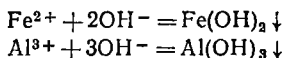


О промышленном способе получения NaOH и KOH см. стр. 272.

Нерастворимые в воде основания получают косвенным путем, а именно: действием щелочей на водные растворы соответствующих солей:



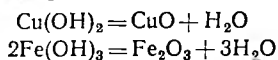
или в ионной форме:



Свойства. Растворы щелочей мыльные на ощупь. Изменяют окраску индикаторов: красного лакмуса — в синий цвет, бесцветного фенолфталеина — в малиновый цвет.

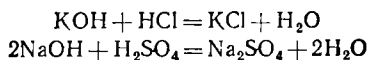
Щелочи NaOH и KOH очень устойчивы к нагреванию. Например, NaOH кипит при температуре 1400°C без разложения. Однако боль-

шинство оснований при нагревании разлагается. Например:

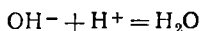


Важнейшие химические свойства оснований обуславливаются их отношением к кислотам, ангидридам кислот и солям.

1. При взаимодействии оснований с кислотами в эквивалентных количествах образуются соль и вода:



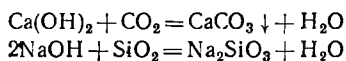
Уравнение в ионной форме:



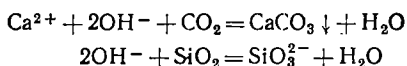
Взаимодействие оснований с кислотами называется *реакцией нейтрализации*.

Любая реакция нейтрализации сводится к взаимодействию ионов OH^- и H^+ с образованием малодиссоциированного электролита — воды.

2. Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами (ангидридами кислот):

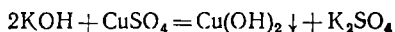


или в ионной форме:

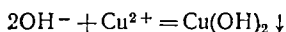


Последняя реакция протекает лишь при нагревании.

3. Щелочи взаимодействуют с растворами различных солей. Например:

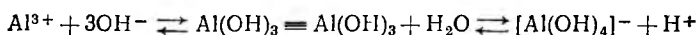


Уравнение в ионной форме:

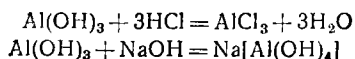


С точки зрения теории электролитической диссоциации, гидроксид-ионами OH^- обусловлены все общие щелочные свойства растворов (изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, ангидридами кислот, солями).

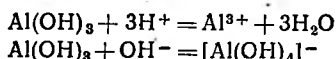
Амфотерными называются такие гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы водорода H^+ , и гидроксид-ионы OH^- . Примером могут служить $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и др.



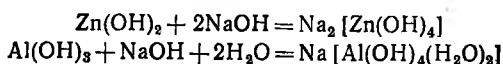
Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами, что вытекает из приведенного выше уравнения диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$:



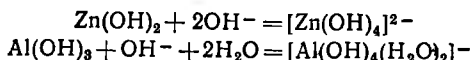
или в ионной форме:



В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксоослей (гидроксокомплексов). В этом случае взаимодействие Zn(OH)_2 и Al(OH)_3 со щелочью можно представить уравнениями:

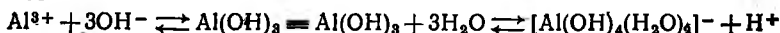


или в ионной форме:



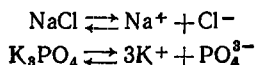
Экспериментально доказано существование гидроксокомплексов многих металлов: $[\text{Zn(OH)}_3]^-$, $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ и т. д. Наиболее прочны гидроксокомплексы алюминия.

Такой подход не меняет сделанных выводов: у амфотерного гидроксида, например у Al(OH)_3 и ему подобных, в кислой среде равновесие смещается в сторону образования солей алюминия, в щелочной — в сторону образования гидроксокомплексов. Очевидно, в водном растворе существует равновесие, которое более точно передается уравнением:

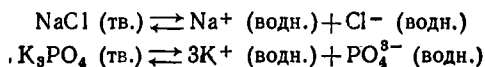


§ 61. Соли

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

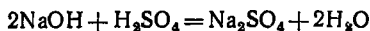


или, точнее, с учетом гидратации ионов:



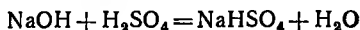
В зависимости от состава различают следующие типы солей: средние, кислые, основные, двойные и комплексные.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания и кислоты, т. е. реакции нейтрализации. Например,



При упаривании такого раствора выпадают кристаллы средней соли (в примере Na_2SO_4).

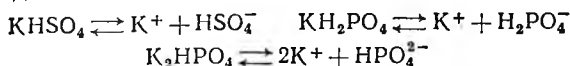
Если основания взято меньше, чем требуется для полной нейтрализации серной кислоты, то при упаривании будут выпадать кристаллы кислой соли NaHSO_4 :



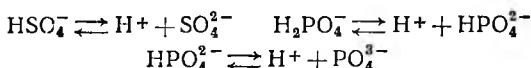
* Сюда же относят и катион аммония NH_4^+ .

В кислых солях, кроме ионов металла и кислотного остатка, содержатся ионы водорода. Например, NaHSO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 .

Примеры диссоциации кислых солей:



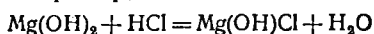
Анионы кислых солей подвергаются дальнейшей диссоциации как слабые электролиты:



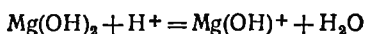
Таким образом, кислые соли диссоциируют ступенчато: вначале отщепляются ионы металлов, а затем ионы водорода.

Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

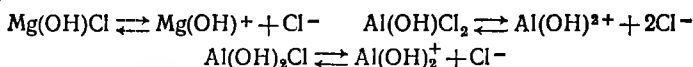
Основные соли — это соли, которые, кроме ионов металла и кислотного остатка, содержат гидроксогруппы. Их можно представить как продукт неполного замещения гидроксогрупп основания на кислотные остатки. Например,



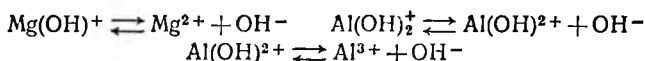
или в ионной форме:



Примеры диссоциации основных солей:



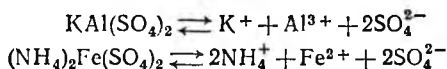
Катионы основных солей в незначительной степени подвергаются дальнейшей диссоциации:



Итак, основные соли диссоциируют также ступенчато: вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы.

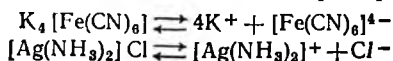
Основные соли образуются многокислотными (двух и более) основаниями. Однокислотные основания основных солей не образуют.

Молекулы двойных солей состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$. Примеры диссоциации двойных солей:

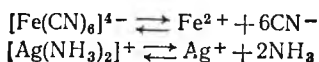


Двойные соли диссоциируют сразу на те ионы, из которых они состоят.

В состав комплексных солей входят сложные (комплексные) ионы (в формулах они заключаются в квадратные скобки), которые и отщепляются при диссоциации. Например:



В свою очередь сложные (комплексные) ионы в очень малой степени подвергаются дальнейшей диссоциации:



Значит, комплексные соли при диссоциации сначала отщепляют комплексные ионы, которые затем подвергаются вторичной диссоциации. В средней школе комплексные соединения не изучаются, рассматривается только применение некоторых комплексных солей (см. § 135).

Названия солей. Наиболее распространены международные названия солей. Они состоят из двух слов: названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Число анионов и катионов, как правило, не указывается. Но если один и тот же металл проявляет различную степень окисления, то ее указывают в скобках римской цифрой. Например, KNO_3 — нитрат калия, FeSO_4 — сульфат железа (II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III), NaCl — хлорид натрия.

Названия кислот солей образуются добавлением к аниону приставки *гидро-*, а если необходимо, то с соответствующими числительными: NaHSO_4 — гидросульфат натрия, KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия.

Названия основных солей образуются перечислением названий анионов, которые пишутся через дефис: $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ — сульфат-гидроксид алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — хлорид-дигидроксид алюминия.

Русские названия средних солей кислородных кислот составляются из названия кислоты с окончанием *-кислый* и названия металла. Например, Na_2SO_4 — сернокислый натрий, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфорнокислый кальций. Если металл имеет переменную валентность, то для солей металлов с высшей валентностью прибавляют слово *окисная*, а для солей металлов с низшей валентностью — слово *закисная*. Например, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сернокислое железо окисное, FeSO_4 — сернокислое железо закисное.

Названия средних солей бескислородных кислот составляются из названия неметалла с окончанием *-истый* и названия металла. Например, KBr — бромистый калий, AlCl_3 — хлористый алюминий. Соли металлов с переменной валентностью различают по окончанию прилагательного. Например, FeCl_3 — хлорное железо, FeCl_2 — хлористое железо.

Кислые и основные соли называются, как и средние, с добавлением слова *кислый* в случае кислой соли и слова *основной* — в случае основной соли. Например, KHSO_4 — кислый сернокислый калий, NaHS — кислый сернистый натрий, $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ — основной сернокислый алюминий.

В табл. 4 приведены названия анионов, с помощью которой можно давать русские и международные названия солям. Пользуясь ею, дадим названия солям $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. У первой соли кислотный остаток H_2PO_4^- называется однозамещенный кислый фосфорнокислый, или дигидрофосфат, металл — кальций, отсюда ее название: а) русское — однозамещенный кислый фосфорнокислый кальций; б) международное — дигидрофосфат кальция. Легко дать названия

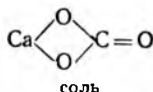
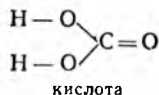
Формулы кислот и названия их анионов

Формула	Анион	Название аниона	
		международное	русское
HF	F ⁻	Фторид	Фтористый
HCl	Cl ⁻	Хлорид	Хлористый
HBr	Br ⁻	Бромид	Бромистый
HI	I ⁻	Иодид	Иодистый
H ₂ S	S ²⁻	Сульфид	Сернистый
H ₂ S	HS ⁻	Гидросульфид	Кислый сернистый
HNO ₂	NO ₂ ⁻	Нитрит	Азотистокислый
HNO ₃	NO ₃ ⁻	Нитрат	Азотнокислый
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	Ацетат	Уксуснокислый
HMnO ₄	MnO ₄ ⁻	Перманганат	Марганцовокислый
H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	Сульфат	Сернокислый
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Гидросульфат	Кислый сернокислый
H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻	Сульфит	Сернистокислый
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	Гидросульфит	Кислый сернистокислый
H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	Карбонат	Углекислый
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	Гидрокарбонат	Кислый углекислый
H ₂ SiO ₃	SiO ₃ ²⁻	Метасиликат	Метакремнивокислый
H ₄ SiO ₄	SiO ₄ ⁴⁻	Ортосиликат	Ортокремнивокислый
H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	Фосфат	Фосфорнокислый
H ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻	Гидрофосфат	Кислый фосфорнокислый
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	Дигидрофосфат	Кислый фосфорнокислый
HClO	ClO ⁻	Гипохлорит	Хлорноватокислый
HClO ₂	ClO ₂ ⁻	Хлорит	Хлористокислый
HClO ₃	ClO ₃ ⁻	Хлорат	Хлорноватокислый
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Перхлорат	Хлорнокислый
H ₂ CrO ₄	CrO ₄ ²⁻	Хромат	Хромовокислый
H ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Дихромат	Двухромовокислый
H ₄ P ₂ O ₇	P ₂ O ₇ ⁴⁻	Дифосфат	Двухфосфорнокислый

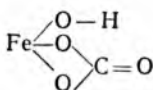
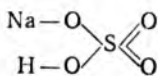
двум другим солям: CaHPO₄ — двухзамещенный кислый фосфорнокислый кальций, или гидрофосфат кальция; Ca₃PO₄ — фосфорнокислый кальций, или фосфат кальция.

Для графического изображения формул солей исходят из соответствующих формул кислот, заменяя в них атомы водорода на атомы металла с соблюдением правила валентности, т. е. один атом водорода заменяется одновалентным металлом, два — двухвалентным, три — трехвалентным (см. § 12). Например, графическое изображение фор-

мулы CaCO_3 можно представить так:



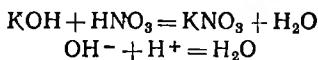
Графическое изображение формул кислой соли NaHSO_4 и основной соли $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$ будет иметь вид:



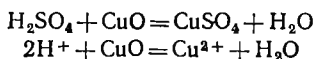
Однако написанные формулы солей не являются структурными. Структурные формулы солей составлять на основании валентности нельзя (см. § 29).

Получение. Ниже приводятся примеры получения солей различными способами, хотя следует иметь в виду, что не всякую соль можно получить с их помощью.

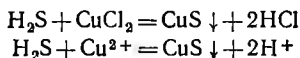
1. Реакция нейтрализации:



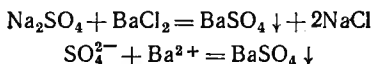
2. Взаимодействие кислот с основными оксидами:



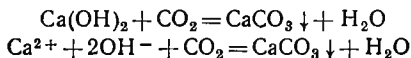
3. Взаимодействие кислот с солями:



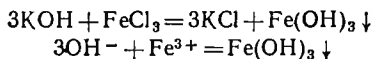
4. Взаимодействие двух различных солей:



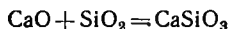
5. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:



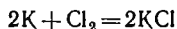
6. Взаимодействие щелочей с солями:



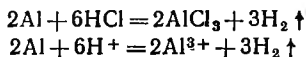
7. Взаимодействие основных оксидов с кислотными:



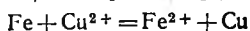
8. Взаимодействие металлов с неметаллами:



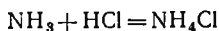
9. Взаимодействие металлов с кислотами:



10. Взаимодействие металлов с солями:



11. Взаимодействие аммиака с хлороводородом:



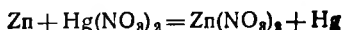
Таким образом, соли образуются при химическом взаимодействии неорганических соединений различных классов и простых веществ. Существуют и другие способы получения солей.

Свойства. Соли являются твердыми кристаллическими веществами. По растворимости в воде их можно разделить на растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые.

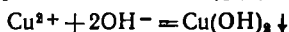
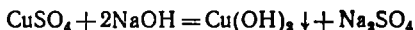
Все соли азотной и уксусной кислот растворимы в воде. Растворимы в воде соли соляной кислоты, кроме AgCl , Hg_2Cl_2 .

Химические свойства солей обуславливаются их отношением к металлам, щелочам, кислотам и солям.

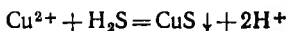
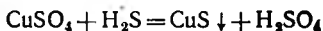
1. В электрохимическом ряду напряжений каждый предыдущий металл вытесняет последующие из растворов их солей. Например:



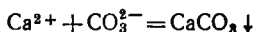
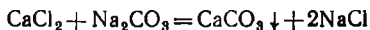
2. Соли взаимодействуют со щелочами:



3. Соли взаимодействуют с кислотами:



4. Многие соли взаимодействуют между собой:



При проведении реакций 1—4 обычно берутся растворы солей.

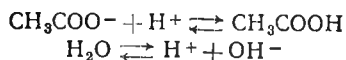
Реакции протекают до конца лишь в том случае, если один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции, т. е. выпадает в виде осадка, уходит в виде газа или представляет собой малодиссоциированное соединение. Если же продукты реакции, так же как и исходные вещества, хорошо растворимы в воде, то такие реакции обратимы.

§ 62. Гидролиз солей

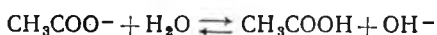
Опыт показывает, что растворы одних солей имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$), других — кислую ($\text{pH} < 7$), третьих — нейтральную ($\text{pH} = 7$). А почему? Ведь эти соли не содержат ни водородных, ни

гидроксильных ионов. Объяснение этим фактам следует искать во взаимодействии солей с водой. Возьмем в качестве примера раствор ацетата натрия CH_3COONa , дающий щелочную реакцию.

Ацетат натрия, как сильный электролит, при растворении в воде полностью диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Последние взаимодействуют с H^+ - и OH^- -ионами воды. При этом ионы Na^+ не могут связать ионы OH^- в молекулы NaOH , так как последний является сильным электролитом и существует в растворе в виде ионов. В то же время ацетат-ионы связывают ионы H^+ с образованием молекул слабого электролита — уксусной кислоты, в результате чего новые молекулы H_2O диссоциируют на H^+ - и OH^- -ионы. Эти процессы протекают до тех пор, пока не установится равновесие:



Суммарное уравнение одновременно протекающих процессов имеет вид:



Это уравнение показывает, что в результате образования слабого электролита (уксусной кислоты) смещается ионное равновесие диссоциации воды и создается избыток OH^- -ионов, а потому раствор приобретает щелочную реакцию.

Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, и называется гидролизом соли. Как показано в примере, раствор стал щелочным в результате гидролиза соли CH_3COONa .

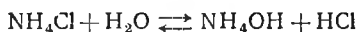
Следует заметить, что любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. Так, ацетат натрия CH_3COONa образован слабой кислотой CH_3COOH и сильным основанием NaOH , хлорид аммония NH_4Cl — слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — слабой кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH , а NaCl — сильным основанием NaOH и сильной кислотой HCl .

Очевидно, все соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием будут подвергаться гидролизу и сообщать раствору щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

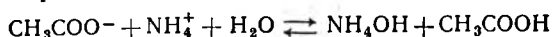
Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, также подвергаются гидролизу. Они сообщают раствору кислую реакцию, как это имеет место в растворе хлорида аммония NH_4Cl . В этом случае образуется слабый электролит NH_4OH . В результате часть ионов OH^- свяжется ионами NH_4^+ , а ионы H^+ останутся в избытке. Следовательно, в результате гидролиза NH_4Cl раствор этой соли приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$). Уравнение гидролиза можно записать так:



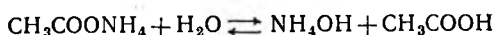
или



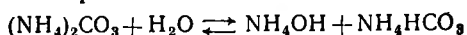
Еще легче подвергаются гидролизу соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ионы этой соли одновременно связывают ионы H^+ и OH^- , смещая равновесие диссоциации воды:



или



В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза — кислоты и основания: если преобладают ионы OH^- — щелочная, ионы H^+ — кислая, а если их количество одинаково — нейтральная. Поскольку в примере степени диссоциации CH_3COOH и NH_4OH , образующихся в результате гидролиза, примерно равны, то раствор будет нейтральным ($\text{pH} \approx 7$). Однако у водного раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — тоже соли слабой кислоты и слабого основания — реакция слабощелочная:



так как степень диссоциации NH_4OH больше степени диссоциации иона HCO_3^- .

Наконец, соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Ионы таких солей не могут образовывать с водой слабых электролитов. В этом случае ионы соли практически в реакции не участвуют и равновесие диссоциации воды не нарушается, концентрация H^+ - и OH^- -ионов остается такой же, как у чистой воды, а значит раствор будет иметь нейтральную реакцию ($\text{pH} 7$).

Таким образом, гидролиз солей всегда происходит в тех случаях, когда их ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации, способны образовывать с водой слабые (малодиссоциированные) электролиты.

Для большинства солей гидролиз — процесс обратимый.

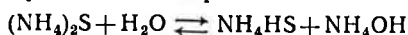
Поэтому гидролитическое равновесие количественно характеризуется *степенью гидролиза*, подобно тому, как равновесие диссоциации слабого электролита характеризуется степенью диссоциации. *Степень гидролиза соли h* — это отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул. Если, например, в воде было растворено 2 моля соли, а гидролизу подверглось 0,01 моля, то степень гидролиза равна

$$h = 0,01 : 2 = 0,005 \quad \text{или} \quad 0,005 \cdot 100 = 0,5\%$$

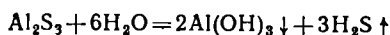
На величину степени гидролиза влияет температура и концентрация раствора соли. Чем выше температура и чем больше разбавлен раствор водой, тем больше степень гидролиза. Это объясняется тем, что с увеличением температуры резко возрастает концентрация H^+ - и OH^- -ионов воды. Увеличение же концентрации воды, как видно из уравнений гидролиза, смещает равновесие гидролиза вправо. Однако на опыте найдено, что степень гидролиза солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, от разбавления не зависит.

Итак, чтобы усилить гидролиз соли, надо разбавить раствор соли и нагреть его. Во многих случаях таким путем удается довести гидролиз практически до конца.

Гидролитическое равновесие можно легко смещать. Так, если в систему, в которой установилось равновесие

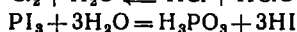
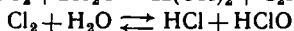
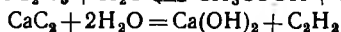
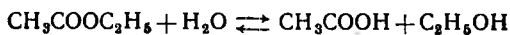


ввести продукт гидролиза — NH_4OH , то равновесие сместится влево (гидролиз соли уменьшается). Наоборот, если удалять продукты гидролиза, равновесие сместится вправо (гидролиз соли усиливается). Когда продукты гидролиза уходят из сферы реакции, гидролиз протекает необратимо:



(в уравнениях необратимого гидролиза ставится знак равенства).

В заключение отметим, что гидролиз солей — один из важных примеров гидролиза веществ. Гидролиз вообще в широком смысле — это *реакция обменного разложения между различными веществами и водой*. Такое определение охватывает и гидролиз органических соединений — сложных эфиров, жиров, углеводов, белков и гидролиз неорганических веществ — солей, карбидов, галогенов, галогенидов неметаллов и т. д. Например:



В больших масштабах осуществляется гидролиз древесины. Растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкозу, твердую двуокись углерода, фурфурол, скипидар, метиловый спирт, лигнин и многие другие.

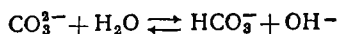
В результате гидролиза минералов — алюмосиликатов — происходит разрушение горных пород. Гидролиз солей (например, Na_2CO_3 , Na_3PO_4) применяется для очистки воды и уменьшения ее жесткости.

На процессе гидролиза основаны важные химические производства: гидролиз древесины, осахаривание крахмала, получение мыла и многие другие. В живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, белков и других органических соединений.

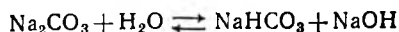
§ 63. Составление уравнений гидролиза солей

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато (соответственно обратному процессу — ступенчатой диссоциации) и при этом получаются к л с л ы е с о л и (точнее, анионы кислых солей). Так, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 может быть выражен уравнениями:

1) первая ступень:



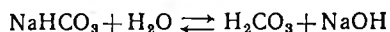
или



2) вторая ступень



или

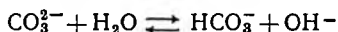


Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью: ионы CO_3^{2-} связывают ионы H^+ из воды, образуя сначала ионы HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . И лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

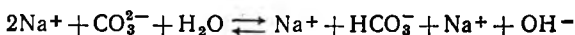
Для составления уравнений гидролиза Na_2CO_3 исходим из следующего положения. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому ион CO_3^{2-} (анион слабой кислоты) будет связывать ионы водорода из воды. Так как ион CO_3^{2-} содержит два заряда, то следует писать две ступени гидролиза и в каждой ступени три уравнения: а) в сокращенной ионной форме; б) в ионной форме и в) в молекулярной форме. При этом должны быть учтены правила написания ионных уравнений обычных реакций обмена (§ 53).

1) Первая ступень:

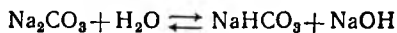
а) сокращенное ионное уравнение гидролиза



б) ионное уравнение гидролиза

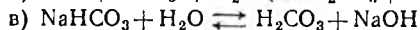
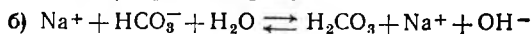
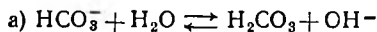


в) молекулярное уравнение гидролиза



Таким образом, чтобы перейти от сокращенного ионного уравнения к полному ионному уравнению, надо к ионам первого уравнения (а) приписать ионы противоположного знака (б). Объединяя ионы уравнения (б) в молекулы, получим молекулярное уравнение гидролиза (в).

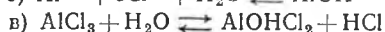
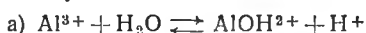
2) Вторая ступень:



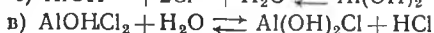
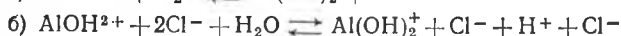
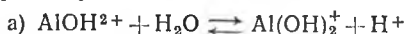
Аналогично при гидролизе солей, образованных многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, получаются о с н о в н ы е с о л и (точнее катионы основных солей). Гидролиз протекает главным образом по первой ступени. Пример — AlCl_3 . При составлении уравнений гидролиза исходим из того, что в примере дается соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой. Ион Al^{3+} (катион слабого основания) будет связывать ионы гидроксидов из воды.

Но поскольку Al^{3+} имеет три заряда, то гидролиз будет протекать по трем ступеням. Уравнения составляем так же, как и в предыдущем примере.

1. Первая ступень:

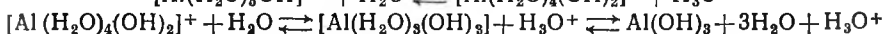
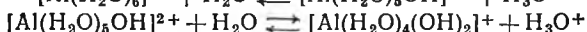
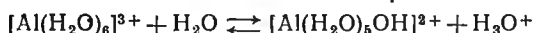


2. Вторая ступень:



3. Третья ступень — реакция практически не протекает (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается влево). Однако разбавление раствора, повышение температуры усиливают гидролиз. В этом случае можно писать уравнения гидролиза и по третьей ступени.

В последнее время найдено, что гидролиз солей многокислотных оснований обычно протекает через образование сложных соединений (акво- и гидроксокомплексов). Тогда гидролиз солей алюминия более точно представить так:



Продуктами гидролиза соединений, содержащих катионы многих слабых оснований и анионы некоторых слабых кислот, часто являются наряду с одноядерными очень сложные полиядерные частицы. Так, например, при гидролизе ионы Be^{2+} и MoO_4^{2-} соответственно образуют частицы: $[Be_3(OH)_3]^{3+}$, $[Be(OH)_3]^-$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$ и другие. В этом пособии изложены упрощенные представления процессов гидролиза.

§ 64. Связь между классами неорганических соединений

Между простыми веществами, оксидами, кислотами, основаниями и солями существует генетическая связь, а именно — возможность их взаимного перехода. Так, например, простое вещество — металл кальций — в результате соединения его с кислородом превращается в оксид кальция. Оксид кальция при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция, а последний при взаимодействии с кислотой превращается в соль. Эти превращения можно представить схемой:



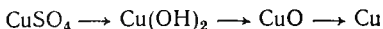
Подобные превращения можно произвести с неметаллами, например серой:



Итак, различными путями получена одна и та же соль.

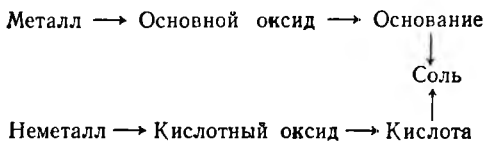
Возможен и обратный переход — от соли к другим классам неорганических соединений и простым веществам. Например, от сульфата меди путем ее взаимодействия со щелочью можно перейти к гидроксид-

ду меди (II), от него с помощью прокаливания — к оксиду меди (II), а из последнего посредством восстановления водородом при нагревании получить простое вещество медь:



Подобная связь между классами неорганических соединений, основанная на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется *генетической*. Однако следует иметь в виду, что часто получение веществ осуществляется не прямым, а косвенным путем. Например, гидроксид меди (II) нельзя получить реакцией взаимодействия оксида меди (II) с водой. В этом случае взаимодействие отсутствует. Тогда применяют косвенный путь: на оксид меди (II) действуют кислотой, получают соль, а из соли действием щелочи получают гидроксид меди (II).

Генетическую связь между классами неорганических соединений можно выразить схемой:



§ 65. Номенклатура неорганических соединений

В § 58—61 приведены наиболее употребительные наименования оксидов, кислот, оснований и солей.

Следует отметить, что номенклатура, т. е. система наименований неорганических соединений, применяемая в современной химической литературе, требует серьезного упорядочения. В этом направлении в течение многих лет химиками проводилась большая работа. В 1963 г. издан новый проект правил номенклатуры неорганических соединений, подготовленный комиссией по номенклатуре химических соединений АН СССР и Всесоюзным химическим обществом им. Д. И. Менделеева, которым широко начали пользоваться.

Приведем некоторые предложения, уже вошедшие в учебную и научную химическую литературу.

1. Внесены изменения в названия и символы некоторых элементов: астат At (вместо астагин), иод I (вместо йод J), менделеевий Md (вместо менделевий Mv), эйнштейний — химический знак Es₁ (вместо E), лоуренсий — химический знак Lr (вместо Lw), тулий — химический знак Tm (вместо Tu).

2. Для изотопов водорода 1, 2, 3 приняты названия: протий, дейтерий (химический знак D), тритий (химический знак T). Для изотопов радона 219 и 220 приняты названия: актинон (химический знак An) и торон (химический знак Tn).

3. Массовое число, атомный (порядковый) номер, число атомов и заряд указываются с помощью четырех индексов, расположенных симметрично около химического знака элемента в следующем порядке: сверху слева — массовое число, внизу слева — атомный номер, внизу справа — число атомов, вверху справа — заряд. Например, ${}_{8}^{18}\text{O}_2^{-}$. Изотопы, например изотопы кислорода, нужно обозначать так: ${}_{8}^{18}\text{O}$, ${}_{8}^{17}\text{O}$, ${}_{8}^{16}\text{O}$.

4. Приняты групповые названия для следующих групп элементов:
 щелочные металлы — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;
 щелочноземельные металлы — Mg, Ca, Sr, Ba, Ra;
 лантаноиды — Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;
 редкоземельные металлы — Sc, Y, La, лантаноиды
 благородные металлы — Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au;
 галогены — F, Cl, Br, I, At;
 халькогены — O, S, Se, Te;
 инертные элементы или благородные газы — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Названия лантаниды и актиноиды заменены на лантаноиды и актиноиды.

Все инертные элементы, галогены, халькогены, а также N, P, As, H, C, Si, Ge и В условно объединяются общим названием — неметаллические элементы. Все остальные элементы условно называются металлическими элементами.

5. Металлические катионы называются так же, как соответствующие элементы, и, если необходимо, указывается величина заряда римской цифрой в скобках. Например: Cu^+ — медь (I)-ион, Cu^{2+} — медь (II)-ион.

6. Названия одноатомных анионов образуются из корней латинских названий элементов с суффиксом *-ид*. Например, Cl^- — хлорид-ион, F^- — фторид-ион, O^{2-} — оксид-ион и т. д. Не рекомендуется Cl^- называть хлор-ион, F^- — фтор-ион, O^{2-} — оксид-ион и т. д.

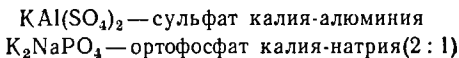
7. Для простейших соединений водорода рекомендованы названия: HF — фтороводород, HCl — хлороводород, HBr — бромоводород, HI — иодоводород, H_2O — вода, H_2S — сероводород, H_2Se — селеноводород, H_2Te — теллуридоводород, CH_4 — метан, NH_3 — аммиак, PH_3 — фосфин, AsH_3 — арсин, SbH_3 — стибин, SiH_4 — силан, GeH_4 — герман, SnH_4 — станнан.

Соединения HF, HCl, HBr, HI, HAt объединяются под общим названием галоводороды.

Соединения H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te объединяются под общим названием хальководороды.

8. Сделаны уточнения в названиях кислот: H_3PO_4 — фосфорная ортокислота, анион PO_4^{3-} — ортофосфат, HPO_3 — фосфорная метакислота, анион PO_3^- — метафосфат, H_2SiO_3 — кремниевая метакислота, анион SiO_3^{2-} — метасиликат, H_4SiO_4 — кремниевая ортокислота, анион SiO_4^{4-} — ортосиликат.

9. В двойных солях названия металлов пишутся через дефис, причем оба в родительном падеже. Можно за названиями солей в скобках указывать атомные числовые соотношения металлов арабскими цифрами через двоеточие. Например:



10. Соединения кислорода с электроположительными элементами предложено называть оксидами. Например, Na_2O — оксид натрия, FeO — оксид железа (II), Fe_2O_3 — оксид железа (III), MnO_2 — диоксид марганца. Термин «окись» используется лишь для индивидуальных названий оксидов. Соли перекиси водорода (перекиси металлов) получили групповое название пероксиды. Примеры: Na_2O_2 — пероксид натрия, CaO_2 — пероксид кальция. Основания называются гидроксидами. Например: NaOH — гидроксид натрия, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II), или дигидроксид железа, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III), или тригидроксид железа.

Из этих примеров видно, что новая номенклатура соединений элементов основана на их степени окисления, которая указывается римской цифрой в скобках за названием элемента. Например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат железа (II) (читается: нитрат железа два) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — нитрат железа (III) (читается: нитрат железа три). Однако в соединениях элементов с постоянной степенью окисления ее можно не указывать. Например, AlCl_3 — хлорид алюминия, а не хлорид алюминия (III).

Согласно новым правилам, формулу аммиака следует писать H_3N (так как $x_{\text{H}} = 2,1$, $x_{\text{N}} = 3,07$, табл. 3). Тем не менее в книге используется формула NH_3 ввиду ее широкой распространенности. Рекомендуются следующие названия сложных катионов: NH_4^+ — аммоний, OH_3^+ — гидроксоний.

Следует отметить, что новые названия соединений не всеми приняты, поэтому и в учебной литературе имеются разночтения.

Много предложений внесено по рациональному наименованию сложных химических соединений. При этом для некоторых распространенных соединений наряду с новыми сохранены и их традиционные наименования.

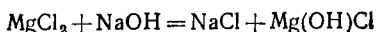
Некоторые предложения, относящиеся к курсу химии средней школы, применены в данном пособии.

§ 66. Решение типовых задач

Классы неорганических соединений

Задача 1. Составить формулу основной соли хлорида магния и написать уравнение реакции ее получения.

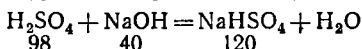
Решение. Формула основания магния — $Mg(OH)_2$. В основной соли должен содержаться гидроксид-ион OH^- , следовательно, в молекуле основания магния один ион OH^- заменен на кислотный остаток соляной кислоты Cl^- . Поэтому формула соли $Mg(OH)Cl$. Чтобы получить такую соль, надо на хлорид магния подействовать щелочью, взятой в количестве, достаточном лишь для замещения одного из двух кислотных остатков на ион OH^- :



См. также стр. 146.

Задача 2. Сколько килограммов едкого натра нужно взять для превращения 4,9 кг серной кислоты в кислую соль?

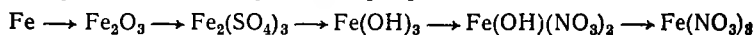
Решение. Составляем уравнение реакции получения кислой соли $NaHSO_4$:



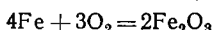
Вычисляем количество едкого натра. Из уравнения реакции следует, что для превращения в кислую соль 98 кг H_2SO_4 требуется 40 кг $NaOH$, а для превращения 4,9 кг кислоты потребуется x кг щелочи, т. е.

$$\begin{array}{l} 98 \text{ кг } H_2SO_4 - 40 \text{ кг } NaOH \\ 4,9 \text{ » } H_2SO_4 - x \text{ » } NaOH \\ x = \frac{40 \cdot 4,9}{98} = 2 \text{ кг.} \end{array}$$

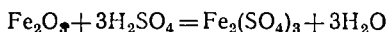
Задача 3. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



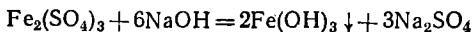
Решение. 1. Сначала получаем оксид железа (III):



2. Действуя на оксид железа (III) серной кислотой, получим сульфат железа:

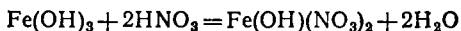


3. Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ можно получить из раствора соли, действуя на нее щелочью:

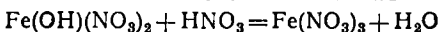


4. Чтобы получить основную соль, надо действовать на $Fe(OH)_3$ азотной кислотой, взятой в количестве, достаточном для замены двух гидроксогрупп на кислотные

остатки (т. е. на одну молекулу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — две молекулы HNO_3):



Б. Для получения средней соли надо к основной соли прибавить необходимое количество кислоты (т. е. на одну молекулу $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ — одну молекулу HNO_3):



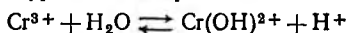
Гидролиз солей

Задача 1. Написать ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза солей: CrCl_3 , K_2S , Na_2SO_4 . Как будет изменяться pH при растворении в воде этих солей?

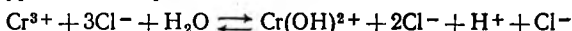
Решение. Гидролиз CrCl_3 протекает ступенчато, главным образом по первой ступени с образованием основной соли.

1. Первая ступень:

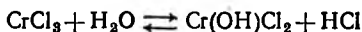
а) сокращенное ионное уравнение гидролиза



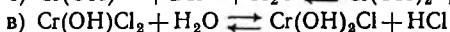
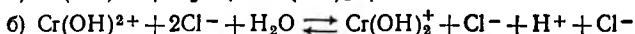
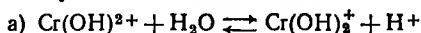
б) ионное уравнение гидролиза



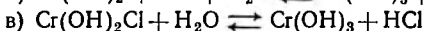
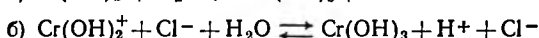
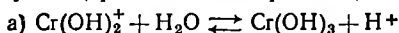
в) молекулярное уравнение гидролиза



2. Вторая ступень:



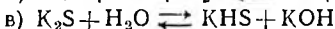
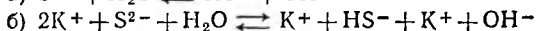
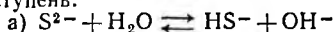
3. Третья ступень (практически не протекает):



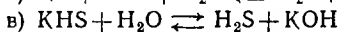
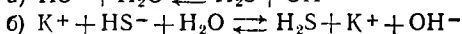
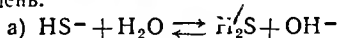
pH раствора $\text{CrCl}_3 < 7$.

Гидролиз соли K_2S также протекает ступенчато — главным образом по первой ступени с образованием кислой соли.

1. Первая ступень:



2. Вторая ступень:

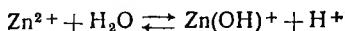


pH раствора $\text{K}_2\text{S} > 7$.

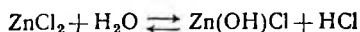
Соль Na_2SO_4 гидролизу не подвергается; pH 7.

Задача 2. В пробирку налили раствор хлорида цинка и нагрели его. Затем бросили туда небольшой кусочек цинка, предварительно очистив его поверхность наждаком. Какой газ выделяется? Написать уравнения протекающих реакций.

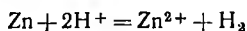
Решение. При нагревании гидролиз хлорида цинка усиливается. Уравнение гидролиза можно ограничить первой ступенью:



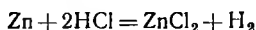
или



и далее

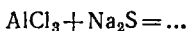


или

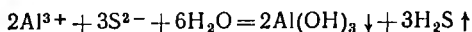


т. е. образующиеся в результате гидролиза ионы водорода взаимодействуют с цинком, выделяется водород и в результате гидролитического равновесие смещается вправо.

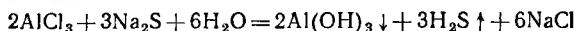
Задача 3. Закончить уравнение следующей реакции с учетом возможности необратимого гидролиза образуемой соли:



Решение. В этом случае гидролиз образующейся соли протекает до конца



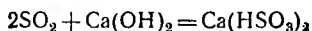
или в молекулярной форме:



Задача 4. При пропускании избытка двуокиси серы через раствор гашеной извести образуется гидросульфит кальция. Написать уравнение реакции и рассчитать объем двуокиси серы (взятой при нормальных условиях), которая прореагировала с гашеной известью, если гидросульфита образовалось 101 кг.

Решение. Гидросульфит кальция — кислая соль сернистой кислоты H_2SO_3 , в молекуле которой один ион водорода замещен на ион металла. Так как степень окисления Ca равна 2, то формула этой соли будет $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Составляем уравнение реакции:



По уравнению производим необходимые расчеты:

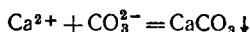
202 кг $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ образовалось из 2 · 22,4 м³ SO_2

101 » $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ » » x » SO_2

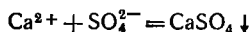
$$x = \frac{2 \cdot 22,4 \cdot 101}{202} = 22,4 \text{ м}^3.$$

Задача 5. Можно ли приготовить растворы, которые бы одновременно содержали: 1) CaCl_2 и K_2CO_3 ; 2) CaCl_2 и Na_2SO_4 ; 3) AlCl_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?

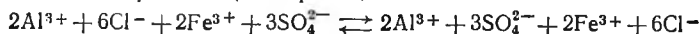
Решение. 1) Подобный раствор приготовить нельзя, так как ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} взаимодействуют между собой с образованием малорастворимого вещества CaCO_3 , выпадающего в осадок:



2) По той же причине (образование выпадающего в осадок CaSO_4) приготовить такой раствор невозможно:



3) В этом случае раствор можно приготовить, так как реакция между ионами заданных веществ не протекает (см. стр. 122).



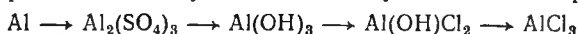
§ 67. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько молей едкого натра и едкой извести надо взять для приготовления 600 г натронной извести, состоящей из 1 вес. ч. NaOH и 2 вес. ч. Ca(OH)₂?

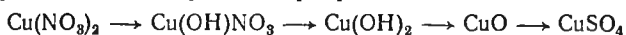
2. Сколько молекул воды будет приходиться на каждую молекулу едкого натра в растворе, полученном действием 2,3 г натрия на 19,8 г воды?

3. Какому количеству оксида фосфора (V) соответствуют 392 кг фосфорной ортокислоты?

4. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующий цикл превращений:



5. Составить ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. К раствору, содержащему 2 моля серной кислоты, прибавили 2 моля едкого натра и затем раствор досуха выпарили. Какая соль при этом образовалась и в каком количестве?

7. Сколько граммов 40%-ного раствора серной кислоты необходимо взять для нейтрализации 8 мл 1 М раствора едкого натра?

8. На чашках весов уравновешены стаканчики с раствором серной кислоты. В один стаканчик бросили кусочек цинка, в другой — такой же массы кусочек железа. В каком положении будут находиться чашки весов после полного растворения обоих металлов?

9. Кристаллическая сода содержит 63% воды. Сколько молекул воды приходится на 1 молекулу безводной соды?

10. Железная пластинка, опущенная в раствор медного купороса, увеличилась по массе на 0,8 г. Вычислить, сколько граммов меди выделилось на железной пластинке.

11. Можно ли приготовить растворы, которые бы одновременно содержали: а) NaCl и KNO₃; б) BaCl₂ и K₂CrO₄; в) Pb(NO₃)₂ и Na₂SO₄?

12. Вычислить процентное содержание примеси в карбонате кальция, если при прокаливании 100 г его до постоянной массы выделилось 20 л двуокси углерода.

13. Какое количество алюминия потребуется для получения водорода, необходимого для восстановления оксида меди (II), получающегося при термическом разложении 6,66 г малахита?

14. В воде растворили 2,64 г сульфата аммония и объем раствора довели до 2 л. Определить концентрацию ионов NH₄⁺ и SO₄²⁻ в образовавшемся растворе.

15. Смешали 0,5 л 1 М раствора хлорида бария BaCl₂ и 0,5 л 2 М раствора K₂CrO₄. Полагая, что BaCrO₄ практически нерастворим

в воде, вычислить концентрации ионов в растворе после образования осадка.

16. Объяснить, почему растворы могут иметь кислую, щелочную и нейтральную реакцию? Привести примеры.

17. В каких случаях при гидролизе солей образуются: а) кислые соли; б) основные соли. Привести по одному примеру на каждый случай с написанием уравнений гидролиза.

18. Указать, какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу: KNO_3 , Na_2SO_4 , CuCl_2 , Na_2S , KBr . Для солей, подвергающихся гидролизу, составить ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза.

✓ 19. Написать ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза и указать реакцию растворов солей: а) сульфата цинка; б) сульфида рубидия.

20. Почему растворы солей NaF и NaClO имеют щелочную реакцию? Написать уравнения гидролиза этих солей.

21. Написать уравнения реакций гидролиза и указать реакцию раствора следующих солей: а) сульфата меди; б) нитрата цинка.

22. Написать уравнения следующих реакций с учетом возможности необратимого гидролиза образующихся солей:



23. Какая из двух солей сильнее гидролизуется: Na_2S или Al_2S_3 ? Почему?

24. Закончить уравнения следующих реакций с учетом возможности необратимого гидролиза образуемых солей:

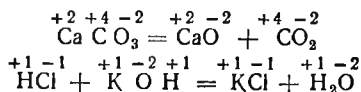


25. Написать уравнения реакций гидролиза солей: а) NH_4NO_3 , б) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Объяснить, как влияет на гидролиз разбавление раствора и нагревание.

Глава VII

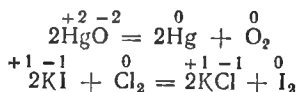
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:



Нетрудно заметить, что степень окисления каждого из атомов до и после реакции осталась без изменения.

Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Например:



Здесь в первой реакции ртуть и кислород, а во второй — иод и хлор изменяют степень окисления.

§ 68. Теория окислительно-восстановительных реакций

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

С современной точки зрения, изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов. Поэтому наряду с приведенным можно дать и такое определение окислительно-восстановительных реакций: *это такие реакции, при которых происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.*

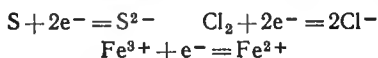
Рассмотрим основные положения, относящиеся к теории окислительно-восстановительных реакций.

1. **О к и с л е н и е м** называется процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов. Например:



При окислении степень окисления повышается.

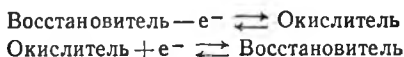
2. **В о с с т а н о в л е н и е м** называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Например:



При восстановлении степень окисления понижается.

3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*. Во время реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы и ионы входят в состав определенных веществ, то и эти вещества соответственно называют окислителями или восстановителями.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением, что можно выразить уравнениями:



Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу элект-

тронов, присоединяемых окислителем. При этом независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

Приведенные положения можно проиллюстрировать опытом. В стакан 1 (рис. 27) налит раствор иодида калия KI, а в стакан 2 — раствор хлорида железа (III). Растворы соединены между собой так называемым «электролитическим ключом» 3 — U-образной трубкой, заполненной раствором хлорида калия KCl, обеспечивающим ионную проводимость. В растворы опущены платиновые электроды 4.

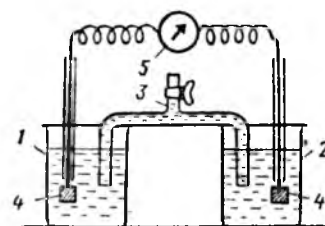
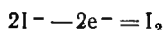


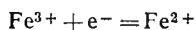
Рис. 27. Схема гальванического элемента, построенного на основе окислительно-восстановительной реакции

Этот ионы I^- окисляются до молекул иода и ионы Fe^{3+} восстанавливаются до ионов железа (II). Через некоторое время реакции можно обнаружить анализом: иод — раствором крахмала, а ионы Fe^{2+} — раствором гексациано-(III)феррата калия (красной кровяной соли) $K_3[Fe(CN)_6]$.

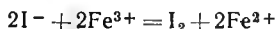
Приведенная на рис. 27 схема представляет собой гальванический элемент, построенный на основе окислительно-восстановительной реакции. Он состоит из двух *полуэлементов*: в первом протекает процесс окисления восстановителя



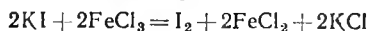
а во втором — процесс восстановления окислителя



Поскольку эти процессы протекают одновременно, то предварительно умножив последнее уравнение на коэффициент 2 (для уравнивания числа отданных и присоединенных электронов) и суммируя почленно приведенные уравнения, получим ионное уравнение реакции:



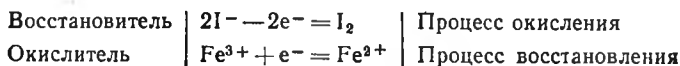
Молекулярное уравнение этой реакции:



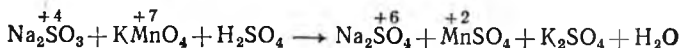
Всякая окислительно-восстановительная реакция может служить источником электрического тока, если она протекает в гальваническом элементе.

Часто процессы окисления и восстановления выражают *электронными уравнениями*. В них указывается изменение степени окисления атомов и количество электронов, отданных восстановителем и приня-

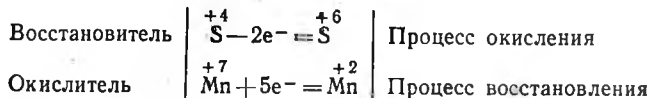
тых окислителем. Так, для предыдущей реакции электронные уравнения имеют вид:



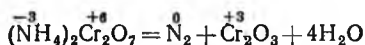
Для реакции, протекающей по схеме:



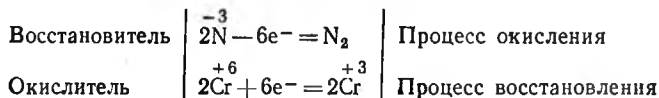
электронные уравнения будут следующие:



А для реакции разложения дихромата аммония



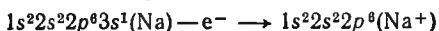
их можно записать так:



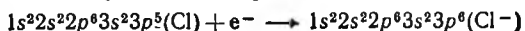
§ 69. Восстановители и окислители

Для того чтобы прошла химическая реакция окисления — восстановления, необходимо присутствие атомов, молекул или ионов, взаимно противоположных по своей способности отдавать или присоединять электроны. Как уже говорилось, те из них, которые отдают электроны, являются восстановителями, а которые присоединяют — окислителями. Восстановители и окислители могут быть как элементарными веществами, т. е. состоящими из одного элемента, так и сложными.

В периодах периодической системы элементов Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают, и становятся максимальными у галогенов. Так, в III периоде натрия — самый активный восстановитель, а хлор — самый активный окислитель. Объясняется это строением атомов элементов. У атомов натрия на внешнем энергетическом уровне находится по одному электрону; отдав их, атомы натрия превращаются в ионы, у которых на внешнем уровне содержится по 8 электронов, как у атомов инертного газа неона:



Атомы хлора содержат на внешнем уровне по 7 электронов. Приняв по одному электрону, они переходят в ионы с устойчивым восьмизлектронным уровнем, как у атома инертного газа аргона:



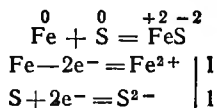
Элементы побочных подгрупп (четных рядов больших периодов) имеют металлический характер, так как на внешнем уровне их атомов содержится по 1—2 электрона. Поэтому они могут быть только восстановителями.

Если же рассматривать изменение восстановительных или окислительных свойств сверху вниз по главным подгруппам периодической системы Д. И. Менделеева, то наблюдается такая закономерность: в пределах одной главной подгруппы с повышением порядкового номера элемента возрастают восстановительные свойства его атомов, а окислительные — убывают. Так, например, в главной подгруппе VI группы кислород — окислитель, сера уже проявляет слабые окислительные свойства, а теллур в некоторых реакциях проявляет себя как восстановитель. Причина этого заключается в том, что сверху вниз возрастает число энергетических уровней, радиус атомов становится больше и, следовательно, слабее удерживаются внешние электроны. Действительно, у атомов кислорода всего два энергетических уровня и радиус атома равен 0,66 Å, а у атомов теллура уже пять уровней и радиус атома больше, он равен 1,37 Å.

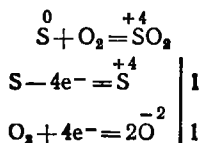
Для нейтральных атомов их восстановительные и окислительные свойства являются главными химическими свойствами. Атомы металлов присоединять электроны не могут. Они обладают только восстановительными свойствами. Поэтому часто металлы называют элементами-восстановителями.

Для неметаллов более характерно присоединение электронов. Поэтому часто неметаллы называют элементами-окислителями.

Активнее всех присоединяют электроны атомы фтора, который имеет самую высокую электроотрицательность. Фтор является самым сильным окислителем и в реакциях не отдает электронов. Следующим за фтором по электроотрицательности и, следовательно, по окислительной способности идет кислород, атомы которого могут отдавать электроны только атомам фтора. Другие же неметаллы могут не только принимать, но и отдавать электроны, а значит, проявлять не только окислительные, но и восстановительные свойства. Последние, однако, у них выражены много слабее, чем окислительные. Все зависит от того, с каким веществом вступает в реакцию данный неметалл. Если это восстановитель, то атом неметалла проявляет окислительные свойства. Например, сера является окислителем в реакции взаимодействия с железом:



Однако при взаимодействии с кислородом, наоборот, сера проявляет свойства восстановителя:



Наиболее ярко восстановительные и окислительные свойства выражены у атомов элементов крайних групп периодической системы — щелочных металлов и галогенов. Лучше восстановители — щелочные металлы и наиболее активный из них франций. Лучшие окислители — галогены и наиболее активный из них — фтор.

По мере приближения к середине периодической системы, к IV группе, как восстановительные, так и окислительные свойства атомов становятся менее ярко выраженными.

Положительные элементарные ионы металлов (Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+}) не могут проявлять восстановительных свойств. Для них характерны только окислительные свойства, которые тем сильнее выражены, чем меньше активность металла. Однако катионы щелочных и щелочноземельных металлов почти не проявляют окислительных свойств. Напротив, ионы малоактивных металлов в высшей степени окисления — окислители. Если же в ионах металлов степень окисления промежуточная или минимальная, то они могут проявлять восстановительные свойства. Так, ион Fe^{3+} является окислителем, а ион Fe^{2+} — восстановителем.

Элементарные анионы проявляют только восстановительные свойства. Например, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , теряя электроны, окисляются соответственно в Cl_2 , Br_2 , I_2 , S .

Окислительные или восстановительные свойства сложных веществ зависят от степени окисления атома, изменяющего ее в ходе реакции.

Рассмотрим это на примере соединений марганца: KMnO_4 , MnO_2 , MnSO_4 . В первом соединении марганец имеет максимальную степень окисления (она не может больше повышаться) и может только принимать электроны, а значит KMnO_4 является только окислителем. В третьем соединении у марганца низшая степень окисления и MnSO_4 может быть восстановителем. Во втором соединении у марганца промежуточная степень окисления, а потому MnO_2 проявляет свойства как восстановителя, так и окислителя — все зависит от условий протекания реакции и веществ, с которыми будет взаимодействовать MnO_2 .

Сложные ионы, содержащие атомы элементов (металлов и неметаллов) с высокой степенью окисления, также являются окислителями.

Например, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- и др. Только в них окислительные свойства обуславливают не атом с высокой степенью окисления, а весь анион. Например, не Mn^{+7} , а анион MnO_4^- .

Важнейшие восстановители: атомы металлов, водород, углерод, CO , H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , HI , HBr , HCl , SnCl_2 , FeSO_4 , MnSO_4 , CrCl_3 , NH_3 , гидразин N_2H_4 , NO , H_3PO_3 , альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза, электрический ток на катоде.

Важнейшие окислители: галогены, KMnO_4 , K_2MnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 , Ag_2O , PbO_2 , ионы Au^{3+} , Ag^+ , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, гипохлориты, хлораты, царская водка, электрический ток на аноде.

§ 70. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Правильно составленное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Должны сохраняться и заряды. Сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций условимся для удобства и единообразия соблюдать такую последовательность: в исходных веществах записывать сначала восстановитель, затем окислитель и среду (если это необходимо); в продуктах реакции — сначала продукт окисления восстановителя, затем продукт восстановления окислителя, затем другие вещества.

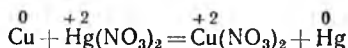
Применяются два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций — метод электронного баланса и метод полуреакций.

Метод электронного баланса

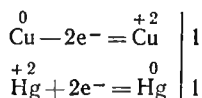
Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Основное требование состоит в том, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние же определяются либо опытным путем, либо на основе известных свойств элементов. Рассмотрим применение этого метода на конкретных примерах.

Пример 1. Составить уравнение реакции взаимодействия меди с нитратом ртути.

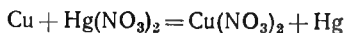
Для этого сначала запишем формулы исходных и конечных веществ реакции с указанием изменения степеней окисления:



Атом меди, образуя ион меди, отдает два электрона, его степень окисления повышается от 0 до +2. Медь — восстановитель. Ион ртути, присоединяя два электрона, изменяет степень окисления от +2 до 0. Нитрат ртути — окислитель. Эти изменения можно выразить электронными уравнениями:



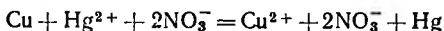
из которых следует, что при восстановителе и окислителе коэффициенты равны 1. Окончательное уравнение реакции:



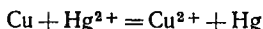
Как видно, в суммарном уравнении реакции электроны не фигурируют.

Чтобы проверить правильность составленного уравнения, подсчитываем число атомов каждого элемента в правой и левой частях. Например, кислорода в правой части 6 атомов, в левой также 6 атомов, ртути 1 и 1, меди — тоже 1 и 1. Значит, уравнение составлено правильно.

Переписываем это уравнение в ионной форме:

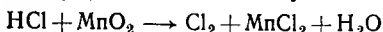


И после сокращения одинаковых ионов получим:

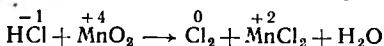


Пример 2. Вывести уравнение реакции взаимодействия двуокиси марганца с концентрированной соляной кислотой (с помощью этой реакции получают хлор).

Прежде всего напомним формулы исходных и получающихся при реакции веществ:

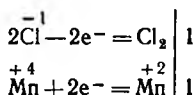


Затем определяем степени окисления атомов до и после реакции:



Эта реакция окислительно-восстановительная, так как изменяются степени окисления атомов хлора и марганца. HCl — восстановитель, MnO₂ — окислитель.

Составляем электронные уравнения:



и находим коэффициенты при восстановителе и окислителе. Они будут соответственно равны 2 и 1. Коэффициент 2 (а не 1) ставится потому, что 2 электрона отдают 2 атома хлора со степенью окисления —1. Этот коэффициент стоит уже в электронном уравнении:

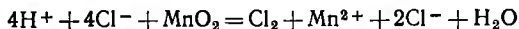


Находим коэффициенты для других реагирующих веществ. Из электронных уравнений видно, что на две молекулы HCl приходится одна молекула MnO₂. Однако, учитывая, что для связывания образующегося двухзарядного иона марганца нужно еще две молекулы кислоты, перед восстановителем следует поставить коэффициент 4. Тогда воды получится две молекулы. Окончательное уравнение имеет вид

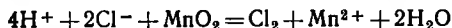


Проверку правильности написания уравнения можно ограничить подсчетом количества атомов одного какого-либо элемента, например, хлора: в левой части 4 и в правой 2+2=4.

Поскольку при методе электронного баланса изображаются молекулярные уравнения реакций, то после их правильного составления следует писать ионные уравнения. Перепишем составленное уравнение в ионном виде:

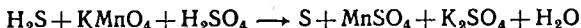


И после сокращения одинаковых ионов в обеих частях уравнения (они подчеркнуты) получим:

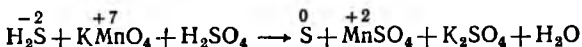


Пример 3. Составить уравнение реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

Сначала напомним схему реакции — формулы исходных и полученных веществ:

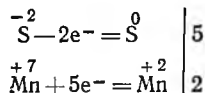


Затем определяем изменение степеней окисления атомов до и после реакции



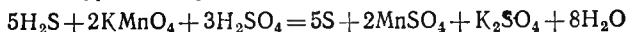
Изменяются степени окисления у серы и марганца (H_2S — восстановитель, KMnO_4 — окислитель).

Далее составляем электронные уравнения, т. е. изображаем процессы отдачи и присоединения электронов:



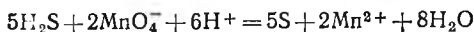
И, наконец, находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 молекул H_2S и 2 молекулы KMnO_4 , тогда получим 5 атомов S и 2 молекулы MnSO_4 . Кроме того, из сопоставления числа атомов в левой и правой частях уравнения найдем, что образуется также 1 молекула K_2SO_4 и 8 молекул воды.

Окончательное уравнение реакции имеет вид:



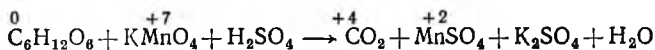
Правильность написания уравнения подтверждается подсчетом атомов кислорода в левой части их: $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$, и в правой: $2 \cdot 4 + 4 + 8 = 20$.

Перепишем уравнение в ионной форме:



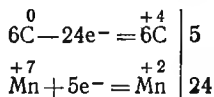
Используем теперь понятие о степени окисления для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ.

Пример 4. Подобрать коэффициенты в реакции, протекающей по схеме:

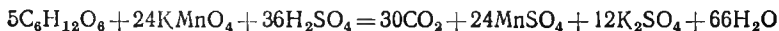


Степени окисления атомов, которые ее изменяют в процессе реакции, уже поставлены в схеме.

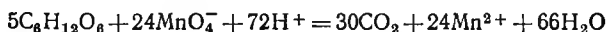
В этом случае $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — восстановитель, KMnO_4 — окислитель. Коэффициенты для восстановителя и окислителя и продуктов их взаимодействия находятся из электронных уравнений, составляемых с учетом изменения степеней окисления элементов:



Коэффициенты для других членов уравнения находятся простым методом подбора, рассмотренным в предыдущем примере. В результате уравнение будет иметь вид:



или



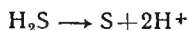
Таким образом, и для многих реакций с участием органических веществ коэффициенты находят, используя степень окисления, по тем же правилам, как и для реакций с участием только неорганических веществ. В этом одно из преимуществ применения понятия степени окисления.

Метод полуреакций

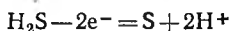
Широко применяется и другой метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций — это так называемый *метод полуреакций*, или *ионно-электронный метод*.

Метод полуреакций основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим суммированием их в общее уравнение. Легко уяснить и физическую картину процессов. Как уже отмечалось, каждая окислительно-восстановительная реакция может быть использована для получения электрического тока, если заставить ее протекать в гальваническом элементе (см. рис. 27). Он состоит из двух полуэлементов: в первом протекает процесс окисления восстановителя (первая полуреакция), во втором — процесс восстановления окислителя (вторая полуреакция).

В качестве примера составим уравнение реакции, которая протекает при пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия KMnO_4 . Ранее уравнение этой реакции составлялось методом электронного баланса. При протекании реакции малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит в результате образования элементарной серы из сероводорода:

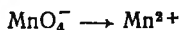


В этой схеме число атомов одинаково в левой и правой части. Для уравнивания зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона, после чего можно стрелку заменить на знак равенства:

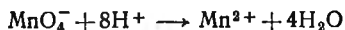


Эта первая полуреакция — процесс окисления восстановителя H_2S .

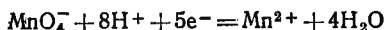
Обесцвечивание раствора связано с переходом иона MnO_4^- (он имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (почти бесцветный и лишь при большой концентрации имеет розоватую окраску), что можно выразить схемой:



Опыт показывает, что в кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода в конечном итоге образует воду. Поэтому процесс перехода записываем так:

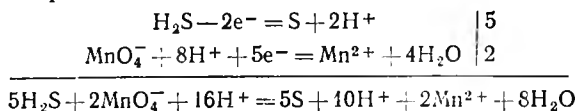


Чтобы стрелку заменить на знак равенства, надо уравнять и заряды. Поскольку исходные вещества имеют семь положительных зарядов (7+), а конечные — два положительных (2+), то для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:

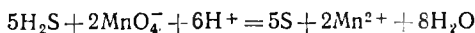


Это вторая полуреакция — процесс восстановления окислителя — иона MnO_4^- .

Для составления общего уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравняв число отданных и полученных электронов. В этом случае по правилам нахождения наименьшего кратного определяют соответствующие множители (в примере 5 и 2), на которые умножаются уравнения полуреакций. Сокращенно запись проводится так:



И, сократив на 10H^+ , окончательно получим:



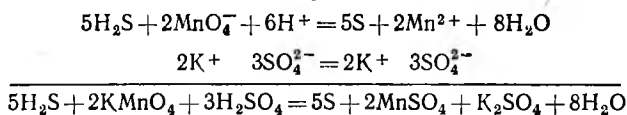
Проверяем правильность составленного ионного уравнения:

число атомов кислорода: в левой части 8, в правой 8;

число зарядов: в левой части $(2-) + (6+) = 4+$, в правой $2(2+) = 4+$.

Уравнение составлено правильно.

Методом полуреакций составляется ионное уравнение реакции. Чтобы от ионного уравнения перейти к молекулярному, поступаем так: в левой части ионного уравнения к каждому аниону подбираем соответствующий катион, а к каждому катиону анион. Затем такие же ионы в таком же количестве записываем в правую часть уравнения, после чего ионы объединяем в молекулы:

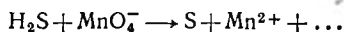


Таким образом, составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода полуреакций приводит к тому же результату, что и метод электронного баланса.

При составлении уравнений методом полуреакций необходимо соблюдать следующие условия.

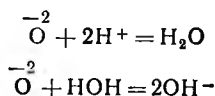
1. Начинать, как в случае метода электронного баланса, с составления схемы процесса. Для этого записывают в ионном виде восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия, а затем уже приступают к составлению уравнений полуреакций. Напомним, что сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы в виде молекул. Продукты реакции (взаимодействия восстановителя и окислителя) устанавливаются либо опытным путем, либо на основании известных свойств элементов, либо по справочникам.

В рассмотренном примере схема процесса записывается так:

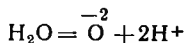


Плюс и точки означают, что будут другие продукты реакции, которые встанут в уравнение реакции при выводе последнего методом полуреакций.

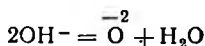
2. Если исходные вещества содержат больше кислорода, чем продукты реакции, то освобождающийся кислород в форме \bar{O}^{-2} связывается в кислых растворах ионами H^+ в воду, а в нейтральных и щелочных — в гидроксид-ионы:



3. Если же исходные вещества содержат меньше атомов кислорода, чем образующиеся, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул воды:

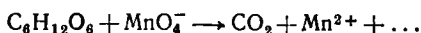


а в щелочных — за счет гидроксид-ионов:

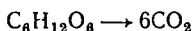


Составим теперь с помощью метода полуреакций уравнение реакции взаимодействия $C_6H_{12}O_6$ с раствором перманганата калия $KMnO_4$ в сернокислой среде (ранее это уравнение составлялось методом электронного баланса, стр. 170).

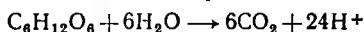
И в этом примере самое главное — составить схему процесса, т. е. написать в ионной форме восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия:



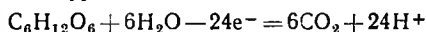
Составляем уравнения полуреакций. $C_6H_{12}O_6$ превращается в CO_2 :



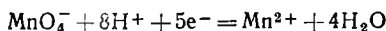
Однако в правой части схемы 12 атомов кислорода, в левой — 6. Для баланса атомов необходимо еще 6 атомов кислорода, который можно взять из молекул воды, но тогда в правой части появятся 24 иона водорода:



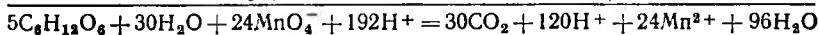
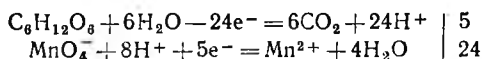
Уравнивая число атомов слева и справа от стрелки, уравниваем заряды. В левой части — нуль (0) зарядов, в правой — (24+). Следовательно, баланс зарядов будет достигнут, если от левой части схемы отнять 24 электрона. Тогда можно поставить знак равенства в уравнении первой полуреакции:



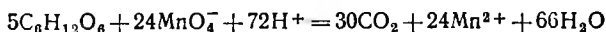
Окислитель MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} (эта полуреакция уже рассмотрена выше):



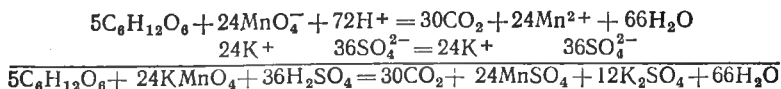
Для составления общего ионного уравнения реакции необходимо суммировать оба составленные уравнения полуреакций. причем каждое из них надо умножить на такое число, чтобы количество электронов, отданных восстановителем, равнялось числу электронов, принятых окислителем:



После приведения подобных членов окончательное уравнение будет иметь вид:



Составляя способом, рассмотренным выше, молекулярное уравнение, получим

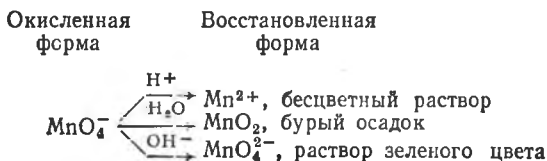


Таким образом, составлено уравнение окислительно-восстановительной реакции без применения степеней окисления атомов. При использовании метода полуреакций написание степеней окисления не требуется.

В заключение сопоставим оба метода. Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса в том, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. В самом деле, в растворе нет ионов $\overset{+7}{\text{Mn}}$, $\overset{+6}{\text{Cr}}$, $\overset{+8}{\text{S}}$, $\overset{+4}{\text{S}}$, а есть ионы MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} . При методе полуреакций не нужно знать степеней окисления атомов. Написание отдельных ионных уравнений полуреакций необходимо для понимания химических процессов в гальваническом элементе и при электролизе. При этом методе видна роль среды как активного участника всего процесса (см. § 71). Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при выводе его. Поэтому методу полуреакций следует отдать предпочтение и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.

§ 71. Влияние среды на характер реакций

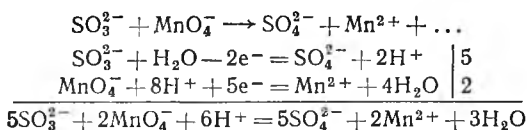
Реакции окисления — восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток ионов H^+), в нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид-ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Так, например, ион MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной — до MnO_2 , а в щелочной до MnO_4^{2-} . Схематически это можно представить так:



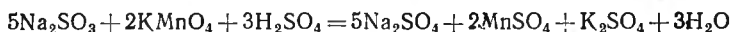
Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоту применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы едкого кали или едкого натра.

Опыты по влиянию среды легко провести, взяв, например, в качестве восстановителя раствор сульфита натрия Na_2SO_3 , а в качестве окислителя раствор перманганата калия KMnO_4 . Составим соответствующие уравнения методом полуреакций.

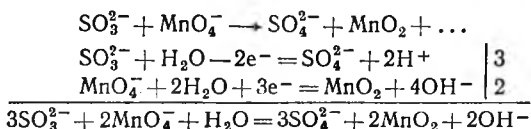
В кислой среде:



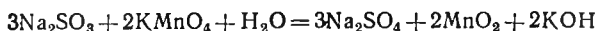
или



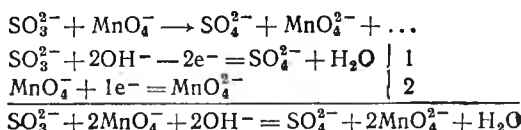
В нейтральной или слабощелочной среде:



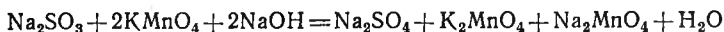
или



В сильнощелочной среде:

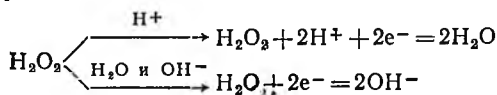


или

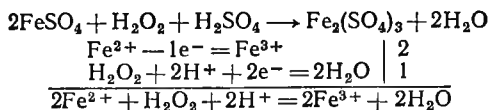


Всегда при составлении уравнений проверяем правильность их написания. Рассмотрим примеры влияния среды на течение реакции с участием перекиси водорода.

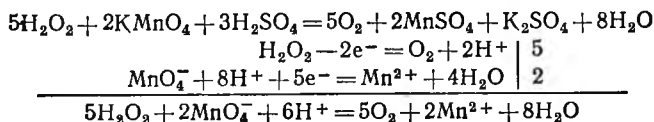
Перекись водорода в зависимости от среды восстанавливается согласно схеме:



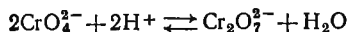
Здесь H_2O_2 выступает как окислитель. Например:



Однако, встречаясь с очень сильным окислителем, таким, как KMnO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, перекись водорода выступает как восстановитель. Например:



Хром в своих соединениях имеет устойчивые степени окисления +6 и +3. В первом случае! соединения хрома проявляют свойства окислителей, во втором, как правило, — восстановителей. В зависимости от реакции среды имеют место переходы:



В кислой среде ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — сильные окислители, они восстанавливаются до соединений Cr^{3+} . В щелочной среде гидроксохромиты сильными окислителями окисляются до ионов CrO_4^{2-} . Вот соответствующие примеры.

Пример 1. Составить полуреакции и ионное уравнение для процесса:

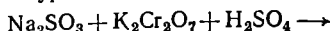
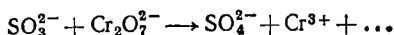
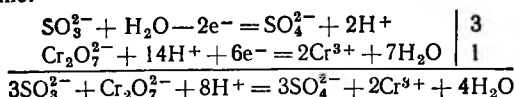


Схема процесса: †



Ион SO_3^{2-} — восстановитель, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — окислитель. Напишем уравнения полуреакций и ионное уравнение:



Пример 2. Составить полуреакции и ионное уравнение процесса:

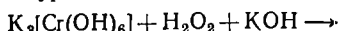
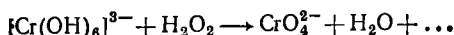
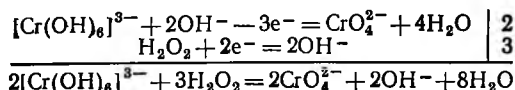


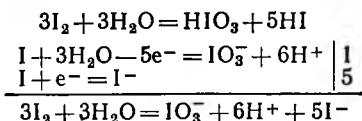
Схема процесса:



Ион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ — восстановитель, H_2O_2 — окислитель. Тогда

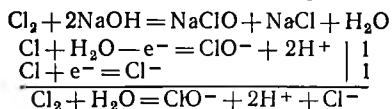


Иногда изменением среды можно изменить направление реакции на обратное. Действительно, реакция

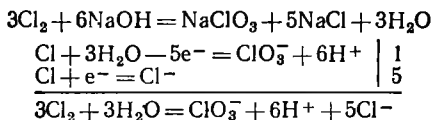


в кислой среде протекает справа налево, в щелочной — слева направо.

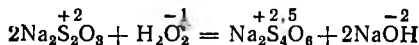
Часто на ход процесса оказывает влияние концентрация вещества среды и температура. Так, реакция взаимодействия хлора с водой на холоду и с разбавленным раствором щелочи протекает с образованием гипохлоритов и хлоридов:



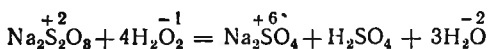
При нагревании до 100°C и с концентрированным раствором щелочи та же реакция протекает с образованием хлоратов и хлоридов:



На характер протекания реакции может оказывать влияние и катализатор. В присутствии катализатора (иодид-ионов I^-) реакция между $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2O_2 протекает по уравнению:



В присутствии же катализатора молибденовой кислоты H_2MoO_4 та же реакция идет иначе:



Как следует из рассмотренных примеров, на направление и скорость окислительно-восстановительных реакций влияют многие факторы: природа реагирующих веществ, характер среды, концентрация, температура, катализаторы и некоторые другие.

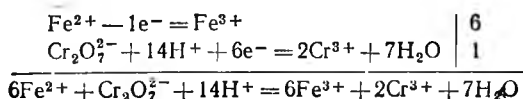
§ 72. Эквиваленты окислителя и восстановителя

Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов или кратных им величин.

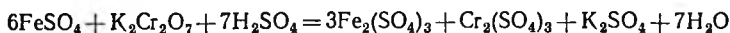
Эквивалентом окислителя называется такое количество окислителя, которое соответствует одному присоединенному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалент окислителя, надо его молекулярную массу разделить на число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя.

Эквивалентом восстановителя называется такое количество восстановителя, которое соответствует одному отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения эквивалента восстановителя надо его молекулярную массу разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

В уравнении реакции



или



эквивалент окислителя $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6}$ и эквивалент восстановителя $\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1}$.

В общем виде:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n},$$

где \mathcal{E} — эквивалент окислителя или восстановителя; M — молекулярная масса окислителя или восстановителя и n — число электронов, полученных или отданных атомами или ионами каждой молекулы окислителя или восстановителя.

Это легко объяснить. Электроны не могут существовать в растворе. Поэтому атомы окислителя должны получить столько электронов, сколько их отдадут атомы восстановителя. Числом электронов определяются величины эквивалентов окислителей и восстановителей. Как следует из уравнения, молекула $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (точнее, ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) получает 6 электронов, т. е. столько, сколько их могут присоединить 6 ионов водорода H^+ . Значит, один эквивалент водорода в данной реакции соответствует $\frac{1}{6}$ моля

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, т. е. $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} = 49,04$.

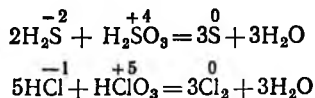
Рассуждая аналогично, приходим к выводу, что

$$\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1} = 151,9.$$

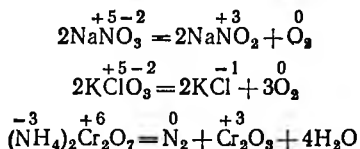
§ 73. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Поскольку окислительно-восстановительных реакций очень много, их классифицируют. Обычно различают три типа: межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования.

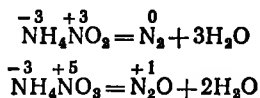
К межмолекулярным относятся реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, т. е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Уже рассмотренные выше реакции (см. § 70) относятся к этому типу. Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различную степень окисления:



К внутримолекулярным относятся такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле. В этом случае атом с более положительной степенью окисления будет окислять атом с меньшей степенью окисления. К ним относятся реакции термического разложения. Например:

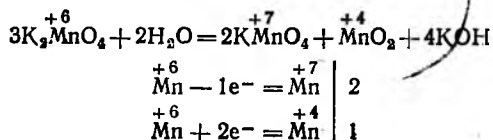


Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:

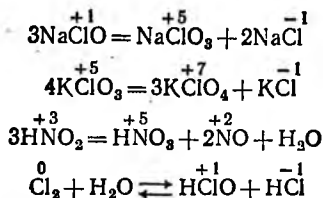


И, наконец, к третьему типу относятся реакции диспропорционирования, или дисмутации. Протекание таких реакций сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атомы с более высокой, а другое с более низкой степенями окисления. Очевидно, эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления. Примером может служить превращение манганата калия K_2MnO_4 , в котором марганец имеет промежуточную степень окисления $+6$. Раствор этой соли имеет красивый темно-зеленый цвет (цвет иона MnO_4^{2-}), однако цвет раствора превращается в бурый. Это выпадает осадок MnO_2 и образуется ион MnO_4^- .

Протекает реакция:



К реакциям диспропорционирования относятся и такие часто встречающиеся реакции:

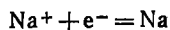


Раньше реакции диспропорционирования называли реакциями самоокисления — самовосстановления, сейчас это название почти не употребляется.

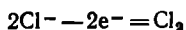
Окислительно-восстановительные реакции являются самыми распространенными и играют большую роль в природе и технике. Они являются основой жизни на Земле. С ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений и нервная деятельность человека и животных. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе. С их помощью получают аммиак, щелочи, азотную, соляную и серную кислоты и многие другие ценные продукты. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую в гальванических и топливных элементах и аккумуляторах. Они широко используются в мероприятиях по охране природы.

✓ § 74. Сущность электролиза

В растворах и расплавах электролитов имеются разноименные по знаку ионы (катионы и анионы), которые, подобно всем частицам жидкости, находятся в хаотическом движении. Если в такой раствор или расплав электролита, например в расплав хлорида натрия (NaCl плавится при 801°C), погрузить электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам: катионы Na^+ — к катоду, анионы Cl^- — к аноду (рис. 28). Ионы натрия Na^+ , достигнув катода, принимают от него электроны и восстанавливаются:

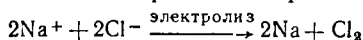


а хлорид-ионы Cl^- , отдав электроны аноду, окисляются:

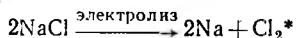


В итоге на катоде будет выделяться металлический натрий, а на аноде — хлор.

Если теперь почленно сложить уравнения этих двух электродных реакций (предварительно умножив первое на 2), то получим общее, или суммарное, уравнение электролиза хлорида натрия:



или



Эта реакция является окислительно-восстановительной (см. § 68): на аноде протекает процесс окисления, на катоде — процесс восстановления. Поэтому электролиз определяют как окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

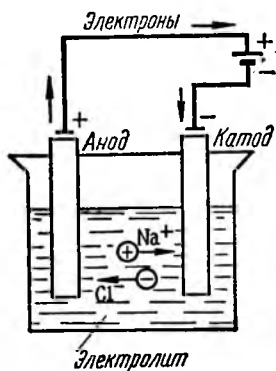


Рис. 28. Схема электролиза расплава NaCl

Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций — восстановления на катоде и окисления на аноде. При этом катод отдает электроны катионам, а анод принимает электроны от анионов.

Восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей. Так, ни один химический окислитель не может отнять у фторид-иона F^- его электрон. Поэтому долгое время фтор не могли получить в свободном состоянии, хотя его соли — фторид натрия NaF и фторид кальция CaF_2 — широко распространены в природе. Отнять электрон у фторид-иона удалось лишь при электролизе расплавленных солей фтора. В этом случае на аноде выделяется фтор ($\text{F}^- - e^- = \text{F}$; $\text{F} + \text{F} = \text{F}_2$), а на катоде — металлический натрий или кальций ($\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ или $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$).

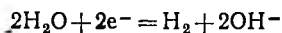
Для проведения электролиза электроды погружают в раствор или расплав электролита и соединяют их с источником постоянного тока. Прибор, в котором проводят электролиз, называют электролизером или электролитической ванной (см. рис. 28).

§ 75. Электролиз водных растворов электролитов

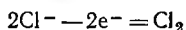
Процессы в расплавленных электролитах — это наиболее простой случай электролиза. Более сложные процессы протекают при электролизе в о д н ы х р а с т в о р о в электролитов. Обычно в школьных учебниках эти процессы рассматриваются в чрезмерно упрощенной форме — без учета непосредственного участия в электролизе молекул воды.

* Написанное над стрелкой слово «электролиз» указывает, что процесс протекает при пропускании электрического тока.

Более строго эти процессы можно рассмотреть на примере электролиза водного раствора того же хлорида натрия NaCl. В этом случае в растворе, кроме гидратированных ионов Na⁺ и Cl⁻, присутствуют молекулы воды, которые могут участвовать в электродных реакциях. При прохождении тока через раствор и здесь катионы Na⁺ движутся к катоду, а хлорид-ионы Cl⁻ — к аноду. Однако реакции, протекающие на электродах, уже существенно отличаются от реакций, идущих в расплавленной соли. Так, на катоде вместо ионов натрия восстанавливаются молекулы воды:



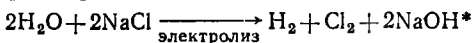
а на аноде окисляются хлорид-ионы:



В итоге на катоде выделяются водород, на аноде — хлор, а в растворе (вблизи катода) накапливается едкий натр NaOH (отрицательные заряды ионов OH⁻ компенсируются положительными зарядами ионов Na⁺). Общее уравнение электролиза водного раствора NaCl в ионной форме имеет вид:



или, в молекулярной форме:



Как же протекает восстановительный процесс на катоде в водных растворах?

Ответ можно получить с помощью электрохимического ряда напряжений (стр. 261). Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала металла, тем характернее для него ионное состояние и тем труднее восстанавливаются его ионы на катоде. Здесь возможны три случая:

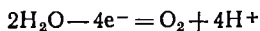
1) катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода (от Cu²⁺ до Au³⁺), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде;

2) катионы металлов, имеющих малую величину стандартного электродного потенциала (от Li⁺ до Al³⁺ включительно), не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды;

3) катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Al³⁺ до H), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенци-

* В очень разбавленных растворах на аноде наряду с хлором может выделяться и кислород за счет окисления молекул воды:

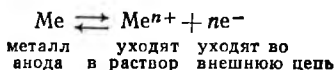


ала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($E^0 = +0,80 \text{ В}$), затем катионы меди ($E^0 = +0,34 \text{ В}$) и последними — катионы железа ($E^0 = -0,44 \text{ В}$).

Характер же реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. Обычно аноды подразделяют на нерастворимые и растворимые. Первые изготавливаются из угля, графита, платины, иридия; вторые — из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и других металлов.

На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (например, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды.

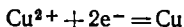
Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению (растворению), т. е. посылает электроны во внешнюю цепь. При отдаче электронов смещается равновесие между электродом и раствором:



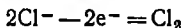
Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов.

Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) CuCl_2 с инертными (угольными) электродами?

В ряду напряжений медь расположена после водорода ($E^0 = 0,34 \text{ В}$), поэтому на катоде восстанавливаются ионы Cu^{2+} и выделяется медь:



На аноде окисляются хлорид-ионы Cl^- и выделяется свободный хлор:



Суммарное уравнение:

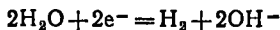


или



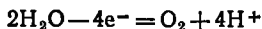
Пример 2. Как протекает электролиз раствора сульфата калия с инертными электродами?

На катоде:



т. е. две молекулы воды реагируют с двумя электронами катода, образуя водород и гидроксид-ионы.

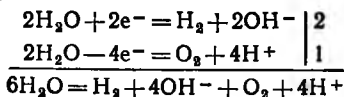
На аноде:



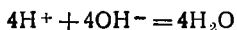
т. е. две молекулы воды отдают четыре электрона, образуя кислород и ионы водорода.

В прикатодном пространстве собираются ионы K^+ и гидроксид-ионы OH^- , т. е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой вследствие образования серной кислоты.

Суммарное уравнение:



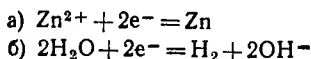
Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду:



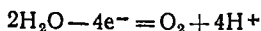
Итак, электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным.

Пример 3. Как протекает электролиз раствора сульфата цинка с инертными электродами?

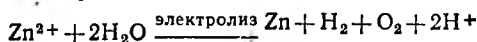
На катоде одновременно восстанавливаются катионы металла и молекулы воды:



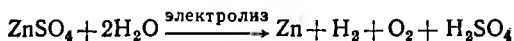
На аноде выделяется кислород:



Суммарное уравнение реакции:

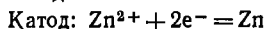
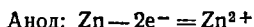


или



Пример 4. Как протекает электролиз водного раствора сульфата цинка с применением электродов из цинка?

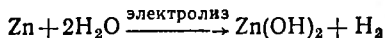
У цинка по сравнению с платиной или угольным электродом более отрицательный потенциал, поэтому электроны с него будут откачиваться источником тока, а положительные ионы — переходить в раствор. Цинковый анод растворяется, ионы Zn^{2+} перемещаются к катоду, там разряжаются и выделяется свободный металл. Количество соли в растворе остается неизменным: сколько цинка растворяется на аноде, столько же его выделяется на катоде.



При почленном сложении этих уравнений анодной и катодной реакций получается тождество $0=0$, а не общее уравнение. Это говорит о том, что в данном случае процесс сводится к анодному окислению цинка и катодному восстановлению его ионов, т. е. к переносу цинка с анода на катод.

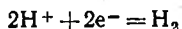
Пример 5. Как протекает электролиз водного раствора хлорида натрия с применением цинковых электродов?

Уравнение процесса:

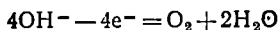


В этом случае хлорид натрия не претерпевает изменений.

Характер реакций, протекающих при электролизе, зависит не только от растворителя, концентрации электролита и природы электродов, но и от концентрации водородных и гидроксильных ионов, плотности тока на электродах и ряда других факторов. Так, при большой концентрации ионов водорода H^+ на катоде может протекать реакция их восстановления:



При большой концентрации гидроксид-ионов OH^- они окисляются на аноде:



Что касается плотности тока, то ее можно так увеличить, что, например, при электролизе раствора сульфата меди наряду с восстановлением ионов меди будет выделяться водород.

§ 76. Количественные соотношения при электролизе

Количественная сторона электролиза основывается на двух законах Фарадея. Согласно первому из них, количество вещества, окисленного на аноде или восстановленного на катоде, пропорционально количеству прошедшего через раствор или расплав электричества.

Согласно второму закону, количество окисляющихся или восстанавливающихся на электродах веществ при пропускании одного и того же количества электричества пропорционально их химическим эквивалентам. Так, при пропускании через электролит 96 500 кулонов электричества окисляется на аноде или восстанавливается на катоде 1 г-экв любого вещества. Это количество электричества называется *числом Фарадея* или *фарадеем*.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой:

$$m = \frac{\mathcal{E}Q}{F},$$

где m — масса окисленного или восстановленного вещества; \mathcal{E} — его химический эквивалент; Q — количество кулонов электричества, прошедшее через электролит, F — число Фарадея. Учитывая, что количество электричества Q равно произведению силы тока I в амперах на время t в секундах, эту формулу можно переписать так:

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{96\,500}.$$

Если $It=1$ кулону, то

$$m = \frac{\mathcal{E}}{96\,500} = E.$$

Величина E называется *электрохимическим эквивалентом* вещества и характеризует собой количество вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на электродах при прохождении через электролит 1 кулона электричества. Химический эквивалент связан с электрохимическим соотношением

$$\mathcal{E} = EF.$$

При электролизе во многих случаях выделяется вещества меньше, чем должно получиться согласно законам Фарадея. Все дело в том, что наряду с основными электродными процессами окисления или восстановления при техническом электролизе практически всегда протекают побочные или параллельные реакции, например реакции взаимодействия образовавшегося вещества с электродом или электролитом, выделение наряду с металлом водорода и другие реакции. Поэтому для учета той части прошедшего через электролит электричества, которая расходуется на получение желаемого продукта, введено понятие *выход по току*.

Выход по току η можно определить как отношение количества вещества, полученного в данных условиях электролиза (m_1), к коли-

честву, теоретически вычисленному на основании закона Фарадея *:

$$\eta = \frac{m_1}{m} 100 = \frac{m_1 \cdot 96\,500}{3It} 100\%.$$

Приведенные соотношения лежат в основе всех расчетов, связанных с процессами электролиза.

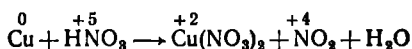
Электролиз водных растворов и расплавов электролитов широко применяется в народном хозяйстве. Примеры его применения приведены во II части. Там же в каждом отдельном случае рассмотрены процессы, протекающие на катоде и аноде.

§ 77. Решение типовых задач

Окислительно-восстановительные реакции

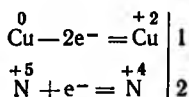
Задача 1. Написать уравнение реакции взаимодействия меди с концентрированной азотной кислотой.

Решение. Пишем формулы исходных и конечных веществ реакции с указанием изменения степеней окисления:



здесь HNO_3 (точнее, ион NO_3^-) — окислитель, Cu — восстановитель.

На основе электронных уравнений находим коэффициенты при восстановителе и окислителе:



После подбора коэффициентов для других реагирующих веществ напишем окончательное уравнение реакции



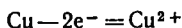
Проверяем правильность написания уравнения реакции. Число атомов каждого элемента в левой части уравнения равно числу атомов тех же элементов в правой части уравнения. Значит, уравнение реакции составлено правильно.

Теперь составим уравнение этой реакции методом полуреакций.

Схема процесса имеет вид:



Уравнение первой полуреакции — окисление восстановителя:

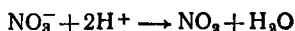


Уравнение второй полуреакции — восстановление окислителя — составляем так. Ион NO_3^- превращается в NO_2 , т. е. один атом кислорода в кислой среде связывается

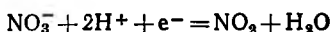
* Эта формулировка может быть заменена другой: выход по току есть выраженное в процентах отношение количества электричества, необходимого по закону Фарадея для получения данного количества вещества (Q_T), к количеству электричества, практически затраченному на получение того же количества вещества (Q_n):

$$\eta = \frac{Q_T}{Q_n} 100.$$

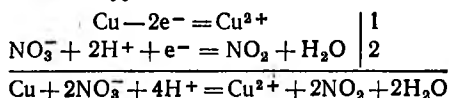
ионами водорода с образованием воды:



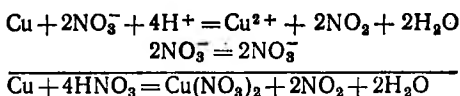
Уравняв число зарядов, получим



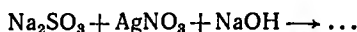
Составляем суммарное ионное уравнение



Методом, изложенным на стр. 172, переходим к молекулярному уравнению реакции:



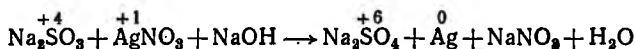
Задача 2. Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции:



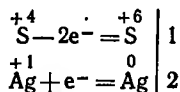
Решение. Эта реакция подобна хорошо известной реакции «серебряного зеркала», в которой ион Ag^+ в щелочной (аммиачной) среде играет роль окислителя, а участвующий в реакции альдегид — восстановителя.

По аналогии в предложенном примере восстановителем будет Na_2SO_3 (степень окисления серы +4), а окислителем — Ag^+ (тоже в щелочной среде). Отдавая два электрона, $\overset{+4}{\text{S}}$ превратится в $\overset{+6}{\text{S}}$ (из Na_2SO_3 образуется Na_2SO_4). Ион же серебра Ag^+ , принимая электрон, превратится в атом серебра Ag .

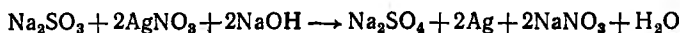
В процессе реакции из гидроксид-ионов образуется молекула воды, а из ионов Na^+ и NO_3^- — молекула NaNO_3 . Таким образом, схема реакции с указанием степеней окисления реагирующих атомов имеет вид:



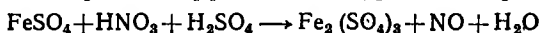
Составив электронные уравнения, найдем коэффициенты для восстановителя и окислителя:



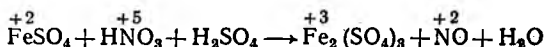
Для связывания двух ионов NO_3^- нужно взять две молекулы NaOH , из гидроксид-ионов которых образуется одна молекула воды. В результате уравнение будет иметь вид:



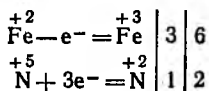
Задача 3. Подобрать коэффициенты в уравнении реакции:



Решение. Определив степень окисления атомов реагирующих веществ

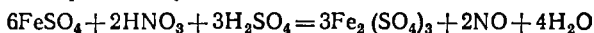


составляем электронные уравнения:

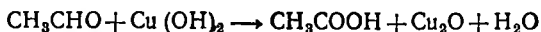


Находим коэффициенты: 3 и 1. Но поскольку в результате реакции образуется сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, то в левой части уравнения должно быть четное число ионов Fe^{2+} . Для этого нужно найденные коэффициенты удвоить, что и сделано в приведенных выше электронных уравнениях.

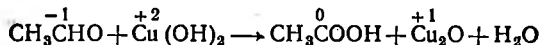
Коэффициенты для других членов уравнения находят простым методом подбора. В итоге уравнение реакции будет иметь вид:



Задача 4. Подобрать коэффициенты в следующей окислительно-восстановительной реакции:

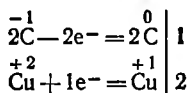


Решение. Как и в предыдущих примерах, составляем схему реакции с указанием изменения степеней окисления атомов до и после реакции:

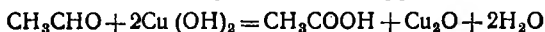


Здесь CH_3CHO — восстановитель, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — окислитель.

Составляем электронные уравнения:



после чего обычным методом подбора находим коэффициенты. В итоге получим:



Электролиз

Задача 1. При рафинировании меди ток силой 50 А выделяет за 10 ч 550 г меди. Вычислить выход меди по току.

Решение. Грамм-эквивалент меди $\mathcal{E} = \frac{64}{2} = 32$ г. Через электролит пропущено количество электричества Q , равное

$$Q = 50 \cdot 10 \cdot 60 \cdot 60 = 1\,800\,000 \text{ Кл.}$$

Согласно закону Фарадея, это количество электричества должно выделить меди

$$m = \frac{32 \cdot 1\,800\,000}{96\,500} = 596,9 \text{ г.}$$

В действительности же выделилось $m_1 = 550$ г. Отсюда выход меди по току η составит:

$$\eta = \frac{m_1}{m} 100 = \frac{550}{596,9} 100 = 92,15\%$$

Еще проще решается задача, если воспользоваться формулой

$$\eta = \frac{m_1 \cdot 96\,500}{\mathcal{E} I t} 100\%.$$

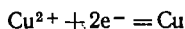
Подставляя в нее численные значения, получим

$$\eta = \frac{550 \cdot 96\,500}{32 \cdot 50 \cdot 3600} 100 = 92,15\%.$$

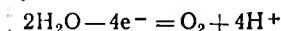
Задача 2. Написать уравнения реакций, протекающих на угольных электродах, а также суммарное уравнение электролиза раствора

сульфата меди CuSO_4 и разбавленного раствора гидроксида натрия NaOH .

Решение. Во время электролиза раствора CuSO_4 при нерастворимых электродах к катоду подходят ионы Cu^{2+} , а к аноду — ионы SO_4^{2-} . На катоде восстанавливаются ионы меди:

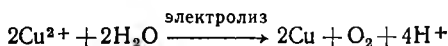


а на аноде окисляются молекулы воды

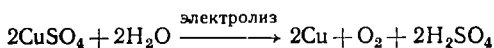


В результате на аноде будет выделяться кислород, а в анодном пространстве накапливаться ионы H^+ .

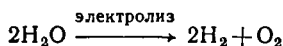
Сложив почленно оба уравнения электродных процессов, получим общее уравнение электролиза в ионной форме:



В молекулярной форме это уравнение имеет вид:



Во втором случае при электролизе NaOH к катоду подойдут ионы Na^+ , а к аноду гидроксид-ионы OH^- . При этом на катоде восстановятся, а на аноде окислятся молекулы воды. Общее уравнение электролиза разбавленного раствора гидроксида натрия NaOH имеет вид:



Задача 3. В растворе находилось 0,1 моля HgCl_2 и 0,2 моля CuCl_2 . Какие вещества и в каком количестве выделятся на угольных электродах, если через раствор пропускать ток силой 10 А в течение 1 ч?

Решение. Определяем количество протекающего электричества:

$$10 \cdot 3600 = 36\,000 \text{ Кл.}$$

По закону Фарадея, на каждый грамм-эквивалент выделяемого металла должно быть затрачено 96 500 Кл электричества. Находим количество грамм-эквивалентов каждого катиона: для ртути получим $0,1 \cdot 2 = 0,2$ г-эquiv, для меди $0,2 \cdot 2 = 0,4$ г-эquiv. Порядок же выделения определяется рядом напряжений (стандартными электродными потенциалами).

В ряду напряжений ртуть стоит правее меди: у нее $E^0 = 0,85$ В, а у меди $E^0 = 0,34$ В, поэтому сначала будет выделяться ртуть, а затем медь.

На выделение 0,2 г-эquiv ртути понадобится 96 500 · 0,2 = 19 300 Кл, остальные 36 000 — 19 300 = 16 700 Кл пойдут на выделение меди. Это количество электричества может выделить 16 700 : 96 500 = 0,173 г-эquiv меди.

Таким образом, пропущенный ток выделит полностью 0,2 г-эquiv ртути и 0,173 г-эquiv меди, всего 0,373 г-эquiv. Следовательно, столько же грамм-эквивалентов хлора выделится на аноде. В растворе останется 0,400 — 0,173 = 0,227 г-эquiv меди и столько же грамм-эквивалентов хлора.

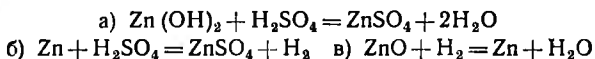
На электродах выделяются следующие количества веществ:

$$m_{\text{Hg}} = \frac{201 \cdot 0,2}{2} = 20,1 \text{ г}; \quad m_{\text{Cu}} = \frac{64 \cdot 0,173}{2} = 5,54 \text{ г.}$$

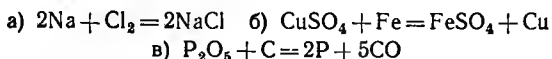
$$m_{\text{Cl}} = 35,5 (0,2 + 0,173) = 13,24 \text{ г.}$$

§ 78. Задачи для самостоятельного решения

1. Расставить степени окисления атомов в левых и правых частях уравнения и определить, какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными:

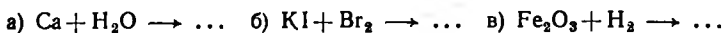


2. В следующих окислительно-восстановительных реакциях указать восстановитель и окислитель и составить электронные уравнения:

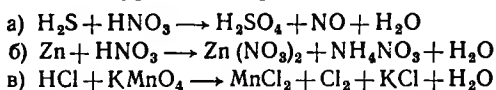


3. Составить электронные уравнения образования веществ K_2S , CaO , AlCl_3 из атомов.

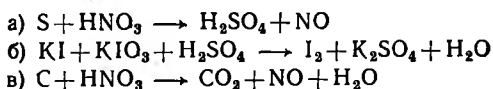
4. Закончить следующие уравнения реакций, подобрать коэффициенты и указать окислитель и восстановитель:



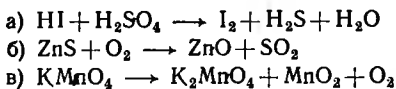
5. Составить полные уравнения реакций, протекающих по схемам:



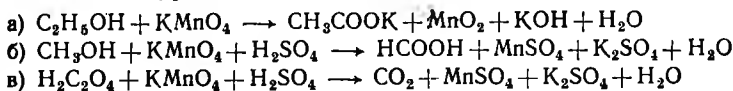
6. Подобрать коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций (указать окислитель и восстановитель):



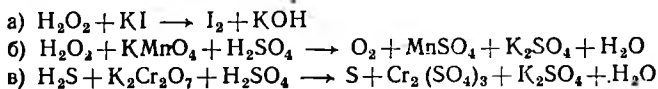
7. Написать полные уравнения следующих реакций, протекающих по схемам:



8. Определить степень окисления углерода и марганца и подобрать коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

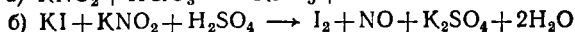
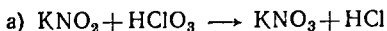


9. Подобрать коэффициенты в следующих схемах реакций:



10. Соединения, содержащие атомы с промежуточной степенью окисления (например, N в KNO_2), могут быть восстановителями и

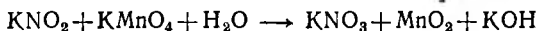
окислителями, что иллюстрируется схемами:



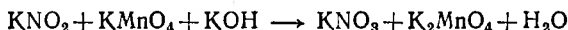
Подобрать в этих схемах реакций коэффициенты, после чего стрелку заменить на знак равенства.

11. Подобрать коэффициенты в нижеследующих уравнениях, иллюстрирующих влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов:

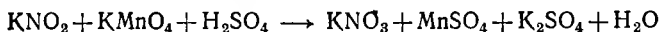
а) в нейтральной среде



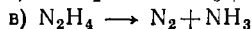
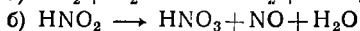
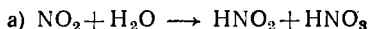
б) в щелочной



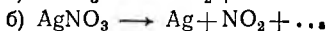
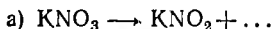
в) в кислой



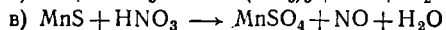
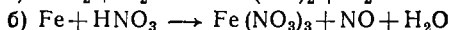
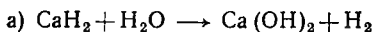
12. Составить электронные уравнения и подобрать коэффициенты в уравнениях следующих реакций диспропорционирования:



13. Закончить составление уравнений внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций и указать, какой атом или ион выполняет функцию восстановителя, а какой окислителя:



14. Закончить уравнения реакций:



15. В концентрированной серной кислоте растворено 24 г смеси, состоящей из 20% металлической меди и 80% оксида меди (II). Какой газ и в каком количестве при этом образуется? Какое количество соли окажется в растворе? Сколько миллилитров 96%-ной кислоты (пл. 1,84 г/см³) израсходуется при полном растворении смеси?

16. Какой должна быть сила тока, чтобы при пропускании его через расплав хлорида магния MgCl_2 на катоде выделилось 6 г магния за 5 ч? Какое количество хлора при этом выделится на аноде?

17. Написать схему электролиза с инертными электродами водного раствора сульфата железа (II).

18. Почему нельзя получить металлический натрий электролизом водного раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и что при этом получится?

19. Вычислить массу никелевого анода после пропускания тока силой 2,5 А в течение 30 мин через раствор никелевой соли, если до начала электролиза масса анода была равна 40 г.

20. Через последовательно соединенные электролитические ванны с платиновыми электродами пропускался ток. В первую ванну налита подкисленная вода, во вторую — раствор нитрата серебра и в третью — раствор хлорида меди (II). Какие продукты выделились на электродах во всех трех ваннах и в каких весовых количествах, если известно, что в первой ванне выделился на катоде 1 мг водорода?

21. Ток силой 500 мА проходит в течение 1 ч через раствор сульфата меди CuSO_4 (электроды нерастворимые). Полагая выход по току равным 90%, определить количество выделившейся меди в граммах и количество образовавшейся кислоты в молях за указанный промежуток времени.

22. Сколько времени нужно проводить электролиз разбавленного раствора серной кислоты при силе тока 10 А, чтобы получить 2,24 л водорода (н. у.)?

23. Соль $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ может быть получена электролизом кислого раствора сульфата аммония при низкой температуре. Сколько необходимо затратить кулонов электричества, чтобы получить одну грамм-молекулу этой соли, если выход по току равен 70%.

24. Через какой промежуток времени выделится 50 мл гремучего газа (н. у.) при электролизе разбавленного раствора едкого натра с нерастворимым анодом, если сила тока составляет 0,2 А?

25. Ток протекает последовательно через ряд водных растворов AgNO_3 , CuSO_4 и HClO_4 . Сколько выделилось меди и водорода, если серебра выделилось 0,108 г?

Часть II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава VIII

ВОДОРОД. ГАЛОГЕНЫ

§ 79. Общий обзор неметаллов

Сразу следует отметить, что для неметаллов скорее характерно различие, чем общность свойств. Поэтому, в отличие от металлов, в учебниках обычно отсутствует общий обзор неметаллов. Однако это не означает, что такая общая оценка свойств не может быть проведена.

Для того чтобы выявить свойства, характерные для всех неметаллов, надо прежде всего установить их расположение в периодической системе элементов и определить число электронов на внешнем энергетическом уровне атомов. Это можно сделать без особого труда, поскольку неметаллы в основном располагаются в конце малых и больших периодов (рис. 29), а число внешних электронов у их атомов, как и у всех атомов элементов, находящихся в главных подгруппах, равно номеру группы.

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

Рис. 29. Расположение неметаллов в периодической системе Д. И. Менделеева

Для завершения внешних уровней атомы неметаллов присоединяют электроны. В этом случае неметаллы являются окислителями. Способность присоединять электроны в каждом периоде возрастает по мере приближения к инертному элементу, а в каждой группе — по мере уменьшения радиуса атома или, иными словами, снизу вверх. Ативнее всех присоединяют электроны атомы фтора. У остальных атомов неметаллов, изучаемых в средней школе, эта способность уменьшается в таком порядке: O, Cl, N, S, C, P, H, Si*. Здесь следует подчеркнуть, что вторым после фтора в этом ряду стоит атом кислорода, а не хлора.

Взаимодействуя с металлами, типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью, примером которых могут служить хлорид натрия NaCl, оксид кальция CaO, сульфид калия K₂S. В определенных условиях неметаллы реагируют между собой, образуя соединения с

* У атомов этих элементов уменьшение способности присоединять электроны находится в соответствии с уменьшением величин их электроотрицательностей (см. табл. 3).

ковалентной связью — как полярные, так и неполярные. Примером первых служат вода H_2O , хлороводород HCl , аммиак NH_3 , примером вторых — двуокись углерода CO_2 , метан CH_4 , бензол C_6H_6 .

С водородом неметаллы образуют летучие соединения, формулы которых зависят от номера группы элемента. Эту зависимость можно проиллюстрировать рядом таких соединений, как фтороводород HF , сероводород H_2S , аммиак NH_3 , метан CH_4 . При растворении в воде водородные соединения галогенов, серы, селена и теллура образуют кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения: HF , HCl , HBr , HI , H_2S , H_2Se , H_2Te .

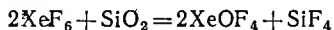
При растворении в воде аммиака образуется аммиачная вода, обычно обозначаемая формулой NH_4OH (см. стр. 225).

С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды. В одних оксидах они проявляют максимальную степень окисления, равную номеру группы (например, SO_3 , N_2O_5), в других — более низкую (например, SO_2 , N_2O_3). Кислотным оксидам соответствуют кислоты, причем из двух кислородных кислот одного неметалла сильнее та, в которой он проявляет максимальную степень окисления. Например, азотная кислота HNO_3 сильнее азотистой HNO_2 , а серная кислота H_2SO_4 сильнее сернистой H_2SO_3 . Напомним, что сила кислоты определяется ее способностью образовывать ионы водорода H^+ .

К этому остается лишь добавить, что в нормальных условиях неметаллы водород, фтор, хлор, кислород и азот — это газы, бром — жидкость, а остальные — твердые вещества.

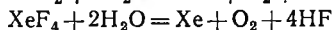
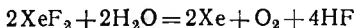
К неметаллам следует отнести и инертные элементы (благородные газы) — гелий He , неон Ne , аргон Ar , криптон Kr , ксенон Xe , радон Rn . Атомы инертных элементов содержат на внешнем энергетическом уровне по 8 электронов в s^2p^6 -состоянии. Исключение составляет гелий, у которого 2 электрона. Еще недавно считалось, что такие атомы не способны ни отдавать электроны, ни принимать их, ни образовывать общие электронные пары. Однако в 1962 г. было получено первое химическое соединение инертного элемента — тетрафторид ксенона XeF_4 , после чего химия благородных газов начинает развиваться быстрыми темпами. Особенно богата химия ксенона, соединения которого по свойствам сходны с соответствующими соединениями иода.

При взаимодействии ксенона с фтором в зависимости от условий опыта получается либо дифторид ксенона XeF_2 , либо тетрафторид XeF_4 , либо гексафторид XeF_6 . При нормальной температуре все они — твердые вещества белого цвета. В химическом отношении наиболее активен гексафторид ксенона XeF_6 , хорошо взаимодействующий с кремнеземом:

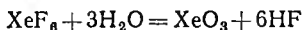


Образующийся при этом окситетрафторид ксенона $XeOF_4$ при нормальной температуре — летучая бесцветная жидкость.

Все фториды ксенона взаимодействуют с водой. При этом в реакции с дифторидом и тетрафторидом образуются ксенон, кислород и фтороводород:

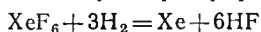


Однако при взаимодействии с водой гексафторида получается новое соединение — оксид ксенона (VI), или трехокись ксенона XeO_3 :



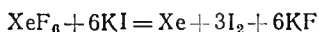
Трехокись ксенона XeO_3 — это бесцветное кристаллическое вещество, которое в твердом состоянии весьма взрывоопасно (по силе взрыва оно не уступает тринитролуолу). В растворе же трехокись ксенона устойчива и безопасна.

Фториды ксенона — сильные окислители. При взаимодействии с водородом они восстанавливаются до ксенона. Поэтому, например, реакция



служит для получения чистого ксенона.

Фториды ксенона проявляют окислительные свойства и по отношению к другим веществам, например:

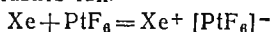


Вслед за фторидами ксенона удалось получить и фторид радона. Однако из-за сильной радиоактивности радона это соединение пока еще мало изучено. Получены и фториды криптона K_2F_2 и K_2F_4 , которые также оказались значительно менее устойчивыми, чем соответствующие соединения ксенона. Соединения же неона, аргона и гелия пока еще не получены. Развитие экспериментальной техники, видимо, приведет к открытию соединений и этих элементов.

Из кислородных соединений, помимо трехоксида XeO_3 , в настоящее время получена четырехокись ксенона XeO_4 , а также соответствующие им кислоты — H_6XeO_6 и H_4XeO_6 . Хотя сами эти кислоты неустойчивы, их соли — ксенаты (например, Na_6XeO_6 , Ba_3XeO_6) и перксенаты (например, Na_4XeO_6 , Ba_2XeO_6) — при комнатной температуре представляют собой достаточно устойчивые кристаллические вещества. Получены также соли криптоновой кислоты — криптит бария BaK_2O_4 и др.

Таким образом, инертные элементы способны вступать в реакции и образовывать соединения с обычными химическими связями. Поскольку внешние уровни у атомов инертных элементов заполнены, они могут соединяться с другими атомами, образуя общие электронные пары. Но тогда следует признать, что валентный уровень инертного элемента в соединениях может содержать более 8 электронов и при этом быть устойчивым. Все это противоречит представлению о завершеном уровне, в котором, согласно прежним понятиям, может разместиться максимум 8 электронов. Но, с другой стороны, химии известны устойчивые соединения обычных элементов, в которых их атомы имеют 12 общих электронов или, иными словами, образуют 6 электронных пар. Так, например, у фторида серы SF_6 шесть электронов серы спарены с электронами шести атомов фтора, в результате чего вокруг атома серы образовался устойчивый уровень из 12 электронов, а вокруг каждого атома фтора — из 8. Возможно, по такому же принципу образованы и многие химические соединения инертных элементов.

Вместе с тем уже известны и химические соединения инертных элементов с ионной связью. Их удалось получить, используя для отрыва электронов от их атомов гексафторид платины PtF_6 — газ темно-красного цвета, являющийся даже более сильным окислителем, чем фтор. Уравнение реакции взаимодействия ксенона с гексафторидом платины можно представить так:



Образовавшийся гексафторплатинат ксенона — твердое оранжевое вещество, имеющее ионную кристаллическую решетку.

Б. А. Никитину впервые удалось получить кристаллогидраты инертных элементов, а также соединения $\text{Ag} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Xe} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и др. Но они не являются истинными химическими соединениями. Они состоят из кристаллической решетки вещества (например, воды, фенола), в пустотах которой находятся атомы инертного элемента. Такие соединения называются соединениями включения. Обычно все они весьма неустойчивы.

Химия инертных элементов — это успехи науки самых последних лет.

Ниже рассматриваются общие характеристики свойств элементов по тем главным подгруппам, в которые входят неметаллы. Это — подгруппы галогенов, кислорода, азота, углерода.

§ 80. Водород

Место в периодической системе. Водород занимает первое место в периодической системе ($Z=1$). Он имеет простейшее строение атома: вокруг ядра вращается один электрон, или, согласно новым представ-

лениям, ядро атома окружено пульсирующим электронным облаком. Электронная формула $1s^1$.

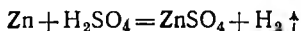
В одних условиях водород проявляет металлические свойства (отдает электрон), в других — неметаллические (принимает электрон). Однако по свойствам он имеет больше сходства с галогенами, чем со щелочными металлами. Поэтому водород помещают в VII группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева, а в I группе символ водорода заключают в скобки.

Нахождение в природе. Водород широко распространен в природе — содержится в воде, во всех органических соединениях, в свободном виде — в некоторых природных газах. Содержание его в земной коре достигает 0,15% ее массы (с учетом гидросферы — 1%). Водород составляет половину массы Солнца.

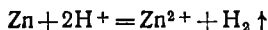
В природе водород встречается в виде двух изотопов — протия (99,98%) и дейтерия (0,02%). Поэтому в обычной воде содержатся небольшие количества тяжелой воды.

Получение. В лабораторных условиях водород получают следующими способами.

1. Взаимодействием металла (цинка) с растворами соляной или серной кислот (реакция проводится в аппарате Киппа):



или в ионной форме:

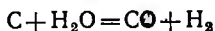


2. Электролизом воды. Для увеличения электропроводности воды добавляют к ней электролит, например NaOH, H_2SO_4 или Na_2SO_4 . На катоде образуется 2 объема водорода, на аноде — 1 объем кислорода. Схема электролиза рассмотрена ранее (см. стр. 182—183).

В промышленности водород получают также несколькими способами.

1. Электролизом водных растворов KCl или NaCl (см. стр. 273) как побочный продукт.

2. Конверсионным способом (конверсия — превращение). Сначала получают водяной газ, пропуская пары воды через раскаленный кокс при 1000°C :

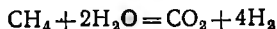


Затем окись углерода окисляют в двуокись углерода, пропуская смесь водяного газа с избытком паров воды над нагретым до $400\text{—}450^\circ\text{C}$ катализатором — Fe_2O_3 :



Образующаяся двуокись углерода поглощается водой. Этим способом получают свыше 50% промышленного водорода.

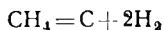
3. Конверсией метана с водяным паром:



Реакция протекает в присутствии никелевого катализатора при 1300°C .

Этот метод позволяет использовать природные газы и получить самый дешевый водород.

4. Нагреванием метана до 350°C в присутствии железного или никелевого катализатора:



5. Глубоким охлаждением (до -196°C) коксового газа. При таком охлаждении все газообразные вещества, кроме водорода, конденсируются.

Физические свойства. Водород — газ без цвета, вкуса и запаха, в 14,4 раза легче воздуха — это самый легкий газ. Мало растворим в воде (в 1 л воды при 20°C растворяется 18 мл водорода). При температуре $-252,8^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении переходит в жидкое состояние. Жидкий водород бесцветен.

Кроме водорода с массовым числом 1, существуют изотопы с массовыми числами 2 и 3 — дейтерий D и тритий T.

Химические свойства. В соединениях водород всегда одновалентен. Для него характерна степень окисления $+1$, но в гидридах металлов (см. ниже) она равна -1 . Молекула водорода состоит из двух атомов. Возникновение связи между ними объясняется образованием обобщенной пары электронов (или общего электронного облака):



Подобное обобщение электронов делает молекулу H_2 более энергетически устойчивой, чем отдельные атомы. Чтобы разорвать в 1 моле водорода молекулы на атомы, необходимо затратить 431 кДж:



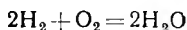
Этим объясняется сравнительно небольшая активность молекулярного водорода при обычной температуре.

Со многими неметаллами водород образует газообразные соединения типа RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH (см. периодическую систему).

Водород горит в кислороде с выделением большого количества теплоты. Температура водородно-кислородного пламени достигает 3000°C .

Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода называется *гремучим газом*. При поджигании такая смесь дает сильный взрыв.

Как при горении водорода в кислороде, так и при взрыве гремучей смеси образуется вода:



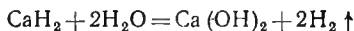
В этой реакции водород окисляется кислородом, т. е. водород — восстановитель, кислород — окислитель.

При работе с водородом необходимо соблюдать большую осторожность: предварительно проверять герметичность аппаратуры, а также чистоту водорода перед его поджиганием.

При высокой температуре водород соединяется со щелочными и щелочноземельными металлами, образуя белые кристаллические вещества — *гидриды металлов* (LiH , NaH , KH , CaH_2 и др.). В этих соединениях металл имеет положительную степень окисления, водо-

род — отрицательную. Если гидрид металла расплавить и подвергнуть электролизу, то водород будет выделяться на аноде, металл на катоде. Отрицательно заряженный ион водорода H^- имеет завершенный уровень, как у атома гелия.

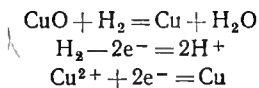
Гидриды металлов легко разлагаются водой с образованием соответствующей щелочи и водорода:



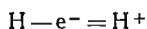
Повышенной реакционной способностью обладает *атомарный водород*. Он содержится в водороде в момент выделения. Атомарный водород при комнатной температуре восстанавливает оксиды металлов, взаимодействует с кислородом, серой и фосфором. Горелка, работающая на атомарном водороде, создает температуру выше $4000^\circ C$. Высокая температура обусловлена протеканием экзотермической реакции:



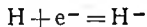
При нагревании водород восстанавливает многие металлы из их оксидов. Например:



В этой реакции водород отдает один электрон (молекула водорода — два электрона), он — восстановитель:



Однако атом водорода может принимать один электрон (молекула — два электрона):



Это происходит, например, при образовании гидридов металлов. В этом случае водород — окислитель.

Применение. Применение водорода основано на его физических и химических свойствах. Как легкий газ он используется для наполнения аэростатов и дирижаблей (в смеси с гелием).

Применяют водород для получения высоких температур: кислородно-водородным пламенем режут и сваривают металлы. Он используется для получения металлов (молибдена, вольфрама и др.) из их оксидов; в химической промышленности — для получения аммиака из азота воздуха и искусственного жидкого топлива из угля; в пищевой промышленности — для гидрогенизации жиров (см. § 165). Изотопы водорода — дейтерий и тритий — нашли важное применение в атомной энергетике.

§ 81. Вода

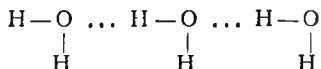
Вода — оксид водорода — одно из наиболее распространенных и важных веществ. Поверхность Земли, занятая водой, в 2,5 раза больше поверхности суши. Чистая вода в природе отсутствует, она всегда содержит примеси. Получают чистую воду методом перегонки. Перегонная вода называется *дистиллированной*. Состав воды (по массе): 11,11% водорода и 88,89% кислорода.

Физические свойства. Чистая вода прозрачна, не имеет запаха и вкуса. Наибольшую плотность она имеет при 4°C (1 г/см³). Плотность льда меньше плотности жидкой воды, а поэтому лед всплывает на поверхность. Вода замерзает при 0°C и кипит при 100°C при давлении 1 атм. Она плохо проводит теплоту и очень плохо проводит электричество. Вода — хороший растворитель.

Молекула воды имеет угловую форму (см. рис. 10). Как видно из рисунка, молекула построена несимметрично: атомы водорода по отношению к кислороду образуют угол, равный 104,5°. Поэтому молекула воды — диполь: та часть молекулы, где находится водород, заряжена положительно, а часть, где находится кислород — отрицательно.

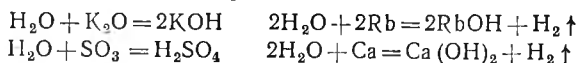
Как отмечалось в § 49, благодаря полярности молекул воды электролиты в ней диссоциируют на ионы.

В жидкой воде наряду с обычными молекулами H₂O содержатся ассоциированные, т. е. соединенные в более сложные агрегаты — (H₂O)_x. Причина ассоциации — образование *водородных связей* (стр. 67—68):

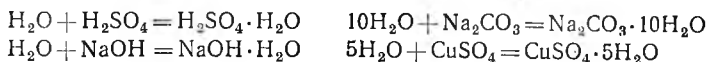


Наличием водородных связей между молекулами воды объясняются аномалии ее физических свойств: максимальная плотность при 4°C, высокие теплоты плавления и кипения (соответственно 6 и 41 кДж/моль), наибольшая теплоемкость. С повышением температуры водородные связи разрываются, и полный разрыв их наступает при переходе воды в пар.

Химические свойства. Вода — весьма реакционноспособное вещество. При обычных условиях она взаимодействует со многими основными и кислотными оксидами, а также со щелочными и щелочноземельными металлами, например:

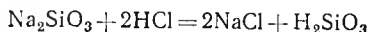


Вода образует многочисленные соединения — гидраты (кристаллогидраты). Например:

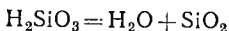


Очевидно, соединения, связывающие воду, могут служить в качестве осушителей. Из других осушающих веществ можно указать P₂O₅, CaO, BaO, металлический Na (они тоже химически взаимодействуют с водой), а также силикагель*.

* Силикагель — аморфный (некристаллический) кремнезем SiO₂. Получается из метасиликата натрия:



и далее



Силикагель имеет развитую поверхность, а потому хорошо адсорбирует влагу.

К важным химическим свойствам воды относится ее способность вступать в реакции гидролитического разложения (§ 62).

Тяжелая вода. Вода, содержащая тяжелый водород, называется *тяжелой водой* (обозначается формулой D_2O). По физическим свойствам она отличается от обычной воды, как это видно из сопоставления:

	D_2O	H_2O
Молекулярная масса	20	18
Плотность при $20^\circ C$, г/см ³	1,1050	0,9982
Температура кристаллизации, $^\circ C$	3,8	0
Температура кипения, $^\circ C$	101,4	100

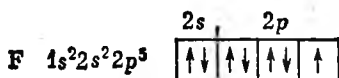
Все химические реакции с тяжелой водой протекают значительно медленнее, чем с обычной водой. Поэтому она при длительном электролизе обычной воды накапливается в электролизере. Тяжелая вода применяется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

§ 82. Общая характеристика галогенов

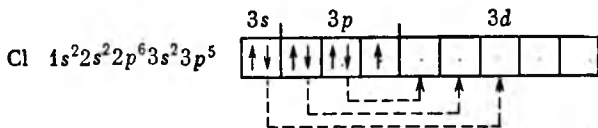
В подгруппу галогенов входят фтор, хлор, бром, иод и астат (астат — радиоактивный элемент, мало изучен).

Атомы галогенов имеют на внешнем энергетическом уровне по 7 электронов в состоянии s^2p^5 . Этим объясняется общность их свойств. Стремясь завершить внешний уровень, они присоединяют по одному электрону, проявляя степень окисления, равную -1 . Такую степень окисления галогены имеют в соединениях с водородом и металлами.

Однако атомы галогенов, кроме фтора, могут проявлять и положительную степень окисления: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Такое значение степеней окисления объясняется электронным строением атомов, которое у атома фтора можно представить так:



Будучи наиболее электроотрицательным элементом, фтор может только принимать один электрон на $2p$ -подуровень. У него один неспаренный электрон, поэтому фтор бывает только одновалентным, а его степень окисления всегда -1 . Рассмотрим теперь электронное строение атома хлора:



У атома хлора один неспаренный электрон на $3p$ -подуровне и он в обычном (невозбужденном) состоянии одновалентен. Но поскольку хлор находится в III периоде, то у него имеется еще пять орбиталей (ячеек) $3d$ -подуровня, в которых могут разместиться 10 электронов.

У атома хлора в возбужденном состоянии электроны с $3p$ и $3s$ -подуровней переходят на $3d$ -подуровень (на схеме показано стрелками). Разъединение электронов,

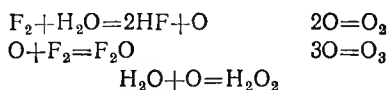
* Часто температуру кристаллизации называют температурой замерзания.

находящихся в одной ячейке, увеличивает валентность на две единицы. Очевидно, хлор и его аналоги, кроме фтора, могут проявлять лишь нечетную переменную валентность 1, 3, 5, 7* и соответствующие положительные степени окисления. У фтора нет свободных квантовых ячеек, а значит, при химических реакциях не происходит разъединения спаренных электронов в атоме (см. электронное строение атома фтора). Поэтому при рассмотрении свойств галогенов всегда надо учитывать особенности фтора и его соединений.

Водные растворы водородных соединений являются кислотами: HF — фтороводородная (плавиковая), HCl — соляная, HBr — бромоводородная, HI — иодоводородная.

Следует иметь в виду, что галогены, помимо общих свойств, имеют и различия. Это особенно характерно для фтора и его соединений. Так, плавиковая кислота HF — слабая кислота, HCl, HBr, HI — сильные кислоты, причем сила их возрастает с ростом положительного заряда ядра атома. Растворимость малорастворимых солей уменьшается в ряду AgCl, AgBr, AgI; в отличие от них AgF хорошо растворим в воде. Фтор проявляет степень окисления только —I (он прочнее всех удерживает электроны).

Фтор иначе взаимодействует с водой, чем хлор. Он разлагает воду с образованием фтороводорода, оксида фтора, перекиси водорода, кислорода и озона:



Уравнение реакции взаимодействия хлора с водой приведено на стр. 203.

Реакционная способность галогенов падает в ряду F, Cl, Br, I. Поэтому предыдущий элемент вытесняет последующий из его соединений с водородом и металлами. В этом случае активность $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Закономерно изменяются физические свойства галогенов с ростом порядкового номера: фтор — трудно сжижающийся газ, хлор — легко сжижающийся газ, бром — жидкость, иод — твердое вещество.

§ 83. Хлор и его свойства

Хлор — химический элемент VII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Cl, порядковый номер 17, неметалл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

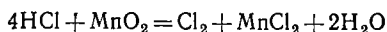
Нахождение хлора в природе. В свободном состоянии хлор встречается только в вулканических газах. В природе широко распространены его соединения. Важнейшие из них хлорид натрия NaCl, хлорид калия KCl, хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сильвинит, состоящий из

* Разъединение электронов требует затраты энергии (обычно выделяемой при протекании реакции). Поэтому валентности 3, 5 и 7 соответствуют возбужденному состоянию, а валентность 1 — нормальному состоянию атома хлора. Атом фтора не может переходить в возбужденное состояние, так как у него отсутствуют свободные ячейки — степень окисления фтора всегда постоянна.

NaCl и KCl, карналлит состава KCl·MgCl₂·6 H₂O, каинит состава MgSO₄·KCl·3H₂O и др.

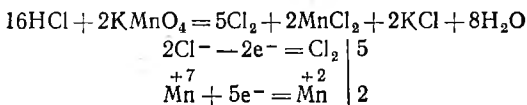
Соединения хлора содержатся в водах океанов, морей и озер. В небольших количествах они имеются в растительных и животных организмах. Хлор составляет 0,05% массы земной коры.

Получение. В лабораторных условиях хлор получают из соляной кислоты при взаимодействии ее с двуокисью марганца. Реакция протекает при нагревании:



Это окислительно-восстановительная реакция. HCl, точнее, хлорид-ион Cl⁻ — восстановитель; MnO₂ — окислитель. Метод составления уравнения реакции рассмотрен на стр. 169.

Вместо окислителя MnO₂ можно применить перманганат калия KMnO₄. Тогда реакция протекает при обычной температуре, т. е. без нагревания:



В промышленности хлор получают электролизом концентрированного раствора поваренной соли. Хлор выделяется на аноде. При этом образуются также водород (выделяется на катоде) и едкий натр (остается в растворе).

Сжиженный хлор (сжижается при комнатной температуре при давлении 6 атм) держат в стальных баллонах и в таком виде перевозят к месту потребления.

Физические свойства. Хлор — ядовитый газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Тяжелее воздуха в 2,5 раза. При 20° С в 1 объеме воды растворяется 2,3 объема хлора.

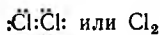
Раствор хлора в воде называется *хлорной водой*. Хлор хорошо растворяется в органических растворителях.

Вдыхание хлора вызывает раздражение дыхательных путей, а вдыхание больших количеств приводит к смерти от удушья.

В природном хлоре содержатся два изотопа: ³⁵Cl (75,4%) и ³⁷Cl (24,6%).

Химические свойства. Для завершения внешнего энергетического уровня атому хлора недостает одного электрона. Принимая электрон, он проявляет степень окисления, равную —1. Кроме того, отдавая электроны, он может проявлять степень окисления +1, +3, +5 и +7*.

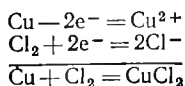
Молекула хлора состоит из двух атомов, характер связи ковалентный неполярный:



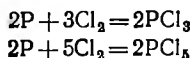
Сильные окислительные свойства хлор проявляет при взаимодействии с металлами. При этом атомы металла отдают электроны, а мо-

* Известно неустойчивое соединение хлора со степенью окисления +4 — это диоксид хлора ClO₂. При соприкосновении с горючими веществами, а также при нагревании ClO₂ со взрывом разлагается на хлор и кислород.

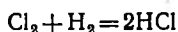
лекулы хлора их принимают. Например,



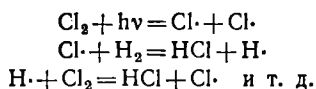
Хлор взаимодействует также со многими неметаллами. Например,



Своеобразно реагирует хлор с водородом. В темноте смесь хлора с водородом не взаимодействует. Однако при сильном освещении реакция протекает очень быстро, сопровождаясь взрывом:



В действительности, как показали исследования, эта реакция протекает значительно сложнее. Молекула Cl_2 поглощает квант света $h\nu$ и распадается на атомы (неорганические радикалы (стр. 315)). Это служит началом реакции (первоначальное возбуждение реакции). Затем она продолжается сама собой. Каждый из атомов хлора реагирует с молекулой водорода, образуя HCl и $\text{H}\cdot$. В свою очередь атом водорода реагирует с молекулой Cl_2 , образуя HCl и $\text{Cl}\cdot$ и т. д. Наглядно это можно изобразить схемой:



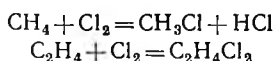
Первоначальное возбуждение вызвало цепь последовательных реакций. Такие реакции называются *цепными*. В итоге цепной реакции хлора с водородом получается хлороводород.

Как установил акад. Н. Н. Семенов, цепные реакции очень распространены и протекают через образование и последующее взаимодействие свободных атомов или групп атомов — *радикалов*. Они играют большую роль во многих важных химических процессах (процессы горения, взрыва, полимеризации и др.).

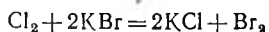
Если поджечь струю водорода, выходящую, например, из прибора Киппа, и опустить в банку с хлором, то он будет гореть в нем голубоватым пламенем и опять будет получаться хлороводород.

У органических соединений хлор отнимает водород, а углерод остается в свободном виде. Поэтому такие вещества, как скипидар, парафин, горят в нем с выделением большого количества копоти и хлороводорода.

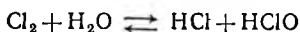
Хлор замещает водород в предельных углеводородах и присоединяется к непредельным соединениям:



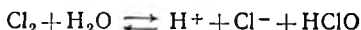
Он вытесняет бром и йод из их соединений с водородом и металлами:



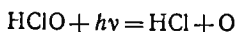
Хлор взаимодействует с водой с образованием двух кислот — соляной (сильная кислота) и хлорноватистой (слабая кислота). Реакция обратимая:



или, в ионной форме,

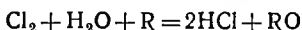


Хлорноватистая кислота как вещество непрочное легко распадается, особенно при освещении, поглощая кванты света



При этом равновесие смещается вправо и образуется атомарный кислород. Атомарный кислород обладает большой реакционной способностью. Он реагирует с легко окисляющимися веществами, в том числе с органическими красителями, разрушая их.

Таким образом, хлорная вода производит сильное окисляющее действие:



где R — органическое вещество (краситель).

Как видно из этого уравнения, белящие свойства хлора проявляются только в присутствии влаги (воды).

Важно отметить, что хлор непосредственно не взаимодействует с кислородом, азотом и углеродом (их соединения получают косвенным путем). В отсутствие влаги хлор не реагирует с железом. Это дает возможность хранить его в стальных баллонах и цистернах.

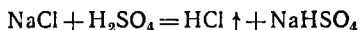
Применение. Хлор применяется для обеззараживания питьевой воды (хлорирование воды), отбелики тканей и бумажной массы. Большие количества его расходуются для получения соляной кислоты, хлорной извести, а также различных химических соединений, содержащих хлор.

§ 84. Хлороводород и соляная кислота

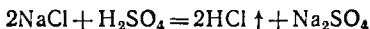
Хлороводород — одно из важнейших соединений хлора. Это бесцветный газ с резким запахом. При вдыхании раздражает дыхательные пути и вызывает удушье. В 1,3 раза тяжелее воздуха. Во влажном воздухе «дымит», т. е. с водяными парами воздуха образует мельчайшие капельки тумана. При 0°C в одном объеме воды растворяется около 500 объемов хлороводорода.

Водный раствор хлороводорода называется хлороводородной, или соляной кислотой.

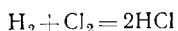
В лабораторных условиях хлороводород получают при взаимодействии хлорида натрия с концентрированной серной кислотой. При слабом нагревании образуются хлороводород и кислая соль (гидросульфат натрия):



При сильном нагревании образуются хлороводород и средняя соль (сульфат натрия):



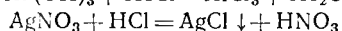
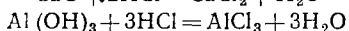
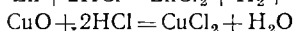
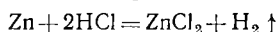
Как указывалось ранее, хлороводород можно получить горением водорода в хлоре:



Эти реакции лежат в основе способов получения соляной кислоты в промышленности. Первый способ называется *сульфатным* (основан на реакции взаимодействия между NaCl и концентрированной H_2SO_4), второй — *синтетическим* (основан на реакции горения водорода в хлоре).

В обоих случаях получающийся хлороводород поглощается водой в специальных поглотительных башнях. Газ и вода движутся противотоком (газ снизу вверх, вода сверху вниз) для более полного растворения газа в воде.

Соляная кислота — бесцветная жидкость. Концентрированная содержит до 37% хлороводорода и во влажном воздухе «дымит». Будучи сильной кислотой, она обладает всеми свойствами кислот. Многие металлы, основные оксиды, основания и некоторые соли и газы взаимодействуют с соляной кислотой. Приведем соответствующие примеры:



Соляная кислота применяется для получения ее солей (хлорида бария, хлорида цинка и др.), для травления металлов, а также в пищевой промышленности и медицине. Как реагент используется во всех химических лабораториях.

Хранят и перевозят соляную кислоту в гуммированных цистернах и бочках, т. е. в сосудах, внутренняя поверхность которых покрыта кислотостойкой резиной, а также в стеклянных бутылках и полиэтиленовых сосудах.

Соли соляной кислоты. Из важнейших солей соляной кислоты следует назвать следующие:

NaCl — хлорид натрия; является приправой к пище, служит сырьем для получения едкого натра, хлора, соляной кислоты, соды и др.; используется для консервирования пищевых продуктов;

KCl — хлорид калия; ценное калийное удобрение;

ZnCl_2 — хлорид цинка; им пропитывают древесину для предохранения от гниения; применяется также при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет пленку оксида и припой хорошо пристает к металлу);

BaCl_2 — хлорид бария; ядовитое вещество, применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства (свекловичным долгоносиком, луговым мотыльком и др.);

CaCl_2 — хлорид кальция (безводный); широко применяется для осушки газов (при этом образуется кристаллогидрат соли $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в медицине.

AlCl_3 — хлорид алюминия; часто используется как катализатор при органических синтезах;

HgCl_2 — хлорид ртути (II) или сулема; сильный яд; очень разбавленные растворы соли применяются как сильнодействующее дезинфицирующее средство; используется также для протравливания семян, дубления кожи, в органическом синтезе;

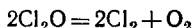
AgCl — хлорид серебра; малорастворимая соль, используется в фотографической промышленности.

Качественная реакция на хлорид-ион. Большинство солей соляной кислоты хорошо растворимы в воде. Практически нерастворимы хлориды серебра AgCl , ртути (I) Hg_2Cl_2 и меди (I) CuCl . Малорастворим хлорид свинца (II) PbCl_2 , но он хорошо растворим в горячей воде. Эти свойства хлоридов используются в качественном анализе.

Нитрат серебра является реагентом на соляную кислоту и ее соли, или, точнее, ион серебра — реагент на хлорид-ион. Это означает, что если к соляной кислоте или раствору соли, содержащему хлорид-ион Cl^- , добавить раствор соли, содержащий ион серебра Ag^+ , то выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый в азотной кислоте. По этому признаку можно сделать заключение о присутствии в растворе хлорид-иона.

§ 85. Кислородные соединения хлора

Хлор с кислородом непосредственно не взаимодействует. Его соединения с кислородом получают косвенным путем. Важнейшие из них: оксид хлора (I), или окись хлора Cl_2O , — газ буро-желтого цвета, легко распадающийся со взрывом:

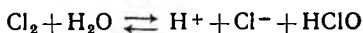


и оксид хлора (VII), или хлорный ангидрид Cl_2O_7 , — маслянистая жидкость, легко взрывающаяся при сильном нагревании и при ударе.

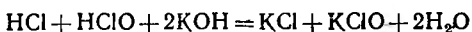
Наибольшее значение имеют соли кислородных кислот хлора. Ключом к пониманию таких кислородных соединений хлора служит реакция взаимодействия хлора с водой:



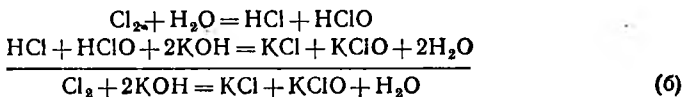
или, в ионной форме,



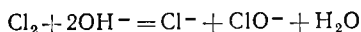
Эта реакция подробно изучена русским химиком А. А. Яковкиным (1899 г.), работы которого пролили свет на реакции взаимодействия хлора со щелочью. Действительно, равновесие реакции (a) легко сместить вправо, добавив щелочь. В этом случае щелочь будет реагировать с двумя образовавшимися кислотами:



А так как обе эти реакции протекают одновременно, они суммируются



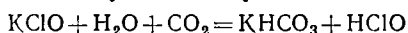
или, в ионной форме,



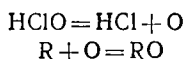
Соли хлорноватистой кислоты называют *гипохлоритами*.

В результате взаимодействия хлора с раствором щелочи при комнатной температуре получается водный раствор, содержащий гипохлорит калия и хлорид калия. Он называется *жавелевой водой*.

Жавелевая вода, как и хлорная вода, употребляется для белиenia хлопчатобумажных тканей и бумаги. При этом угольная кислота, образующаяся из воды и двуокиси углерода воздуха, вытесняет из гипохлорита хлорноватистую кислоту:

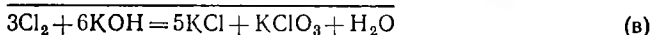
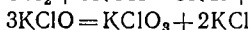


Атомарный кислород, выделяющийся при разложении HClO , окисляет краситель R, разрушая его:

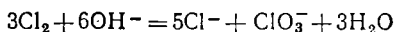


Гипохлориты — очень сильные окислители*.

При пропускании хлора в раствор щелочи, нагретый до 100°C , процесс (б) протекает иначе — с образованием хлоратов (солей хлорноватой кислоты HClO_3):



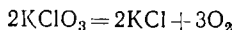
или



При нагревании до 400°C в отсутствие катализатора из хлоратов образуются перхлораты (соли хлорной кислоты HClO_4):

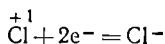
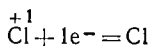


В присутствии катализатора (например, MnO_2) процесс протекает по уравнению:



Таким образом, соли кислородных кислот хлора получают путем взаимодействия галогенов со щелочью. Это общий способ их получения. При этом, как видно из уравнений (б), (в), (г), если процесс протекает при комнатной температуре, образуются гипохлориты, при нагревании до 100°C — хлораты и при нагревании до 400°C — перхлораты**.

* Механизм окисляющего и дезинфицирующего действия хлорноватистой кислоты и ее солей объясняют также наличием хлора со степенью окисления +1, проявляющим себя в этих процессах активным окислителем:

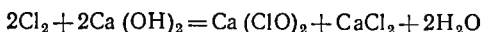


** Реакции (а), (б), (в) и (г) — окислительно-восстановительные. Коэффициенты в уравнениях можно подбирать методом электронного баланса, предварительно определив изменение степеней окисления реагирующих атомов. Это реакции диспропорционирования (см. стр. 178—179).

Известны также соли хлористой кислоты HClO_2 .

Сила кислородных кислот хлора возрастает с ростом степени окисления центрального атома: HClO^{+1} — слабая кислота; HClO_2^{+3} — несколько более сильная, HClO_3^{+5} — очень сильная кислота и HClO_4^{+7} — самая сильная из всех известных кислот. В той же последовательности прочность связи водорода уменьшается.

Если хлор взаимодействует с гидроксидом кальция, который берется в виде порошка — *пушонки*, то образуется хлорная, или белильная известь — рыхлый белый порошок с запахом хлора. Она состоит главным образом из гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, основных солей кальция и хлорида кальция. Получение ее можно приблизительно выразить уравнением



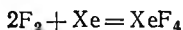
Часто для повышения качества хлорной извести к ней добавляют $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Хлорная известь — сильный окислитель. Она очень реакционно-способна. Применяется для беления хлопчатобумажных тканей, бумаги, для хлорирования воды, дезинфекции, а также для дегазации местности, зараженной стойкими отравляющими веществами.

Белящие и дезинфицирующие свойства хлорной извести аналогичны свойствам жавелевой и хлорной воды, а именно: угольная кислота вытесняет из гипохлорита кальция хлорноватистую кислоту, которая и производит окисляющее действие.

§ 86. Фтор, бром, иод

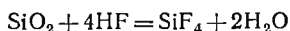
Фтор — ядовитый светло-зеленый газ. Молекула его двухатомна с неполярной ковалентной связью: F_2 . Получают фтор электролизом его расплавленных соединений. Это сильнейший окислитель, окисляющий даже некоторые инертные газы:



Непосредственно он не взаимодействует только с гелием, неонем и аргоном.

Фтор нашел широкое применение в синтезе полимерных материалов — фторопластов, обладающих высокой химической стойкостью, а также в качестве окислителя ракетного топлива.

Фтороводород растворяется в воде, образуя плавиковую кислоту HF . Важная особенность этой кислоты — взаимодействие с оксидом кремния (IV):



Поэтому ее хранят в сосудах из парафина, каучука, полиэтилена или свинца, так как она разъедает стекло. Плавиковая кислота применяется для удаления песка с металлического литья и травления стекла.

Бром — тяжелая красно-бурая жидкость. Пары брома ядовиты. При попадании брома на кожу образуются сильные ожоги.

У атома кислорода на $2p$ -подуровне два неспаренных электрона. Его электроны не могут разъединяться при отсутствии d -подуровня на внешнем (втором) уровне, т. е. при отсутствии свободных квантовых ячеек. Поэтому валентность кислорода всегда равна двум, а степень окисления — 2 и +2 (например, в H_2O и OF_2). Такая же валентность и степени окисления у атома серы в невозбужденном состоянии.

При переходе в возбужденное состояние (что имеет место при подводе энергии, например, нагревании) у атома серы сначала разъединяются $3p$ -, а затем $3s$ -электроны (показано стрелками). Число неспаренных электронов, а следовательно, и валентность, в первом случае будут равны четырем (например, в SO_2), а во втором — шести (например, в SO_3). Очевидно, четные валентности 2, 4, 6 будут иметь аналоги серы — селен, теллур и полоний, а их степени окисления будут равны —2, +2, +4 и +6.

Водородные соединения элементов подгруппы кислорода отвечают формуле H_2R (R — символ элемента): H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Они называются *хальководородами*. При растворении их в воде образуются кислоты (формулы те же). Сила этих кислот возрастает с ростом порядкового номера элемента. Вода, диссоциирующая на ионы H^+ и OH^- , является амфотерным электролитом.

Сера, селен и теллур образуют одинаковые формы соединений с кислородом типа RO_2 и RO_3 . Им соответствуют кислоты типа H_2RO_3 и H_2RO_4 . С ростом порядкового номера элемента сила этих кислот убывает. Все они проявляют окислительные свойства.

Закономерно изменяются свойства элементов: с увеличением заряда ядра ослабевают неметаллические и возрастают металлические свойства. Так, кислород — неметалл, а теллур, хотя и является неметаллом, имеет металлический блеск и проводит электричество.

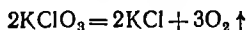
§ 88. Кислород и его свойства

Кислород — элемент VI группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак O , порядковый номер 8, неметалл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^4$.

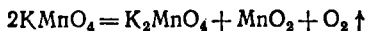
Нахождение в природе. Кислород — самый распространенный элемент. Он составляет 47,2% от массы земной коры. В воздухе кислорода содержится 20,95% по объему, или 23,15% по массе. Кислород входит в состав воды, горных пород, многих минералов и солей, содержится в белках, жирах и углеводах, из которых состоят организмы.

Получение. В лабораторных условиях кислород получают либо электролизом водного раствора едкого натра (электроды никелевые), либо разложением при нагревании бертолетовой соли или перманганата калия.

Разложение бертолетовой соли значительно ускоряется в присутствии катализатора — двуокиси марганца:



Очень чистый кислород получается при разложении перманганата калия:



В промышленности кислород получают из жидкого воздуха. Он получается также при производстве водорода путем электролиза воды.

Кислород хранят и перевозят в стальных баллонах под давлением до 150 атм.

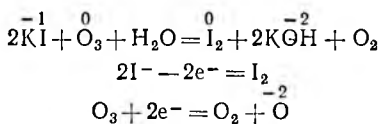
Физические свойства. Кислород — газ без цвета, вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха. В воде мало растворим (в 1 л воды при 20°C растворяется 31 мл кислорода). При -183°C и атмосферном давлении кислород переходит в жидкое состояние. Жидкий кислород имеет голубоватый цвет, притягивается магнитом. Природный кислород содержит три изотопа: ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) и ^{18}O (0,20%).

Химические свойства. Для завершения внешнего энергетического уровня атому кислорода не хватает двух электронов. Энергично принимаемая их, кислород проявляет степень окисления, равную -2 . Однако в соединении кислорода с фтором OF_2 общие электронные пары смещены к фтору, как к более электроотрицательному элементу. В этом случае степень окисления кислорода $+2$, а фтора -1 .

Молекула кислорода состоит из двух атомов: O_2 . Химическая связь в ней — ковалентная (см. стр. 60).

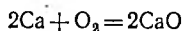
Молекула озона состоит из трех атомов кислорода — O_3 . Озон — это аллотропное видоизменение элемента кислорода.

Хотя и кислород и озон образованы одним и тем же элементом, свойства их различны. Озон — газ с характерным запахом. Разрушает органические вещества, окисляет многие металлы, в том числе золото и платину. Озон — более сильный окислитель, чем кислород. Например, из раствора иодида калия он выделяет иод, в то время как с кислородом эта реакция не идет:



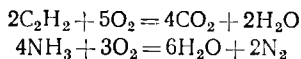
Озон производит белящее и дезинфицирующее действие.

Важнейшее химическое свойство кислорода — способность образовывать оксиды со всеми элементами (для первых трех инертных элементов они не получены). При этом с большинством элементов он реагирует непосредственно, особенно при повышенных температурах. Например:



Кислород не взаимодействует непосредственно с галогенами, золотом и платиной, их оксиды получают косвенным путем.

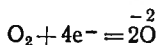
Сложные вещества при определенных условиях также взаимодействуют с кислородом. При этом образуются оксиды, а в некоторых случаях и простые вещества. Например:



Способы получения оксидов рассмотрены ранее (см. § 58).

Кислород как окислитель. Присоединение веществом кислорода (или отнятие от него водорода) называется окислением. Реакция соединения кальция с кислородом есть реакция окисления, так как кальций присоединил кислород, в результате чего образовался оксид кальция.

Реакция взаимодействия аммиака с кислородом также является реакцией окисления, так как водород отнят от вещества, в результате чего образовались азот и вода. В обоих примерах кислород — окислитель. С развитием учения о строении атома процессам окисления и восстановления дано более общее определение, изложенное в § 68 (окисление может протекать и без участия кислорода). В рассматриваемых примерах кислород принимает электроны, значит он окислитель:



С другой стороны, атом кальция и азот со степенью окисления -3 отдают электроны, поэтому Ca и NH_3 — восстановители.

Горение, ржавление, гниение и дыхание протекают при участии кислорода. Это также окислительно-восстановительные процессы.

Интенсификация химических и металлургических процессов. Процессы окисления протекают интенсивнее в кислороде, чем на воздухе. Это подтверждают простые опыты: горение угля, серы, стальной проволоки в кислороде.

Для ускорения процессов окисления вместо обыкновенного воздуха применяют кислород или воздух, обогащенный кислородом. Он используется для интенсификации окислительных процессов в химической промышленности (производство азотной и серной кислот, искусственного жидкого топлива, смазочных масел и других веществ).

Кислород является эффективным средством интенсификации металлургических процессов. При продувании в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, значительно повышается температура пламени, в результате чего ускоряется процесс плавки и увеличивается производительность печи. Еще больший эффект дает полная или частичная замена воздуха кислородом в сталеплавильном производстве — мартеновском и бессемеровском процессах. Она приводит не только к интенсификации этих процессов, но и к улучшению качества получаемых сталей. Успешно применяется обогащенный кислородом воздух (до 60% O_2) в цветной металлургии (окисление сульфидных руд цинка, меди и других металлов). Металлургическая промышленность расходует довольно много кислорода.

Кислород применяется для получения высоких температур. Температура кислородно-ацетиленового пламени достигает 3500°C , кислородно-водородного — 3000°C .

В медицине кислород применяется для облегчения дыхания больных (кислородные подушки и палатки). Он используется в кислородных приборах при выполнении работ в трудной для дыхания атмосфере (подземные и подводные работы, высотные и космические полеты и др.).

§ 89. Сера и ее свойства

Сера — химический элемент VI группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак S, порядковый номер 16, неметалл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Входит в подгруппу кислорода (халькогенов).

Нахождение в природе. Сера широко распространена в природе. Она составляет 0,05% массы земной коры. В свободном состоянии (самородная сера) в больших количествах встречается в Италии (остров Сицилия) и США. В Советском Союзе месторождения самородной серы имеются в Куйбышевской области (Поволжье), в республиках Средней Азии, в Крыму и других районах.

Сера часто встречается в виде соединений с другими элементами. Важнейшими ее природными соединениями являются: 1) сульфиды металлов: FeS_2 — железный колчедан, или пирит; ZnS — цинковая обманка; PbS — свинцовый блеск; HgS — киноварь и др.; 2) соли серной кислоты (кристаллогидраты): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль и др.

Сера содержится в организмах животных и растений, так как входит в состав белковых молекул. Органические соединения серы содержатся в нефти.

Физические свойства. Сера — твердое хрупкое вещество желтого цвета. В воде практически нерастворима, но хорошо растворяется в сероуглероде, анилине и некоторых других растворителях. Плохо проводит теплоту и электричество.

Сера образует несколько аллотропных видоизменений (модификаций).

При обычных температурах наиболее устойчивой модификацией является *ромбическая*, или *альфа-сера* ($\alpha\text{-S}$). К этому видоизменению относится природная сера. Кристаллы ромбической серы имеют форму октаэдров. Плавится при 113°C , плотность 2,07.

При медленном охлаждении расплавленной серы образуется *моноклиническая*, или *бета-сера* ($\beta\text{-S}$), в виде длинных темно-желтых игольчатых кристаллов. Она имеет плотность 1,96 и т. пл. 119°C . Моноклиническая сера устойчива только при температуре выше 96°C ; при обычных условиях превращается в ромбическую серу.

Если сильно нагретую расплавленную серу выливать тонкой струей в холодную воду, то образуется аморфное видоизменение — *пластическая сера*. Она представляет собой коричневую резиноподобную массу, которой можно придавать любую форму, а также растягивать в нити. В сероуглероде растворяется только частично. На воздухе быстро затвердевает, превращаясь в ромбическую серу.

При $444,6^\circ\text{C}$ сера кипит, образуя пары темно-бурого цвета. Если их быстро охладить, то получается тонкий порошок, состоящий из мельчайших кристалликов серы, называемый *серным цветом*.

Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов: ${}^{32}_{16}\text{S}$, ${}^{33}_{16}\text{S}$, ${}^{34}_{16}\text{S}$, ${}^{36}_{16}\text{S}$.

Химические свойства. Атом серы, имея незавершенный внешний энергетический уровень, может присоединять два электрона и проявлять степень окисления, равную -2 . Такую степень окисления сера проявляет в соединениях с металлами и водородом (например, Na_2S и H_2S). При отдаче или оттягивании электронов к другому атому более электроотрицательного элемента степень окисления может быть $+2$, $+4$ и $+6$.

При обычных условиях молекула твердой серы состоит из 8 атомов, замыкающихся в кольцо (атомы в кольце не лежат в одной плоскости), химическая связь — ковалентная. При нагревании кольцо S_8 разрывается. При высоких температурах существуют обрывки цепей: S_2 ($>900^\circ\text{C}$), $\text{S}_2 \rightleftharpoons 2\text{S}$ (свыше 1500°C). В парах серы существует

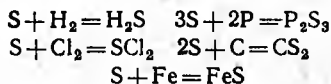
равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . Строением молекулы серы объясняется многообразие ее физических состояний. Так, образование пластической серы объясняется тем, что часть колец-молекул разрывается и возникшие цепочки соединяются друг с другом в длинные цепи. В результате получается высокомолекулярное соединение — полимер с каучукоподобной эластичностью (сравнить с полимеризацией каучука, § 149).

Серя легко образует соединения со многими элементами. При сгорании ее на воздухе или в кислороде образуется оксид серы (IV) SO_2 и частично оксид серы (VI) SO_3 :



Это наиболее важные оксиды серы.

При нагревании сера непосредственно соединяется с водородом, галогенами (кроме иода), фосфором, углеродом, а также со всеми металлами, кроме золота, платины и иридия. Например:



Как мы видим, в реакциях с металлами и некоторыми неметаллами сера является окислителем, в реакциях же с более активными неметаллами, как, например, с кислородом, хлором, — восстановителем.

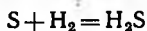
Применение. Серя широко применяется в промышленности и сельском хозяйстве. Около половины ее добычи расходуется для получения серной кислоты. Применяют серу для вулканизации каучука: каучук приобретает повышенную прочность и упругость. В виде серного цвета (тонкого порошка) применяется для борьбы с болезнями винограда и хлопчатника. Она употребляется для получения пороха, спичек, светящихся составов. В медицине используются серные мази для лечения кожных заболеваний.

§ 90. Сероводород и сульфиды

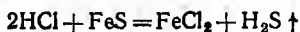
Сероводород H_2S — бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Он хорошо растворим в воде (при $20^\circ C$ в 1 объеме воды растворяется 2,5 объема сероводорода).

Нахождение в природе. Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах некоторых минеральных источников, например Пятигорска, Мацесты. Он образуется при гниении серосодержащих органических веществ различных растительных и животных остатков. Этим объясняется характерный неприятный запах сточных вод, выгребных ям и свалок мусора.

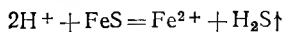
Получение. Сероводород может быть получен при непосредственном соединении серы с водородом при нагревании:



Но обычно его получают действием разбавленной соляной или серной кислот на сульфид железа:



или, в ионной форме:

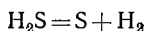


Эту реакцию часто проводят в аппарате Киппа.

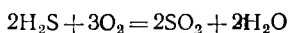
Физические свойства. Сероводород — очень ядовитый газ, отравляющий нервную систему. Поэтому работать с ним надо в вытяжных шкафах или с герметически закрывающимися приборами. Допустимое содержание H_2S в производственных помещениях составляет 0,01 мг в 1 л воздуха.

Раствор сероводорода в воде называется *сероводородной водой* или сероводородной кислотой (она обнаруживает свойства слабой кислоты).

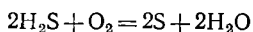
Химические свойства. H_2S — менее прочное соединение, чем вода. При сильном нагревании он почти полностью разлагается на серу и водород:



Газообразный H_2S горит на воздухе голубым пламенем с образованием оксида серы (IV) и воды:

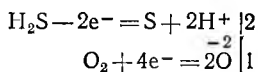


При недостатке кислорода образуется сера и вода:

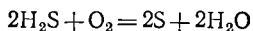


Этой реакцией пользуются для получения серы из сероводорода в промышленном масштабе.

Сероводород — очень сильный восстановитель. Это его важное химическое свойство можно объяснить так. В растворе H_2S довольно легко отдает электроны молекулам кислорода воздуха:

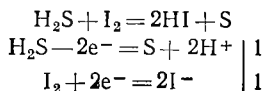


В этом случае H_2S окисляется кислородом воздуха, а выпавшая свободная сера делает сероводородную воду мутной. Суммарное уравнение реакции:



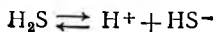
Этим объясняется и тот факт, что сероводород не накапливается в очень больших количествах в природе при гниении органических веществ — кислород воздуха окисляет его в свободную серу.

Энергично реагирует сероводород с растворами галогенов. Например:

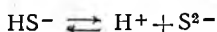


Происходит выделение серы и обесцвечивание раствора иода.

Слабая сероводородная кислота диссоциирует на ионы H^+ и HS^- :

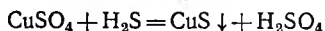


В ее растворе в очень малых количествах содержатся и ионы S^{2-} :

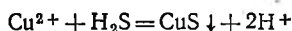


Сульфиды. Сероводородная кислота как двухосновная образует два ряда солей — средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды). Например, Na_2S — сульфид натрия, $NaHS$ — гидросульфид натрия.

Гидросульфиды почти все хорошо растворимы в воде. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов также растворимы в воде. Сульфиды остальных металлов в воде практически не растворимы или мало растворимы, а некоторые не растворяются и в разбавленных кислотах. Поэтому такие сульфиды можно легко получить, пропуская сероводород в раствор соли соответствующего металла, например:

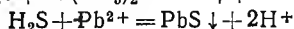
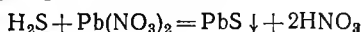


или, в ионной форме:



Некоторые сульфиды имеют характерную окраску: CuS и PbS — черную, CdS — желтую, ZnS — белую, MnS — розовую, SnS — коричневую, Sb_2S_3 — оранжевую и т. д. На различной растворимости сульфидов и различной окраске многих из них основан качественный анализ катионов.

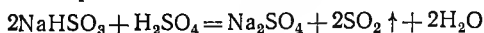
Качественная реакция на H_2S . Качественной реакцией на сероводородную кислоту служит взаимодействие раствора кислоты с растворимыми солями свинца (ионами свинца). При этом образуется малорастворимый в воде сульфид свинца — осадок черного цвета:



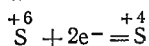
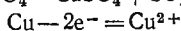
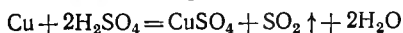
§ 91. Оксиды серы

Оксид серы (IV). Оксид серы (IV) иначе называется двуокисью серы, сернистым ангидридом или сернистым газом. Это бесцветный газ с резким, удушливым запахом. При охлаждении до $-10^\circ C$ сжижается в бесцветную жидкость. В жидком виде его хранят в стальных баллонах.

В лаборатории оксид серы (IV) получают взаимодействием гидросульфита натрия с серной кислотой:



или нагреванием меди с концентрированной серной кислотой:

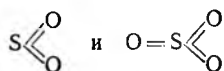


Оксид серы (IV) образуется также при сжигании серы.

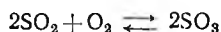
В промышленных условиях SO_2 получают при обжиге пирита FeS_2 и при обжиге сернистых руд цветных металлов (цинковой обманки ZnS ,

свинцового блеска PbS и др.). Образующаяся в этих условиях двуокись серы употребляется главным образом для получения SO₃ и серной кислоты (см. § 92).

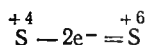
Структурные формулы SO₂ и SO₃ (в газообразном состоянии) имеют вид:



В присутствии катализатора при нагревании SO₂ присоединяет кислород воздуха и образуется SO₃



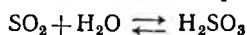
В этой реакции сера изменяет степень окисления от +4 до +6, т. е.



значит, для SO₂ характерны восстановительные свойства.

Оксид серы (IV) проявляет все свойства кислотных оксидов (см. стр. 139).

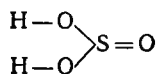
Сернистая кислота. Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (в 1 объеме воды при 20°C растворяется 40 объемов SO₂), при этом образуется существующая только в водном растворе сернистая кислота



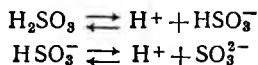
Реакция соединения SO₂ с водой обратима. В водном растворе оксид серы (IV) и сернистая кислота находятся в химическом равновесии, которое можно смещать влево и вправо. При связывании H₂SO₃ щелочью (нейтрализация кислоты) реакция протекает слева направо, при удалении SO₂ (продувание через раствор азота или нагревание) реакция протекает справа налево.

В растворе сернистой кислоты всегда имеется двуокись серы, которая придает ему резкий запах.

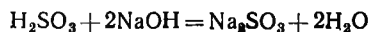
Сернистая кислота обладает всеми свойствами кислот (см. стр. 141). Структурная формула сернистой кислоты:



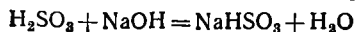
В растворе H₂SO₃ диссоциирует ступенчато:



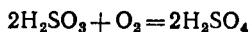
Как двухосновная кислота она образует два ряда солей — сульфиты и гидросульфиты. Сульфиты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью:



Гидросульфиты образуются при недостатке щелочи (по сравнению с количеством, необходимым для полной нейтрализации кислоты):

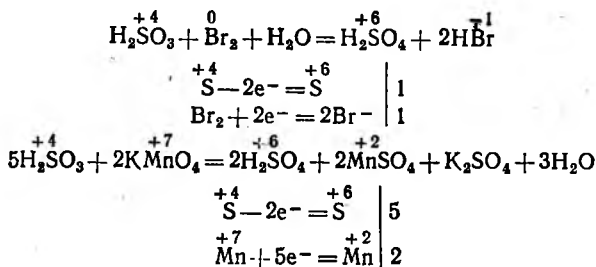


Как и оксид серы (IV), сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями. При этом степень окисления серы возрастает. Так, H_2SO_3 легко окисляется в серную кислоту даже кислородом воздуха:



Поэтому долго хранившиеся растворы сернистой кислоты всегда содержат серную кислоту.

Еще легче протекает окисление сернистой кислоты бромом и перманганатом калия:



Оксид серы (IV) и сернистая кислота обесцвечивают многие красители, образуя с ними бесцветные соединения. Последние могут снова разлагаться при нагревании или на свету, в результате чего окраска восстанавливается. Следовательно, белящее действие SO_2 и H_2SO_3 отлично от белящего действия хлора. Обычно двуокисью серы белят шерсть, шелк и солому (хлорной водой эти материалы разрушаются).

Оксид серы (IV) убивает многие микроорганизмы. Поэтому для уничтожения плесневых грибков им окуривают сырые подвалы, погреба, винные бочки и др. В больших количествах он идет для получения серной кислоты.

Важное применение находит раствор гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (сульфитный щелок), которым обрабатывают волокна древесины и бумажную массу.

Оксид серы (VI). Оксид серы (VI) иначе называют трехокисью серы или серным ангидридом. Это бесцветная жидкость, затвердевающая при температуре ниже 17°C в твердую кристаллическую массу. Он очень сильно поглощает влагу, образуя серную кислоту



поэтому SO_3 хранят в запаянных колбах.

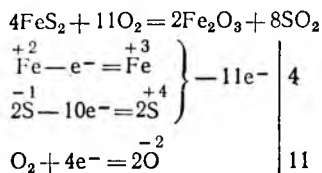
Оксид серы (VI) обладает всеми свойствами кислотных оксидов (см. стр. 139). Получают его окислением SO_2 (см. стр. 218). Он является промежуточным продуктом в производстве серной кислоты.

§ 92. Серная кислота

Наибольшее значение имеет *контактный способ* получения серной кислоты. По этому способу можно получить H_2SO_4 любой концентрации, а также олеум, т. е. раствор SO_3 в H_2SO_4 .

Процесс состоит из трех стадий: 1) получение SO_2 , 2) окисление SO_2 в SO_3 и 3) получение H_2SO_4 .

SO_2 получают путем обжига пирита FeS_2 в специальных печах:

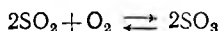


Для ускорения обжига пирит предварительно измельчают, а для более полного выгорания серы вводят значительно больше воздуха (кислорода), чем требуется для реакции. Газ, выходящий из печи обжига, состоит из оксида серы (IV), кислорода, азота, соединений мышьяка (из примесей в колчедане) и паров воды. Он называется *обжиговым газом*.

Обжиговый газ подвергается тщательной очистке, так как содержащиеся в нем даже ничтожные количества соединений мышьяка, а также пыль и влага отравляют катализатор. От соединений мышьяка и пыли газ очищают, пропуская его через специальные электрофилтры и промывную башню, влага поглощается концентрированной серной кислотой в сушильной башне. Очищенный газ, содержащий кислород, нагревается в теплообменнике до 450°C и поступает в контактный аппарат. Внутри контактного аппарата имеются решетчатые полки, заполненные катализатором.

Раньше катализатором служила мелко раздробленная металлическая платина, затем она была заменена соединениями ванадия (оксид ванадия (V) V_2O_5 или сульфат ванадила VOSO_4), которые дешевле платины и медленнее отравляются.

Реакция окисления SO_2 в SO_3 обратима:



Увеличение количества кислорода в обжиговом газе повышает выход оксида серы (VI). При температуре 450°C он обычно достигает 95% и выше.

SO_3 поглощается концентрированной серной кислотой — образуется *олеум*. Разбавив олеум водой, можно получить кислоту необходимой концентрации.

То, что SO_3 поглощают концентрированной H_2SO_4 , а не водой, объясняется тем, что оксид серы (VI) выходит из контактного аппарата мелко распыленный и с парами воды образует туман, состоящий из мелких капелек серной кислоты, который не поглощается водой. При поглощении SO_3 концентрированной серной кислотой туман не образуется.

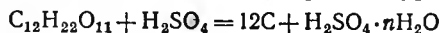
Концентрированную серную кислоту в больших количествах перевозят по железным дорогам в стальных цистернах.

Физические свойства. Серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. Крайне гигроскопична. Поглощает влагу с выделением большого количества теплоты, поэтому нельзя воду приливать к концентрированной кислоте — произойдет разбры-

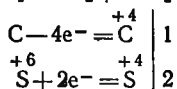
згивание кислоты. Для разбавления надо серную кислоту приливать небольшими количествами к воде.

Безводная серная кислота растворяет до 70% оксида серы (VI). При обычной температуре она не летуча и не имеет запаха. При нагревании отщепляет SO_3 до тех пор, пока не образуется раствор, содержащий 98,3% H_2SO_4 . Безводная H_2SO_4 почти не проводит электрический ток.

Химические свойства. Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества — сахар, бумагу, дерево, волокна и т. д., отнимая от них элементы воды. При этом образуются гидраты серной кислоты. Обугливание сахара можно выразить уравнением



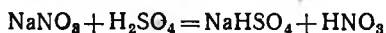
Образовавшийся уголь частично вступает во взаимодействие с кислотой:



Поэтому кислота, которая идет в продажу, имеет бурый цвет от случайно попавших и обуглившихся в ней пыли и органических веществ.

На поглощении (отнятии) воды серной кислотой основана осушка газов.

Как сильная нелетучая кислота H_2SO_4 вытесняет из сухих солей другие кислоты. Например:

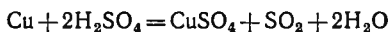


Однако если H_2SO_4 добавляется к растворам солей, то вытеснения кислот не происходит.

Очень важное химическое свойство серной кислоты — отношение ее к металлам. Разбавленная и концентрированная серная кислота реагирует различно (как два разных вещества).

Разбавленная серная кислота растворяет металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода. У свинца на поверхности образуется пленка из PbSO_4 , которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с кислотой. Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, с разбавленной H_2SO_4 не реагируют.

Концентрированная серная кислота при обычной температуре со многими металлами не реагирует. Поэтому безводную серную кислоту можно хранить в железной таре и перевозить в стальных цистернах*. Однако при нагревании концентрированная H_2SO_4 взаимодействует почти со всеми металлами (кроме Pt, Au и некоторых других). При этом она выступает как окислитель, а сама восстанавливается обычно до SO_2 . Водород в этом случае не выделяется, а образуется вода. Уравнение реакции:



* В стальных цистернах перевозят также меланж — смесь концентрированных азотной и серной кислот.

Серная кислота обладает всеми свойствами кислот (стр. 141—142).

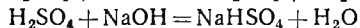
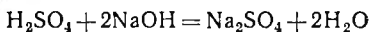
Значение серной кислоты. Серная кислота является важнейшим продуктом основной химической промышленности, занимающейся производством неорганических кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора.

По разнообразию применения серная кислота занимает первое место. Наибольшее количество ее расходуется для получения фосфорных и азотных удобрений. Будучи нелетучей кислотой, серная кислота используется для получения других кислот — соляной, плавиковой, фосфорной, уксусной и т. д. Много ее идет для очистки нефтепродуктов — бензина, керосина и смазочных масел — от вредных примесей. В машиностроении серной кислотой очищают поверхность металла от оксидов перед покрытием никелированием, хромированием и др.). Серная кислота применяется в производстве взрывчатых веществ, искусственного волокна, красителей, пластмасс и многих других. Ее употребляют для заливки аккумуляторов. В сельском хозяйстве она используется для борьбы с сорняками (гербицид).

Можно сказать, что серная кислота применяется почти во всех отраслях производства. «Едва найдется другое, искусственно добываемое, вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота, — писал Д. И. Менделеев в «Основах химии». — Там, где техническая деятельность развита, там потребляется и много серной кислоты».

Этим определяется значение серной кислоты в народном хозяйстве Советского Союза.

Соли серной кислоты. Серная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: средние, называемые сульфатами, и кислые, называемые гидросульфатами. Сульфаты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью (на одну молекулу кислоты приходится две молекулы щелочи), а гидросульфаты — при недостатке щелочи (на одну молекулу кислоты — одна молекула щелочи):



Многие соли серной кислоты имеют большое практическое значение. Укажем важнейшие из них.

Na_2SO_4 — сульфат натрия. Из водных растворов кристаллизуется десятиводный гидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемый *глауберовой солью*. Большие запасы этой соли находятся в заливе Кара-Богаз-Гол Каспийского моря. Глауберова соль применяется в медицине как слабительное. Безводный сульфат натрия применяется в производстве соды и стекла.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат аммония, азотное удобрение.

K_2SO_4 — сульфат калия, калийное удобрение.

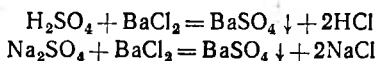
CaSO_4 — сульфат кальция. В природе встречается в виде минерала гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 150°C теряет часть воды и переходит в гидрат состава $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, называемый жженым гипсом или *алебастром*. Алебастр при замешивании с водой в тестообразную массу через некоторое время снова затвердевает, превращаясь в $\text{CaSO}_4 \cdot \times 2\text{H}_2\text{O}$. Гипс нашел широкое применение в строительном деле (штукатурка

турка стен и потолков), в скульптуре, в медицине (гипсовые перевязки при переломах костей).

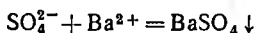
$MgSO_4$ — сульфат магния. Содержится в морской воде, обуславливая ее горький вкус. Кристаллогидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, называемый *горькой солью*, применяется как слабительное.

Купоросы — техническое название кристаллогидратов сульфатов металлов Fe, Cu, Zn, Ni, Co (обезвоженные соли купоросами называть нельзя). Примеры: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос, ядовитое вещество синего цвета; его разбавленным раствором опрыскивают растения и протравливают семена перед посевом; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос, светло-зеленое вещество; применяется для борьбы с вредителями растений, приготовления чернил, минеральных красок и т. д.; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — цинковый купорос, применяется как микроудобрение для повышения урожайности трав, в производстве минеральных красок, в ситцепечатании, медицине.

Качественная реакция на сульфат-ион. Большинство солей серной кислоты растворимо в воде. Соли $CaSO_4$ и $PbSO_4$ мало растворимы в воде, а $BaSO_4$ практически нерастворима как в воде, так и в кислотах. Это свойство позволяет использовать любую растворимую соль бария, например $BaCl_2$, как реагент на серную кислоту и ее соли (точнее, на ион SO_4^{2-}):



или, в ионной форме:



При этом выпадает белый нерастворимый в воде и кислотах осадок сульфата бария.

Глава X

ПОДГРУППА АЗОТА

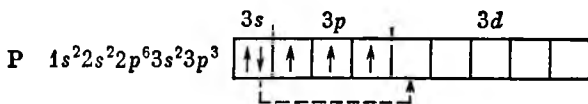
§ 93. Общая характеристика подгруппы азота

Подгруппу азота составляют пять элементов: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут (см. периодическую систему элементов Д. И. Менделеева).

Атомы элементов подгруппы азота на внешнем энергетическом уровне содержат по 5 электронов в состоянии s^2p^3 . Поэтому высшая степень окисления этих элементов равна +5, низшая —3, характерна также и +3. Все они *p*-элементы.

Представим электронное строение атомов азота и фосфора:





У атома азота три неспаренных электрона. Поэтому валентность азота равна трем. Из-за отсутствия d -подуровня на внешнем уровне его электроны разбегаться не могут.

Однако атом может отдать с 2 s -подуровня один электрон другим электроотрицательными атомам, тогда он приобретает заряд (N^+) и будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным. Это осуществляется, например, в азотной кислоте HNO_3 , в которой азот четырехвалентен. Пятивалентным азот быть не может (см. также стр. 75).

У атомов фосфора и последующих элементов подгруппы имеются свободные квантовые ячейки (орбитали) на 3 d -подуровне, а потому, переходя в возбужденное состояние, будут разбегаться 3 s -электроны (показано стрелкой).

Таким образом, в невозбужденном состоянии у всех элементов подгруппы азота валентность равна трем, в возбужденном у всех, кроме азота, равна пяти.

С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения типа RH_3 : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 . Молекулы RH_3 имеют пирамидальную форму (см. стр. 63). В этих соединениях степень окисления элементов -3 , и водород удерживается значительно прочнее, чем в соответствующих соединениях элементов подгруппы кислорода и особенно подгруппы галогенов. Поэтому водородные соединения элементов подгруппы азота в водных растворах не образуют ионов водорода.

С кислородом элементы подгруппы азота образуют оксиды общей формулы R_2O_3 и R_2O_5 , которым соответствуют кислородные кислоты. По отношению к кислороду, сере, фтору, хлору подгруппы азота наряду со степенью окисления $+5$ проявляют и степень окисления $+3$.

Свойства элементов и их соединений закономерно изменяются в подгруппе с ростом порядкового номера: неметаллические свойства убывают, а металлические усиливаются. Этим объясняется уменьшение прочности водородных соединений RH_3 от NH_3 к BiH_3 , а также уменьшение прочности кислородных соединений в обратном порядке (см. также стр. 95).

Очень различны свойства первого и последнего элементов подгруппы. Так, нитрид хлора NCI_3 крайне неустойчив, а хлорид висмута (III) $BiCl_3$ — инертен.

§ 94. Азот и его свойства

Азот — химический элемент V группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак N, порядковый номер 7, неметалл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^3$.

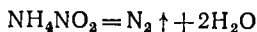
Нахождение в природе. Азот в природе встречается главным образом в свободном состоянии. В воздухе его содержится 78,09% по объему, или 75,6% по массе. Соединения азота в небольших количествах содержатся в почве. Он входит в состав белковых веществ и многих естественных органических соединений. Общее содержание азота в земной коре 0,01%.

Получение. В технике азот получается из жидкого воздуха. Воздух — это смесь газов, главным образом азота и кислорода.

Сухой воздух у поверхности Земли содержит (в объемных процентах) азота 78,09%, кислорода 20,95%, инертных газов 0,93%, двуокиси углерода 0,03%. Случайные примеси: пыль, микроорганизмы, сероводород, двуокись серы и др.

Воздух переводят в жидкое состояние, а затем его испарением отделяют азот от менее летучего кислорода (т. кип. азота $-195,8^{\circ}\text{C}$, кислорода -183°C). Получаемый таким образом азот содержит примеси инертных газов (преимущественно аргона).

Чистый азот можно получить в лабораторных условиях, разлагая при нагревании нитрит аммония:



В больших количествах азот употребляется для получения аммиака. Широко используется для наполнения электроламп (создание инертной среды).

Физические свойства. Азот — газ без цвета, запаха и вкуса, легче воздуха. Растворимость в воде меньше, чем у кислорода (см. стр. 210): при 20°C в 1 л воды растворяется 15,4 мл азота. Поэтому относительное содержание кислорода по отношению к азоту в воздухе, растворенном в воде, будет большим, чем в атмосферном.

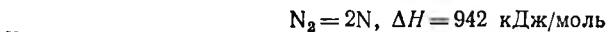
Природный азот состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 14 (99,64%) и 15 (0,36%).

Химические свойства. На внешнем энергетическом уровне атома азота находится 5 электронов. Поэтому азот проявляет степени окисления -3 и $+5$, а также $+4$, $+3$, $+2$, $+1$, -1 и -2 .

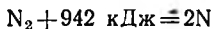
Молекула азота состоит из двух атомов. Химическая связь в ней ковалентная и очень прочная, так как атомы удерживаются одной σ -связью и двумя π -связями (стр. 72):



Этим объясняется малая реакционная способность азота при обычной температуре (сравнить с O_2 и Cl_2). Чтобы ввести азот в химическое соединение, надо разрушить молекулу N_2 на атомы, для чего необходимо затратить большое количество энергии:

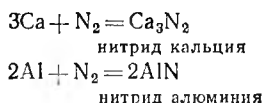


или

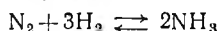


Поэтому азот становится реакционноспособным лишь при повышенных температурах, когда он находится в атомарном состоянии. Атомарный азот присоединяет электроны активнее фосфора и серы.

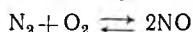
При высокой температуре (в атомарном состоянии) азот соединяется с металлами образуя нитриды *. Например:



С водородом азот соединяется в присутствии катализатора при высоком давлении и температуре:

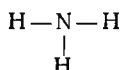


При температуре электрической дуги он соединяется с кислородом:

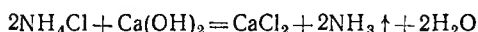


§ 95. Аммиак. Соли аммония

Аммиак и его получение. Азот образует с водородом несколько соединений, из которых важнейшим является аммиак. Структурная формула аммиака:



В лабораторных условиях аммиак получают слабым нагреванием смеси хлорида аммония с гашеной известью:



Образующийся аммиак высушивают негашеной известью CaO , но не хлоридом кальция или концентрированной серной кислотой, с которыми он вступает в химическое взаимодействие.

Основным промышленным способом получения аммиака является синтез его из азота и водорода. Реакция экзотермическая и обратимая:



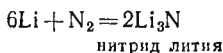
Она протекает только в присутствии катализатора — металлического железа с добавками оксида алюминия и оксида калия.

Исходные продукты получают: азот — из жидкого воздуха, водород — конверсионным способом или из воды.

Теория синтеза аммиака из простых веществ довольно сложна. Здесь только указываются оптимальные условия процесса, основанные на принципе Ле-Шателье (см. § 43).

Поскольку эта реакция экзотермическая, то понижение температуры будет смещать равновесие в сторону образования аммиака. Однако при низких температурах скорости всех реакций крайне малы. Поэтому синтез аммиака приходится вести при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ и в при-

* При обычной температуре азот непосредственно соединяется только с литием:



сутствии катализатора. А так как катализатор ускоряет прямую и обратную реакции одинаково, а повышение температуры смещает равновесие влево, то эти условия невыгодны для промышленного производства. Следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье для противодействия этому влиянию повышенной температуры необходимо использовать высокое давление. Обычно давление применяют такое, которое выдерживает материал аппаратуры, — до 1000 атм.

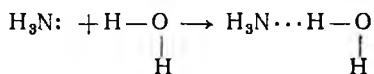
Отрицательно влияют на скорость образования аммиака вредные примеси: сероводород, оксид углерода (II), вода и др. Они понижают активность катализатора. Поэтому азотоводородную смесь подвергают тщательной очистке, особенно от сернистых соединений.

Однако и при этих условиях только часть азотоводородной смеси превращается в аммиак. Для более полного использования исходных веществ образовавшийся аммиак сжижают под воздействием низких температур, а непрореагировавшую часть азотоводородной смеси вновь направляют в реактор. Технологический процесс, при котором непрореагировавшие вещества отделяются от продуктов реакции и снова возвращаются в реакционный аппарат для дальнейшего использования, называется *циркуляционным*. Благодаря такой циркуляции использование азотоводородной смеси удается довести до 95%.

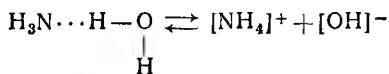
Физические свойства. Аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом, почти в два раза легче воздуха. При увеличении давления или охлаждении он легко сжижается в бесцветную жидкость. Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при 20°C в 1 объеме воды растворяется до 700 объемов NH_3).

Раствор аммиака в воде называется *аммиачной водой* или нашатырным спиртом. При кипячении растворенный аммиак улетучивается из раствора.

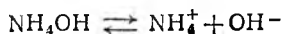
Химические свойства. Большая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между их молекулами:



Однако, помимо гидратов аммиака, частично образуются ионы аммония и гидроксид-ионы:



Гидроксид-ионы обуславливают щелочную реакцию раствора. При взаимодействии их с ионами NH_4^+ снова образуются молекулы NH_3 и H_2O , соединенные водородной связью, т. е. равновесие смещено влево и большая часть аммиака содержится в растворе в виде молекул NH_3 . Тем не менее принято водный раствор аммиака обозначать формулой NH_4OH и называть гидроксидом аммония, а щелочную реакцию раствора аммиака объяснять как результат диссоциации молекул NH_4OH :

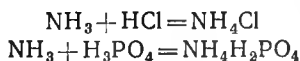


Поскольку в растворе аммиака в воде концентрация гидроксид-ионов невелика, гидроксид аммония относится к слабым основаниям.

Итак, в реакции взаимодействия аммиака с водой к молекуле аммиака присоединяется протон из воды, в результате образуется катион аммония NH_4^+ . Химическая связь в катионе аммония — ковалентная, возникшая по донорно-акцепторному механизму (стр. 62).

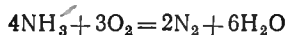
В различных соединениях катион аммония аналогичен катиону одновалентного металла. Например, NH_4^+ с анионами кислот образует соли: NH_4Cl — хлорид аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат аммония и т. д.

Важным химическим свойством аммиака является его взаимодействие с кислотами с образованием солей аммония. Как и в предыдущем примере, в этом случае к молекуле аммиака присоединяется ион водорода кислоты, образуя ион аммония, входящий в состав соли:

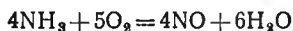


Из приведенных примеров следует, что для аммиака характерны реакции присоединения.

Аммиак сгорает в кислороде и в воздухе (предварительно подогретом) с образованием азота и воды

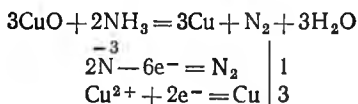


В присутствии катализатора (например, платины, оксида хрома (III)) реакция протекает с образованием оксида азота (II) и воды



Эта реакция называется каталитическим окислением аммиака.

Аммиак — сильный восстановитель. При нагревании он восстанавливает оксид меди (II), а сам окисляется до свободного азота:

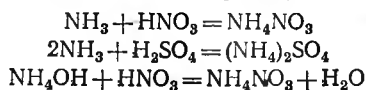


В этой реакции NH_3 — восстановитель, CuO — окислитель.

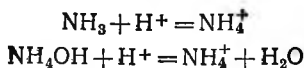
Применение. Физические и химические свойства аммиака обусловили его широкое применение. Большие количества аммиака расходуются для получения азотной кислоты, азотсодержащих солей, мочевины, соды по аммиачному методу. На легком сжижении и последующем испарении с поглощением теплоты основано его применение в холодильном деле. Жидкий аммиак и его водные растворы применяют как жидкие удобрения.

Соли аммония. Соли аммония состоят из катиона аммония и аниона кислоты. По строению они аналогичны соответствующим солям одновалентных металлов.

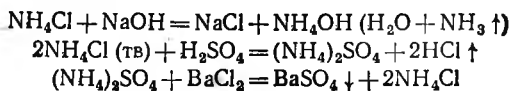
Соли аммония получают при взаимодействии аммиака или его водных растворов с кислотами. Например:



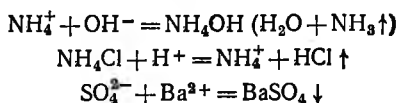
или, в ионной форме:



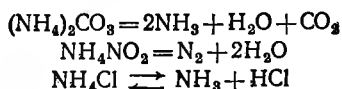
Они проявляют общие свойства солей, т. е. взаимодействуют со щелочами, кислотами и другими солями:



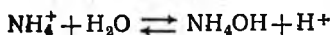
или, в ионной форме:



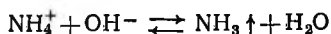
Все аммонийные соли при нагревании разлагаются или возгоняются, например:



Аммонийные соли хорошо растворимы в воде. В водных растворах они подвергаются гидролизу. Поэтому растворы солей аммония и сильных кислот имеют кислую реакцию:



Качественная реакция на ион аммония. Очень важным свойством солей аммония является их взаимодействие со щелочами. Этой реакцией обнаруживают соли аммония (ион аммония) по запаху выделяющегося аммиака или по появлению синего окрашивания влажной красной лакмусовой бумажки:



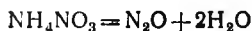
Реакцию проводят так: в пробирку с испытуемой солью или раствором вводят раствор щелочи и смесь осторожно нагревают. В присутствии иона аммония выделяется аммиак.

§ 96. Оксиды азота

Азот образует 6 кислородных соединений: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 (о названиях оксидов см. стр. 137). Как уже отмечалось, при непосредственном соединении азота с кислородом образуется только оксид азота (II) NO . Остальные оксиды получают косвенным пу-

тем. N_2O и NO — несолеобразующие оксиды, остальные — солеобразующие.

Оксид азота (I) N_2O , или закись азота, получается термическим разложением нитрата аммония:



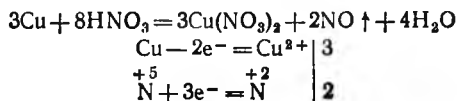
Это бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом. Возбуждающе действует на нервную систему, поэтому раньше его называли веселящим газом. Используется в медицине для общей анестезии.

Оксид азота (II) NO , или окись азота, — бесцветный газ, плохо растворимый в воде (его можно собирать в цилиндре над водой).

Оксид азота (II) обладает замечательным свойством: непосредственно соединяется с кислородом воздуха, образуя бурый газ — оксид азота (IV):



В лабораторных условиях оксид азота (II) получают при взаимодействии разбавленной азотной кислоты и меди:



Оксид азота (II) получают также окислением аммиака кислородом воздуха в присутствии катализатора платины (см. стр. 226).

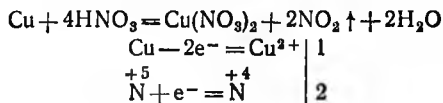
Оксид азота (III) N_2O_3 — сине-зеленая жидкость, которая при $-2^\circ C$ разлагается на NO и NO_2 , а при охлаждении из них вновь образуется N_2O_3 :



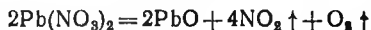
N_2O_3 является ангидридом азотистой кислоты.

Оксид азота (IV) NO_2 , или двуокись азота, — газ бурого цвета, сильный окислитель.

В лабораторных условиях NO_2 получают при взаимодействии концентрированной азотной кислоты и меди:

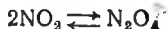


или при прокаливании кристаллического нитрата свинца:



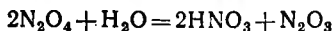
Как отмечалось выше, оксид азота (IV) также образуется из оксида азота (II) при соединении его с кислородом.

Оксид азота (IV) подвергается полимеризации (точнее, димеризации, стр. 326), образуя бесцветную жидкость — димер оксида азота (IV):

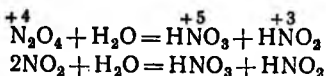


Реакция обратимая. При $-11^\circ C$ равновесие практически полностью смещено вправо (полимеризация NO_2), при $140^\circ C$ — влево (тер-

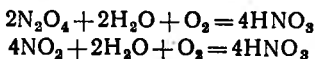
мическая диссоциация N_2O_4). Промежуточным температурам соответствует состояние равновесия между молекулами NO_2 и N_2O_4 . Если жидкий N_2O_4 вылить в ледяную воду, то реакция протекает по уравнению



N_2O_3 сообщает раствору интенсивный сине-зеленый цвет. Если же взять воду комнатной температуры, то N_2O_4 реагирует с ней аналогично оксиду азота (IV)

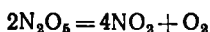


В избытке кислорода образуется только азотная кислота:



Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы называется полимеризацией. Наглядным примером полимеризации является образование более крупной молекулы N_2O_4 из двух молекул NO_2 . Процесс полимеризации играет очень большую роль в органической химии (см. стр. 326—329).

Оксид азота (V) N_2O_5 — бесцветное кристаллическое вещество, распадающееся уже при комнатной температуре с выделением кислорода:

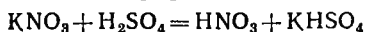


Поэтому N_2O_5 — сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. N_2O_5 — ангидрид азотной кислоты.

Из всех оксидов азота наибольшее значение имеют оксиды азота (II) и азота (IV) как промежуточные продукты в производстве азотной кислоты.

§ 97. Азотная кислота

Получение. В лабораторных условиях азотную кислоту получают из ее солей действием концентрированной серной кислоты:

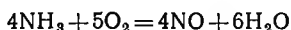


Реакция протекает при слабом нагревании (сильное нагревание разлагает HNO_3).

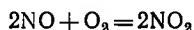
В промышленности азотная кислота получается каталитическим окислением аммиака, который в свою очередь образуется путем соединения водорода и азота воздуха. Открытие промышленного способа окисления аммиака в азотную кислоту принадлежит инженеру-химику И. И. Андрееву — основателю азотной промышленности в России. Андреев предложил применять при окислении аммиака кислородом воздуха катализатор — платиновую сетку — и реализовал этот способ сначала на опытной установке в Макеевке (1916 г.), а затем на заводе в Донецке (1917 г.).

Весь процесс получения азотной кислоты можно разбить на три этапа:

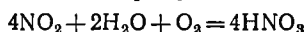
1) окисление аммиака на платиновом катализаторе до NO:



2) окисление кислородом воздуха NO до NO₂:



3) поглощение NO₂ водой в присутствии избытка кислорода:



Исходные продукты — аммиак и воздух — тщательно очищаются от вредных примесей, отравляющих катализатор (сероводород, пыль, ма-сла и т. п.).

Образующаяся кислота является разбавленной (40—60%-ной). Концентрированную азотную кислоту (96—98%-ную) получают перегонкой разбавленной кислоты в смеси с концентрированной серной кислотой.

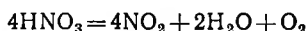
Разбавленную азотную кислоту хранят и перевозят в таре из хро-мистой стали, концентрированную — в алюминиевой таре. Небольшие количества хранят в стеклянных бутылках.

Физические свойства. Азотная кислота — бесцветная жидкость (с едким запахом. Очень гигроскопична. Смешивается с водой в любых отношениях. Кипит при 86°C.

Химические свойства. Разбавленная азотная кислота проявляет все свойства кислот (см. стр. 141). Она относится к сильным кислотам. В водных растворах диссоциирует:

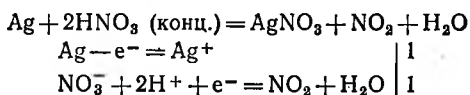


На свету частично разлагается:



Важнейшее химическое свойство азотной кислоты состоит в том, что она является сильным окислителем и поэтому взаимодействует почти со всеми металлами. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется, он окисляется, образуя воду. Кислота же, в зависимости от концентрации и активности металла, может восстанавливаться до NO₂, NO, N₂O, N₂ или NH₃.

Концентрированная азотная кислота при взаимодействии с металлами обычно восстанавливается до NO₂ *. Например:



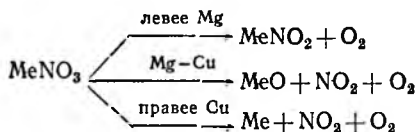
Разбавленная азотная кислота средней концентрации (1 : 2) в реакциях с малоактивными металлами восстанавливается до NO,

* В этом параграфе подбор коэффициентов произведен методом полуреакций (см. § 70).

ми: NaNO_3 — натриевая селитра, KNO_3 — калийная селитра, NH_4NO_3 — аммиачная селитра, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — кальциевая селитра.

Селитры используются главным образом как минеральные азотные удобрения. Кроме того, KNO_3 применяется для приготовления черного пороха (смесь 75% KNO_3 , 15% С и 10% S). Из NH_4NO_3 , порошка алюминия и угля изготавливается взрывчатое вещество — аммонал.

Соли азотной кислоты при нагревании разлагаются, причем продукты разложения могут быть разными, в зависимости от положения металла соли в электрохимическом ряду напряжений:



т. е. соли металлов, стоящих в ряду напряжений левее Mg, при разложении образуют нитриты и кислород, от Mg до Cu — оксид металла, NO_2 и кислород, после Cu — свободный металл, NO_2 и кислород.

Разложение при нагревании — важное свойство солей азотной кислоты. Все соли азотной кислоты растворимы в воде.

Азотные удобрения. Азотсодержащие вещества, вносимые в почву для повышения урожайности, называются азотными удобрениями. Они делятся на три группы:

- 1) минеральные удобрения (селитры, соли аммония, жидкий аммиак, аммиачная вода, синтетическая мочеви́на и др.);
- 2) органические удобрения (навоз, компост, птичий помет и др.);
- 3) зеленые удобрения (люпин, сераделла и др.).

Органические азотные удобрения, помимо азота, содержат и другие элементы, необходимые для питания растений.

§ 98. Фосфор и его свойства

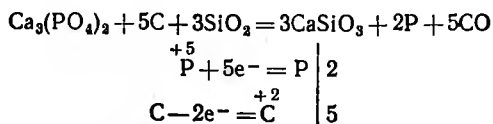
Фосфор — химический элемент V группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак P, порядковый номер 15, неметалл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Входит в подгруппу азота.

Нахождение в природе. В природе фосфор встречается только в виде соединений, важнейшее из них фосфат кальция — минерал апатит. Известно много разновидностей апатита, из которых наиболее распространен фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Разновидности апатита слагают осадочные горные породы — фосфориты. Фосфор входит также в состав белковых веществ в виде различных соединений. Содержание фосфора в тканях мозга составляет 0,38%, в мышцах — 0,27%.

Самые богатые в мире залежи апатитов находятся близ г. Кировска на Кольском полуострове. Фосфориты широко распространены во многих областях РСФСР (в Московской, Брянской, Калужской областях, на Урале, в Поволжье), в Казахстане, Эстонии, Белоруссии, Сибири и других местах. Большие месторождения фосфоритов имеются в Северной Африке (АРЕ, Алжир, Тунис, Марокко), Сирии и США.

Общее содержание фосфора в земной коре составляет 0,08%. Фосфор необходим для жизни растений. Поэтому почва всегда должна содержать достаточное количество соединений фосфора.

Получение. Фосфор получают из апатитов или фосфоритов. Последние смешивают с углем (коксом) и песком и прокаливают в электрической печи:



При этой реакции пары фосфора сгущают и улавливают в приемнике с водой.

Физические свойства. Известно несколько аллотропных видоизменений фосфора: белый, красный, черный и др. Образование их объясняется различным расположением атомов относительно друг друга в кристаллических решетках.

Белый фосфор — бесцветное и очень ядовитое вещество. Получается конденсацией паров фосфора. Не растворяется в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде. При длительном слабом нагревании белый фосфор переходит в красный.

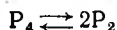
Красный фосфор — порошок красно-бурого цвета, не ядовит. Нерастворим в воде и сероуглероде. Установлено, что красный фосфор представляет собой смесь нескольких аллотропных видоизменений, которые отличаются друг от друга цветом (от алого до фиолетового) и некоторыми другими свойствами. Свойства красного фосфора во многом зависят от условий его получения.

Черный фосфор по внешнему виду похож на графит, жирен на ощупь, обладает полупроводниковыми свойствами. Получается длительным нагреванием белого фосфора при очень большом давлении (200°C и 12 000 атм).

Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа — $^{31}_{15}\text{P}$. Широкое применение нашел искусственный радиоактивный изотоп $^{32}_{15}\text{P}$ (период полураспада 14,3 суток).

Химические свойства. Атом фосфора на внешнем энергетическом уровне содержит 5 электронов. Поэтому для фосфора характерны степени окисления —3 и +5. Он проявляет также степень окисления +3.

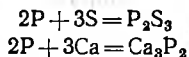
В жидком состоянии и в парах при температуре ниже 800°C молекула фосфора состоит из четырех атомов, при нагревании выше 800°C она распадается



В химическом отношении белый фосфор сильно отличается от красного. Так, белый фосфор легко окисляется и самовоспламеняется на воздухе, поэтому его хранят под водой. Красный фосфор не воспламеняется на воздухе, но воспламеняется при нагревании свыше 240°C. При окислении белый фосфор светится в темноте.

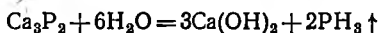
Фосфор непосредственно соединяется со многими простыми веществами — кислородом, галогенами, серой и некоторыми металлами.

Например:

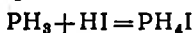


Реакции с белым фосфором идут легче, чем с красным.

Соединения фосфора с металлами называются *фосфидами*, они легко разлагаются водой с образованием фосфористого водорода, или фосфина PH_3 — очень ядовитого газа с чесночным запахом:



По аналогии с NH_3 фосфин способен к реакциям присоединения:



Применение. Красный фосфор применяется для производства спичек. Из красного фосфора, сульфида сурьмы (III), железного сурика (природного оксида железа (III) с примесью кварца) и клея готовится смесь, которую наносят на боковые поверхности спичечной коробки. Головка спичек состоит главным образом из бертолевой соли, молотого стекла, серы и клея. При трении головки о намазку спичечной коробки красный фосфор воспламеняется, поджигает состав головки, а от него загорается дерево.

Белый фосфор широкого применения не имеет. Обычно его используют в фармацевтических препаратах, а также для образования дымовых завес. Черный фосфор применяется очень редко.

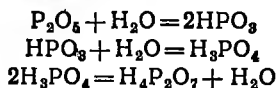
§ 99. Оксиды и кислоты фосфора

Оксиды. Фосфор образует несколько оксидов. Важнейшими из них являются P_2O_3 и P_2O_5 .

Оксид фосфора (III) P_2O_3 , или фосфористый ангидрид,— воскообразная кристаллическая масса, плавящаяся при $22,5^\circ C$. Получается сгоранием фосфора при недостатке кислорода. Сильный восстановитель. Очень ядовит.

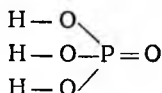
Оксид фосфора (V) P_2O_5 , или фосфорный ангидрид,— белый гигроскопичный порошок. Получается при горении фосфора в избытке воздуха или кислорода. Он очень энергично соединяется с водой, а также отнимает воду от других соединений. Применяется как осушитель газов и жидкостей.

Фосфорная кислота и ее соли. P_2O_5 , взаимодействуя с водой, образует метафосфорную кислоту HPO_3 ; последняя при кипячении с избытком воды образует ортофосфорную кислоту H_3PO_4 ; при нагревании H_3PO_4 образуется дифосфорная, или пирофосфорная, кислота $H_4P_2O_7$:



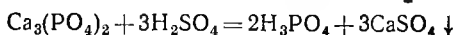
Наибольшее практическое значение имеет ортофосфорная, или просто фосфорная, кислота, так как ее соли — ортофосфаты, или просто фосфаты, используются в качестве удобрения.

Фосфорная кислота — белое твердое вещество. Структурная формула



С водой смешивается в любых соотношениях. В отличие от азотной кислоты не является окислителем. В промышленности фосфорная кислота получается двумя способами: *экстракционным* и *термическим*.

По первому способу измельченный фосфат кальция взаимодействует с серной кислотой:



CaSO_4 выпадает в виде осадка, а кислота остается в растворе. Вместе с кислотой в раствор переходят многие примеси — сульфаты железа, алюминия и др. Такая кислота идет на производство удобрений.

По второму способу сначала получают фосфор (восстановлением природного фосфата в электропечи). Затем фосфор окисляется до P_2O_5 , а последний соединяется с водой. Получается чистая кислота (концентрация до 80%).

В водном растворе фосфорная кислота подвергается ступенчатой диссоциации (см. § 59). Будучи трехосновной кислотой, она образует три ряда солей — первичные, вторичные и третичные фосфаты. Названия солей см. стр. 147 и 148.

Все фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде. Из кальциевых солей фосфорной кислоты растворяется в воде лишь дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Гидрофосфат кальция CaHPO_4 и фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворимы в органических кислотах (органические кислоты содержатся в подзолистых и торфяных почвах).

§ 100. Минеральные удобрения

Фосфорные удобрения. Фосфорные удобрения — вещества, содержащие фосфор в связанном виде, относятся к важнейшим минеральным удобрениям. Фосфор необходим для нормального развития растений.

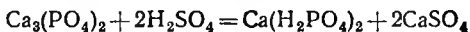
Фосфорные удобрения составляют половину всех производимых минеральных удобрений.

Наиболее распространенными фосфорными удобрениями являются следующие.

Фосфоритная мука, получаемая при тонком размоле фосфоритов. Так как она содержит малорастворимую соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, то усваиваться растениями может только на кислых почвах — подзолистых и торфяных. Усвоению благоприятствует тонкость помола, а также внесение ее в почву совместно с кислыми удобрениями, например с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или навозом.

Простой суперфосфат, получаемый обработкой апатитов и фосфоритов серной кислотой. Цель обработки — получить растворимую соль,

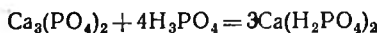
хорошо усвояемому растениями в любой почве:



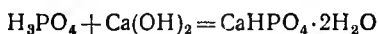
Смесь полученных солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 называется простым суперфосфатом. Его производят в очень больших количествах как в гранулированном виде, так и в виде порошка.

Гранулированное удобрение имеет ряд преимуществ по сравнению с порошковым: его легче хранить (не слеживается), удобнее вносить в почву с помощью туковых сеялок, но главное — на большинстве почв оно дает более высокий прирост урожая.

Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. По сравнению с простым суперфосфатом не содержит балласта — CaSO_4 . Получение двойного суперфосфата состоит из двух стадий. Сначала получают фосфорную кислоту (см. уравнение на стр. 235). Затем водным раствором фосфорной кислоты обрабатывают апатит или фосфорит. Количество исходных продуктов берется согласно уравнению



Преципитат — концентрированное фосфорное удобрение состава $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мало растворим в воде, но хорошо растворим в органических кислотах. Получается при нейтрализации фосфорной кислоты гашеной известью:



Костная мука, получаемая при переработке костей домашних животных, содержит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Аммофос — удобрение, содержащее фосфор и азот. Получается при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Обычно содержит соли $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Таким образом, фосфорными удобрениями являются кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты.

Туковая промышленность. Туковой называется промышленность, производящая минеральные удобрения (азотные, фосфорные, калийные и др.). В Советском Союзе создана мощная туковая промышленность. Производство минеральных удобрений непрерывно возрастает. Минеральные удобрения называют также промышленными, поскольку они производятся на химических заводах.

Минеральные удобрения подразделяют на простые и комплексные (сложные и смешанные).

Простые удобрения содержат один питательный элемент. Например, натриевая селитра содержит азот, а хлорид калия — калий и т. д.

Сложные удобрения в однородных частицах содержат два и более питательных элемента. Например, калийная селитра содержит калий и азот, нитрофоска — азот, фосфор и калий и т. д.

Смешанные удобрения представляют собой механические смеси разных видов удобрений — простых, сложных или тех или других. Они часто называются *тукомясями*.

Разработка рациональных методов производства удобрений обеспечит их удешевление и улучшение физико-химических свойств.

Большой эффект дает обработка фосфатов азотной кислотой (а не серной). Известно, что простой суперфосфат, которого ежегодно производят несколько миллионов тонн, содержит до половины балласта (CaSO_4). Замена серной кислоты на азотную, впервые предложенная акад. Д. Н. Прянишниковым, дает возможность получать удобрение без балласта. В этом случае вместо CaSO_4 (см. уравнение на стр. 236) образуется кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Такое смешанное удобрение более ценно, ибо содержит два элемента, необходимых для роста растений. К тому же такая замена имеет и другие важные преимущества: возрастает концентрация питательных веществ, следовательно, транспорт избавляется от излишних перевозок балласта, сокращаются затраты труда по внесению удобрений в почву и т. д.

В последние годы получает распространение гидротермическая переработка фосфатов. Она заключается в том, что апатит или фосфорит в смеси с песком обрабатывают в печи водяным паром при температуре около 1500°C . Получающийся фосфат не содержит фтора, поэтому он может использоваться и в качестве фосфатной подкормки животных (фтор вреден для животных) *.

Большое внимание уделяется производству смешанных удобрений, содержащих микроэлементы.

Микроэлементы, или *микроудобрения*, применяются в незначительных количествах — от десятков граммов до нескольких килограммов на гектар, этим и объясняется их название. Они благоприятствуют росту и развитию растений, улучшению качества растительных продуктов.

Важнейшие микроэлементы — бор, марганец, медь, молибден, цинк, кобальт, иод.

Ядохимикаты. Вещества, применяемые для химической борьбы с вредителями, сорняками и болезнями растений, называются *ядохимикатами* или *пестицидами*. В зависимости от назначения они подразделяются на следующие основные группы.

Инсектициды — ядохимикаты, применяемые для борьбы с насекомыми. Из неорганических инсектицидов широко применяются соединения меди, мышьяка, серы, бора, из органических — карбофос, хлорофос, гексахлоран, анабазин, пиретрум.

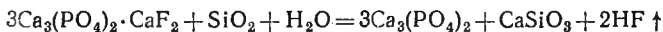
Зооциды — ядохимикаты, применяемые для борьбы с грызунами: сусликами, крысами, мышами и др. К ним относятся фосфид цинка Zn_3P_2 , сероуглерод CS_2 , сульфат таллия Tl_2SO_4 , сложное органическое вещество «крысид» и др.

Фунгициды применяются для борьбы с грибковыми заболеваниями растений и болезнетворными микроорганизмами. К ним относятся медный купорос, сулема, формалин и др.

Гербициды — ядохимикаты, применяемые для уничтожения сорняков. Большое значение имеют гербициды избирательного действия, которые уничтожают сорняки и практически не оказывают заметного действия на сельскохозяйственные культуры. Примером могут служить органические вещества — далапон (дихлорпропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$), симазин $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Cl}$ и др. Симазин, например, уничтожает сорняки и не повреждает посевы кукурузы.

В последнее время предложено очень много различных эффективных ядохимикатов из числа органических соединений.

* Химический процесс гидротермической переработки фторапатита можно выразить уравнением



Как видно из уравнения реакции, фтор удаляется, а фосфат и силикат кальция образуют расплав, из которого готовят гранулы удобрения.

Почти все ядохимикаты ядовиты для человека и теплокровных животных. Поэтому при работе с ними следует строго соблюдать установленные меры предосторожности.

Глава XI

ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

§ 101. Общая характеристика подгруппы углерода

Подгруппу углерода составляют элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец (см. периодическую систему элементов Д. И. Менделеева). Атомы этих элементов на внешнем уровне содержат по 4 электрона в состоянии s^2p^2 , чем объясняется сходство их химических свойств.

Схема перехода атома углерода в возбужденное состояние представлена в § 28 на стр. 68. Подобные схемы можно изобразить и для остальных элементов подгруппы. Из них следует, что в обычном состоянии эти элементы двухвалентны, так как их атомы имеют на внешнем уровне два неспаренных электрона. В возбужденном состоянии они четырехвалентны: на внешнем уровне атомы имеют четыре неспаренных электрона. В соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +4 и -4, так как их атомы могут отдавать и принимать по четыре электрона. Они проявляют также степень окисления, равную +2, причем последняя с увеличением заряда ядра становится более характерной.

Элементы этой подгруппы образуют оксиды типа RO_2 и RO , а водородные соединения — типа RH_4 . Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидроксиды остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у германия, а основные — у свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений RH_4 : CH_4 — прочное вещество, а PbH_4 — в свободном виде не выделено.

В подгруппе с ростом порядкового номера увеличивается атомный радиус, неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются: углерод и кремний — неметаллы; германий, олово и свинец — металлы.

§ 102. Углерод и его свойства

Углерод — химический элемент IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак C, порядковый номер 6, неметалл, электронная формула $1s^22s^22p^2$.

Нахождение в природе. В природе углерод встречается в свободном состоянии в виде алмаза и графита, в соединениях — в виде каменного и бурого углей и нефти. В воздухе содержится в двуокиси углерода. Входит в состав природных карбонатов: известняка, мрамора, мела $CaCO_3$, магнезита $MgCO_3$, доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Является сос-

тавной частью органических веществ. Содержание углерода в земной коре 0,10%.

Физические свойства. Углерод как простое вещество известен в виде трех аллотропных видоизменений — алмаза, графита и карбина.

Алмаз — прозрачное кристаллическое вещество с очень сильной лучепреломляемостью. Является самым твердым из всех природных веществ. Поэтому его используют для резки стекла и для бурения горных пород. Алмаз плохо проводит теплоту и не проводит электричество.

В СССР открыты крупные месторождения алмазов в Якутии. С 1955 г. налажено производство искусственных алмазов из графита.

Графит — темно-серое кристаллическое вещество, жирное на ощупь. Хорошо проводит электричество, но хуже, чем металлы. Его

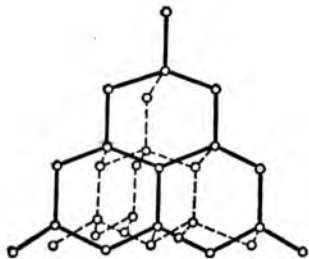


Рис. 30. Схема расположения атомов углерода в алмазе

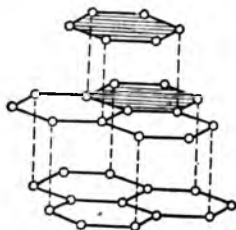


Рис. 31. Схема расположения атомов углерода в графите

применяют для производства карандашей, тиглей и электродов (для технического электролиза). Графитовые электроды часто заменяют дорогостоящие платиновые электроды.

Графит встречается в виде крупных залежей в Сибири, на Алтае и в других местах. Налажено производство графита искусственным путем из кокса и антрацита.

Резкое различие физических свойств алмаза и графита обусловлено их внутренним строением (различием кристаллических решеток), что иллюстрируется рис. 30 и 31.

Алмаз представляет собой как бы одну огромную молекулу, в которой каждый атом углерода окружен четырьмя другими. Атомы расположены на одинаковых расстояниях друг от друга и очень прочно связаны между собой ковалентными связями по всем направлениям пространства. Этим объясняется большая твердость алмаза.

У графита атомы углерода расположены параллельными слоями. Расстояние между соседними слоями гораздо больше, чем между соседними атомами в слое. Это обуславливает малую прочность связи между слоями, а потому графит легко расщепляется на тонкие чешуйки, которые сами по себе очень прочные.

Карбин — черный порошок с включениями более крупных кристаллов со стеклянным блеском. Синтезирован в 60-х годах советскими учеными В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и

Ю. П. Кудрявцевым. Карбин построен из цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися одинарными и тройными связями:



По твердости карбин превосходит графит, но значительно уступает алмазу. В химическом отношении очень инертен.

Широко применяются в технике такие формы углерода, как кокс, древесный уголь и сажа.

Кокс получается при нагревании каменного угля без доступа воздуха. Применяется при выплавке чугуна в доменных печах.

Древесный уголь получается при обугливании древесины (нагревании без доступа или при незначительном доступе воздуха). Применяется в качестве топлива в доменных печах, вагранках, в кузнечных горнах, для получения черного пороха, поглощения газов, а также в быту.

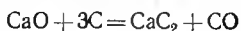
Сажа получается из углеводородов (природного газа, ацетилена, скипидара и др.) путем сжигания их при ограниченном доступе воздуха (или путем термического разложения в отсутствие воздуха). Применяется как наполнитель в производстве резины, а также для изготовления черных красок и сапожной ваксы.

Углерод (в виде любого аллотропного видоизменения) не имеет запаха и вкуса. Очень трудно плавится. Не растворяется во всех обычных растворителях, растворяется лишь в некоторых расплавленных металлах, например в железе, однако при охлаждении такого раствора вновь кристаллизуется в виде графита.

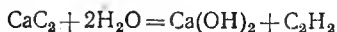
Природный углерод как элемент состоит из двух изотопов: $^{12}_6\text{C}$ (98,892%) и $^{13}_6\text{C}$ (1,108%). Кроме того, в атмосфере обнаружены незначительные примеси радиоактивного изотопа $^{14}_6\text{C}$. Последний получают искусственным путем и широко применяют в научных исследованиях.

Химические свойства. Атом углерода на внешнем энергетическом уровне имеет 4 электрона. Для завершения уровня он может как присоединять, так и отдавать 4 электрона. Поэтому степень окисления углерода равна -4 (в соединениях с металлами) и $+4$ (в соединениях с кислородом и другими активными неметаллами); она также может быть равной $+2$. Углерод образует главным образом соединения с ковалентной связью.

Соединения углерода с металлами называются *карбидами*. С железом, например, углерод образует карбид железа Fe_3C . Большое практическое значение имеет карбид кальция CaC_2 , который получается нагреванием извести CaO и кокса в электропечах:

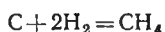


При обработке карбида кальция водой получается ацетилен

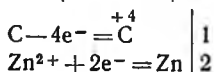
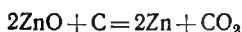


С водородом углерод в присутствии никелевого катализатора и при нагревании образует метан — основную составную часть природных

горючих газов:



При высоких температурах углерод — сильный восстановитель. Он восстанавливает железо, медь, цинк, свинец и другие металлы из их оксидов, что широко используется при получении этих металлов. Например,



Очень важным свойством углерода является способность его атомов образовывать прочные связи между собой (углеродные цепи). Кроме того, для органических соединений характерно явление *изомерии*. Этими факторами обусловлено многообразие органических соединений (см. ч. III).

Уголь как адсорбент. Уголь (особенно древесный) обладает большой адсорбционной способностью.

Адсорбцией называется свойство угля и других твердых веществ удерживать на своей поверхности пары, газы и растворенные вещества. Вещества, на поверхности которых происходит адсорбция, называются *адсорбентами*.

Если, например, прокипятить водный раствор лакмуса с мелко растертым углем, а затем смесь профильтровать, то в фильтрате будет бесцветная жидкость — вода. В этом случае весь растворенный краситель адсорбируется углем.

В технике в качестве адсорбентов применяются и другие вещества, например синтетические смолы, алюмосиликаты и др.

Адсорбция растворенных веществ углем открыта в конце XVIII в. русским ученым Т. Е. Ловицем.

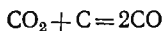
Явления адсорбции подробно изучались акад. Н. Д. Зелинским и его учениками. Было найдено, что адсорбция угля обуславливается его пористостью. Чем больше пор, тем больше поверхность угля и тем больше адсорбционная способность. Обычно поры древесного угля частично заполнены различными веществами, что снижает его адсорбционную способность. Для усиления адсорбции уголь подвергают специальной обработке — нагревают в струе водяного пара, чтобы освободить его поры от загрязняющих веществ. Обработанный таким образом уголь называется *активированным*.

Активированный уголь широко применяется для очистки сахарного сиропа от примесей, придающих ему желтый цвет, для очистки спирта от сивушных масел, для очистки растительных масел и жиров. В медицине таблетки из угля используются при желудочных заболеваниях, при отравлениях для удаления вредных веществ из организма. Активированный уголь применяется в противогазах для поглощения отравляющих веществ. Фильтрующий противогаз, созданный Н. Д. Зелинским, применялся в мировой войне 1914 — 1918 гг., что позволило спасти жизнь многим десяткам тысяч людей.

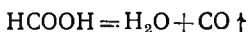
§ 103. Оксиды углерода

Известны два оксида углерода: CO и CO_2 .

Оксид углерода (II) CO (другие названия: окись углерода, монооксид углерода, угарный газ) образуется в процессе сгорания угля при недостатке кислорода. В промышленности его получают пропусканием двуокиси углерода над раскаленным углем при высокой температуре

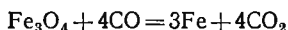


В лабораторных условиях оксид углерода получают действием концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту при нагревании (серная кислота отнимает воду):



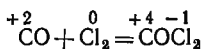
Окись углерода — бесцветный газ, без запаха, чрезвычайно ядовитый. Допустимое содержание CO в производственных помещениях составляет 0,03 мг в 1 л воздуха. В количествах, опасных для жизни, она содержится в выхлопных газах автомобилей. Поэтому гаражи должны хорошо проветриваться, особенно при пуске двигателей.

При высоких температурах окись углерода — сильный восстановитель. Она восстанавливает многие металлы из их оксидов. Например,

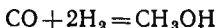


Указанное свойство окиси углерода используется при выплавке металлов из руд.

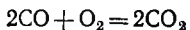
Углерод в окиси углерода находится в двухвалентном состоянии. Это обуславливает способность окиси углерода к реакциям присоединения, в результате чего углерод переходит в четырехвалентное состояние, т. е. в этих реакциях происходит изменение степени окисления углерода от +2 до +4. Так, при солнечном освещении окись углерода легко присоединяет хлор, образуя фосген — сильно ядовитый газ, применявшийся в первой мировой войне как отравляющее вещество:



В присутствии цинк-хромовых катализаторов при температуре 400°C и давлении 300 атм CO соединяется с водородом с образованием метилового спирта:



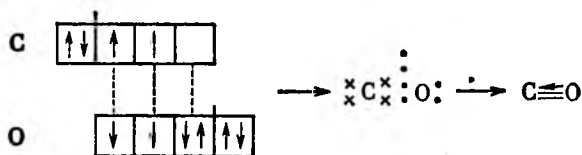
Окись углерода горит синим пламенем с выделением большого количества теплоты



Поэтому она вместе с другими газами входит в состав некоторых видов газообразного топлива — генераторного и водяного газов.

Химическая связь в молекуле CO очень прочна (1071 кДж/моль), а все физические свойства близки к свойствам азота. Это объясняется образованием тройной связи в

молекуле CO:



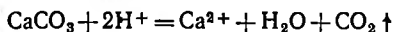
Из этой схемы видно, что за счет двух неспаренных электронов атомов углерода и кислорода возникают две ковалентные связи. Третья связь возникает по донорно-акцепторному механизму (§ 26, стр. 62): за счет неподеленной электронной пары атома кислорода (донора) и свободной орбитали (ячейки) атома углерода (акцептора) (на схеме электроны углерода изображены крестиками)

Оксид углерода (IV) CO_2 (другие названия: двуокись углерода, диоксид углерода, угольный ангидрид, углекислый газ) образуется в природе при горении и гниении. Содержится в воздухе (0,03% по объему), а также во многих минеральных источниках (нарзан, боржоми и др.). Выделяется при дыхании животных и растений.

В лабораторных условиях CO_2 получается действием соляной кислоты на мрамор:



или в ионной форме:



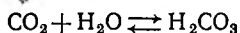
В промышленности двуокись углерода получается при обжиге известняка:



Двуокись углерода — бесцветное газообразное вещество. Она в 1,5 раза тяжелее воздуха, поэтому ее можно переливать из одного сосуда в другой. Не поддерживает горения и дыхания. Зажженная лучинка в ней гаснет, а человек и животные при большой концентрации CO_2 задыхаются.

CO_2 сжижается при комнатной температуре под давлением 60 атм. В жидком состоянии хранится и транспортируется в стальных баллонах. При открывании вентиля баллона жидкая двуокись углерода испаряется, в результате чего часть газа переходит в снегообразную массу. Твердую двуокись углерода называют *сухим льдом*.

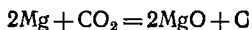
При комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется примерно 1 объем CO_2 . При этом образуется угольная кислота. Реакция обратима:



равновесие сильно смещено влево, т. е. очень мало растворенного CO_2 превращается в кислоту.

Двуокись углерода обладает всеми свойствами кислотных оксидов (см. стр. 139).

CO_2 — вещество очень прочное. Тем не менее некоторые металлы отнимают от нее кислород (горение Mg в CO_2):

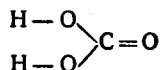


Двуокись углерода применяется при производстве соды, сахара, при газировании вод, тушении пожаров (содовыми огнетушителями). Сухой лед используется для хранения скоропортящихся продуктов.

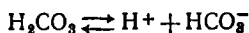
§ 104. Угольная кислота и ее соли

Угольная кислота — весьма слабая, существует только в растворе. При нагревании раствора она разлагается на двуокись углерода и воду.

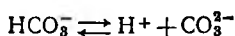
Структурная формула угольной кислоты:



Как двухосновная, угольная кислота диссоциирует ступенчато. Сначала

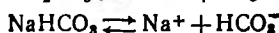
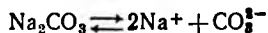


и далее в очень малой степени

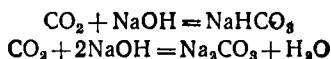


В соответствии с этим она образует два ряда солей: средние — карбонаты и кислые — гидрокарбонаты. Они проявляют общие свойства солей (см. стр. 150).

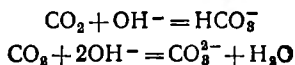
Карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. В растворе первые образуют ионы CO_3^{2-} , вторые — ионы HCO_3^- :



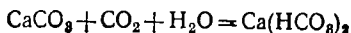
Соли угольной кислоты — соединения устойчивые, хотя сама кислота неустойчива. Они могут быть получены при взаимодействии CO_2 со щелочью:



или в ионной форме:



Карбонаты щелочноземельных металлов в воде мало растворимы, гидрокарбонаты, напротив, растворимы. В природе растворимая соль гидрокарбонат кальция образуется из малорастворимого карбоната кальция, двуокиси углерода и воды:



Наибольшее практическое значение имеют следующие соли угольной кислоты.

Na_2CO_3 — карбонат натрия, или углекислый натрий, технические названия: сода, углекислая сода. Это белый порошок, хорошо растворимый в воде. Из водного раствора кристаллизуется в виде кристалло-

гидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Получаются также $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эти кристаллогидраты называются *кристаллической содой*. При прокаливании образуется безводная, или *кальцинированная сода* Na_2CO_3 (от слова кальцинация — прокалывание). Из кальцинированной соды получают другие ее виды: кристаллическую, питьевую.

Сода применяется в производстве стекла, мыла, бумаги, в домашнем обиходе в качестве моющего средства и т. д. Ежегодное мировое производство кальцинированной соды превышает 17 млн. т.

NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия, или кислый углекислый натрий; технические названия: питьевая сода, двууглекислая сода. Это белый порошок, мало растворимый в воде. При нагревании (до 100°C) легко разлагается:

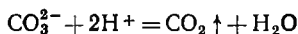


Питьевая сода применяется в медицине (принимается внутрь при изжоге), в домашнем обиходе, для производства искусственных минеральных вод и снаряжения огнетушителей.

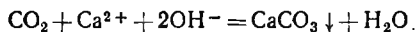
K_2CO_3 — карбонат калия, или поташ, белый порошок, хорошо растворимый в воде. Содержится в золе растений. Применяется в производстве мыла, при изготовлении тугоплавкого стекла, в фотографии.

CaCO_3 — карбонат кальция, встречается в природе в виде мела, мрамора и известняка, которые применяются в строительном деле. Из известняка получают известь и двуокись углерода.

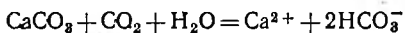
Качественная реакция на карбонат-ион. Важнейшей реакцией на карбонат-ион CO_3^{2-} является реакция разложения карбонатов с помощью разбавленных минеральных кислот — соляной или серной. При этом с шипением выделяются пузырьки двуокиси углерода, а при пропускании их через раствор гидроксида кальция (известковую воду) он мутнеет в результате образования CaCO_3 :



и далее:



При избытке CO_2 помутнение исчезает:



§ 105. Твердое, жидкое и газообразное топливо

В качестве топлива используются вещества, выделяющие при сгорании большое количество теплоты.

По физическому состоянию топливо бывает твердым, жидким и газообразным. Различают также естественное и искусственное топливо. Естественное топливо используется в том виде, в каком оно находится в природе (дрова, солома, торф, бурый и каменный уголь, сланцы, нефть, природные горючие газы). Искусственное топливо получается из естественного путем его физико-химической переработки (древесный уголь, кокс; нефтепродукты — бензин, керосин, лигроин, мазут; газы, получаемые из твердого топлива, — генераторный, водяной и др.).

Основными видами твердого топлива являются каменный и бурый уголь, антрацит, торф, горючие сланцы, дерево. Ископаемые угли, антрацит и торф образовались в результате медленного разложения растений без доступа воздуха. Твердое топливо в основном состоит из углерода, водорода, кислорода, азота, влаги и минеральных веществ. Углерод и водород составляют горючую часть топлива, влага и минеральные вещества — негорючую часть (балласт). Топливо с большим содержанием балласта называется низкосортным. Очевидно, чем больше горючая часть топлива, тем больше теплоты будет выделяться при его горении. Горючая часть составляет: у антрацита — 97%, каменного угля — 89,4%, бурого угля — 74%, торфа — 64,2%, дерева — 56%. Из этих видов твердого топлива лучшим является антрацит. Дрова как топливо уже теряют свое прежнее значение.

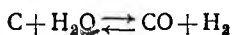
Основными видами жидкого топлива являются продукты переработки нефти — бензин, керосин, лигроин, мазут. Получают также искусственное жидкое топливо из твердых горючих ископаемых — углей и сланцев. На жидком топливе работают самолеты, автомобили, тракторы. Нефть состоит главным образом из смеси углеводородов. Они легко разделяются путем перегонки (см. § 152). Горючая часть нефти составляет 99,7%.

Основными видами газообразного топлива являются природный, генераторный и водяной газы.

Природный газ — это дешевый и весьма удобный вид топлива. Он состоит из метана и небольших примесей других газов. Большие месторождения природного газа находятся в Саратовской области, на Украине, на Кавказе, Кубани, в Бухаре, в ряде районов Сибири и в других местах. Газообразное топливо имеет ряд преимуществ по сравнению с жидким и твердым: оно полнее сгорает при меньшем избытке воздуха; позволяет достигнуть более высоких температур; при горении не образуется зола, меньше образуется продуктов сгорания, отравляющих атмосферу; упрощается управление процессом горения.

Генераторный газ получают пропуском воздуха через раскаленный уголь в печах специального устройства — газогенераторах. Он состоит главным образом из окиси углерода и азота. Применяется для обогрева металлургических и коксовых печей.

При пропуске через раскаленный уголь водяного пара образуется *водяной газ*:



Водяной газ состоит главным образом из окиси углерода и водорода. Он используется не только как топливо, но и как сырье для получения водорода при синтезе аммиака (см. стр. 224). Из него и водорода синтезируют жидкое топливо.

Водяной газ должен обладать большей теплотворной способностью, чем генераторный, поскольку он состоит из двух горючих газов — окиси углерода и водорода. Действительно, при сжигании генераторный газ дает 4184 кДж/м³, а водяной — 11 715 кДж/м³.

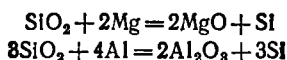
Кремний — химический элемент IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Si, порядковый номер 14, неметалл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Входит в подгруппу углерода.

Нахождение в природе. Кремний после кислорода — самый распространенный элемент. Он составляет 27,6% массы земной коры. Однако в отличие от углерода, в свободном состоянии кремний в природе не встречается. Наиболее распространены его соединения: SiO_2 — оксид кремния (IV) (другие названия: диоксид кремния, двуокись кремния, кремниевый ангидрид, кремнезем) и соли кремниевых кислот — силикаты. Они образуют оболочку земной коры, которая на 97% состоит из соединений кремния. Кремний содержится в организмах растений и животных.

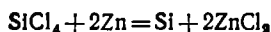
Получение. В промышленности кремний получают восстановлением SiO_2 коксом в электрических печах:



В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:



Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния парами цинка:



Полупроводниковой технике необходим кремний особой чистоты.

Для получения кремния высокой степени чистоты применяется метод «зонной плавки». Он основан на различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах. Кремниевый стержень нагревателем расплавляют в узкой зоне. При движении нагревателя, например слева направо, расплавленный участок стержня постепенно кристаллизуется, а соседний — плавится. Примеси растворяются в расплавленном веществе и перемещаются вдоль стержня вместе с зоной. Медленно продвигая нагреватель, большую часть примесей оттесняют к концу стержня, который затем отрезают. Повторяя эту операцию несколько раз, получают сверхчистое вещество (содержание примесей в кремнии уменьшается до 10^{-7} — 10^{-9} %).

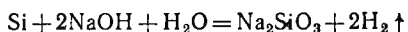
Физические свойства. Кристаллический кремний — вещество темно-серого цвета со стальным блеском. Кристаллическая решетка типа алмаза (см. рис. 30). Обладает большой твердостью — царапает стекло. Очень хрупок. Плотность — $2,33 \text{ г/см}^3$. В сверхчистом виде применяется для изготовления полупроводников.

Кремний как полупроводник имеет преимущество перед германием. Из него изготавливают так называемые солнечные батареи, которые служат для непосредственного превращения солнечного света в электрическую энергию (питание радиоустановок космических кораблей).

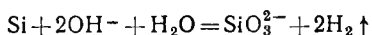
Кремний состоит из трех стабильных изотопов с массовыми числами 28 (92,27%), 29 (4,68%), 30 (3,05%), т. е. ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{29}_{14}\text{Si}$, ${}^{30}_{14}\text{Si}$.

Химические свойства. По химическим свойствам кремний, как и углерод, является неметаллом, но металличность выражена сильнее, так как он имеет большую величину атомного радиуса (1,18 Å). У атомов кремния на внешнем энергетическом уровне 4 электрона. При химическом взаимодействии они могут как принимать, так и отдавать 4 электрона. Поэтому для кремния характерна степень окисления как -4, так +4 (известно соединение SiO, где степень окисления кремния +2). Однако способность принимать электроны у кремния выражена слабее, чем у углерода. Поэтому его соединение с водородом SiH₄ менее прочно, чем CH₄.

Кислоты (кроме смеси HF и HNO₃) на кремний не действуют. Однако он реагирует с растворенными или расплавленными щелочами:

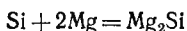


или в ионной форме:



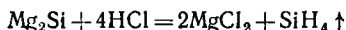
При высокой температуре кремний соединяется с углеродом, образуя *карборунд* SiC. Это очень твердое вещество, из которого изготовляют точильные и шлифовальные камни.

При нагревании кремний реагирует со многими металлами:

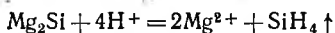


Соединения металлов с кремнием называются *силицидами*.

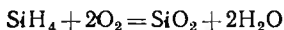
С водородом кремний непосредственно не соединяется, но его водородные соединения известны. Они образуют гомологический ряд кремневодородов (силанов) общей формулы Si_nH_{2n+2} (аналогия с углеродом), однако известно только восемь членов ряда. Простейшее водородное соединение — *силан* SiH₄ — получается при действии на силицид магния соляной кислотой:



или в ионной форме:



Силан — ядовитый газ с неприятным запахом, самовоспламеняется на воздухе:



§ 107. Двуокись кремния и кремниевые кислоты

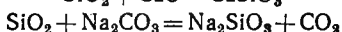
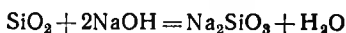
Двуокись кремния. Двуокись кремния, или кремнезем, — твердое, очень тугоплавкое вещество. Широко распространен в природе в двух видах:

1) *кристаллический кремнезем* — в виде минерала кварца и его разновидностей (горный хрусталь, халцедон, агат, яшма, кремень); кварц составляет основу кварцевых песков, широко используемых в строительстве и в силикатной промышленности;

2) *аморфный кремнезем* — в виде минерала опала состава $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$; землистыми формами аморфного кремнезема являются диатомит, трепел (инфузорная земля); примером искусственного аморфного безводного кремнезема может служить силикагель (стр. 198).

При температуре 1710°C кварц плавится. В случае быстрого остывания расплавленной массы образуется кварцевое стекло. Раскаленное кварцевое стекло не трескается при быстром охлаждении водой, так как оно имеет очень малый коэффициент расширения. Из кварцевого стекла изготовляют лабораторную посуду и научные приборы.

По химическим свойствам SiO_2 является ангидридом метакремниевой, или просто кремниевой, кислоты H_2SiO_3 . При сплавлении ее с твердыми щелочами, основными оксидами и карбонатами образуются силикаты:

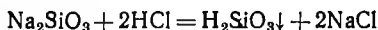


Из кислот с двуокисью кремния взаимодействует только плавиковая кислота:

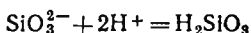


С помощью этой реакции производится травление стекла.

Кремниевые кислоты. В воде двуокись кремния не растворяется и с ней химически не взаимодействует. Поэтому кремниевую кислоту получают косвенным путем, действуя кислотой на раствор силиката калия или натрия:



или в ионной форме:



При этом кремниевая кислота (в зависимости от концентрации исходных растворов соли и кислоты) может быть получена как в виде студнеобразной массы, содержащей воду, так и в виде коллоидного раствора (золя).

Двуокись кремния соответствует ряд кислот общей формулы $x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$, где x и y — целые числа. Примеры:

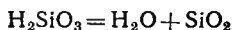
а) $x=1, y=1$ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или H_2SiO_3 — метакремниевая кислота;

б) $x=1, y=2$ $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота;

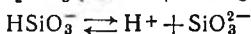
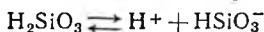
в) $x=2, y=1$ $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — двуметакремниевая кислота.

Кремниевые кислоты, в молекулах которых содержится больше одной молекулы SiO_2 , называются *поликремниевыми*. У них $x > 1$. В воде поликремниевые кислоты практически не растворимы. Все кремниевые кислоты слабее угольной.

H_2SiO_3 — кислота очень слабая, в воде мало растворима. Она не имеет кислого вкуса, хотя и окрашивает синий лакмус в красный цвет. При нагревании, по аналогии с угольной кислотой, легко распадается:

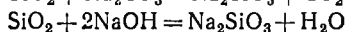
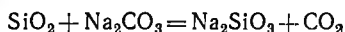


Будучи двухосновной кислотой, диссоциирует ступенчато:



Соли кремниевых и поликремниевых кислот называются *силикатами*. Их состав обычно изображают в виде соединений оксидов элементов. Например, CaSiO_3 можно выразить формулой $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Силикаты состава $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R_2O — оксиды натрия или калия, называются *растворимым стеклом*, а их концентрированные водные растворы — *жидким стеклом*. Наибольшее значение имеет натриевое растворимое стекло. В технике его получают как сплавлением кварцевого песка с содой, так и обработкой аморфного кремнезема концентрированным раствором щелочи:



Жидкое стекло применяется в качестве связующего при изготовлении кислотоупорных бетонов, а также для изготовления замазок, конторского клея, пропитки тканей, дерева и бумаги для придания последним огнестойкости и водонепроницаемости.

Природные соединения кремния. Земная кора состоит из двуокиси кремния и различных силикатов. Природные силикаты имеют сложный состав и строение. Их можно рассматривать как соли поликремниевых кислот. Вот состав некоторых природных силикатов:

полевой шпат — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

слюда — $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

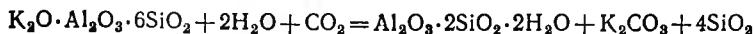
асбест — $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

каолинит — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Силикаты, содержащие в своем составе также оксид алюминия, называются *алюмосиликатами*. Из перечисленных выше силикатов алюмосиликатами являются полевой шпат, каолинит и слюда. В природе наиболее распространены именно алюмосиликаты, например полевые шпаты. Распространены также смеси различных силикатов. Так, горные породы — граниты и гнейсы — состоят из кристалликов кварца, полевого шпата и слюды.

Горные породы и минералы на поверхности земли под действием температуры, а затем влаги и двуокиси углерода выветриваются, т. е. медленно разрушаются.

Процесс выветривания полевого шпата можно выразить уравнением:



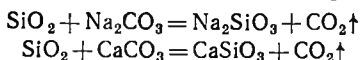
Основным продуктом разрушения является минерал *каолинит* — главная составная часть белой глины. В результате выветривания горных пород на земле образовались залежи глины, песка и солей.

§ 108. Получение стекла и цемента

Из искусственных силикатов наибольшее значение имеют стекло, цемент и керамика.

Стекло. Состав обычного оконного стекла и стеклянной посуды примерно выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

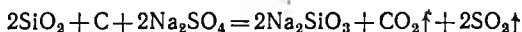
Стекло получают сплавлением в специальных печах смеси соды Na_2CO_3 , мела CaCO_3 и белого песка SiO_2 . Химизм процесса можно представить так. Сначала образуются силикаты натрия и кальция:



Затем силикаты и кремнезем сплавляют в массу, которая постепенно охлаждается:



Часто в производстве стекла соду заменяют сульфатом натрия и углем. В этом случае необходимый силикат натрия получается по уравнению



Для получения специального стекла изменяют состав исходной смеси. Заменяя соду Na_2CO_3 поташом K_2CO_3 , получают тугоплавкое стекло (для химической посуды). Заменяя мел CaCO_3 оксидом свинца (II) PbO , получают хрустальное стекло. Добавки оксидов металлов к исходной смеси придают стеклу различную окраску. Так, оксид хрома (III) Cr_2O_3 придает зеленую окраску, оксид кобальта (II) CoO — синюю, двуокись марганца MnO_2 — красновато-лиловую и т. д.

Из стекла изготавливаются волокна и ткани для технических нужд.

Цемент. Портландцемент представляет собой вяжущее порошкообразное вещество, которое при смешении с водой затвердевает на воздухе и в воде в камнеподобную массу. Обычно его получают обжигом (1400 — 1600°C) до спекания сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины.

Прокаливание производится в специальных цилиндрических вращающихся печах. Получаемая спекшаяся зернистая масса называется *клинкером*. Это полуфабрикат. Клинкер с соответствующими добавками размалывают в тонкий порошок в шаровых мельницах и получают окончательный продукт.

В природе встречаются породы, которые содержат известняк и глину в соотношениях, необходимых для получения портландцемента. Их называют *мергелями*. Большие залежи мергеля находятся в районе Новороссийска, на их основе работают крупные цементные заводы. В других случаях сырьевую смесь готовят искусственным путем. Регулируя состав смеси, получают различные виды цемента — быстро твердеющие, морозостойкие, коррозионностойкие и др.

Из смеси цемента, воды и заполнителей (песок, гравий, щебень, шлак) после их затвердевания получают искусственный камень — *бетон*. Смесь этих материалов до затвердевания называется бетонной смесью. При затвердевании цементное тесто связывает зерна заполни-

телей. Затвердевание происходит даже в воде. Бетон со стальной арматурой (внутренним каркасом) называется *железобетоном*. Бетоны и железобетоны в больших количествах идут на сооружение гидроэлектростанций, дорог, несущих конструкций зданий.

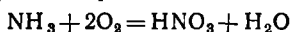
Разработаны и изготавливаются также бетоны, в которых в качестве вяжущего используются органические полимеры или полимеры совместно с цементом. Это так называемые *пластбетоны*, обладающие особыми свойствами.

Производство стекла, цемента и керамики * относится к силикатной промышленности, перерабатывающей природные соединения кремния.

§ 109. Решение типовых задач

Задача 1. При каталитическом окислении аммиака избытком кислорода в конечном итоге получается азотная кислота и вода. Вычислить процентную концентрацию кислоты, растворенной в образовавшейся воде.

Решение. Суммарное уравнение реакции:

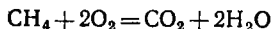


Из этого уравнения следует, что из 1 моля аммиака образуется 1 моль HNO_3 (63 г) и 1 моль H_2O (18 г). Отсюда масса азотной кислоты и воды составит $63 + 18 = 81$ г. Теперь можно вычислить процентную концентрацию: если в 81 г раствора азотной кислоты содержится 63 г кислоты, то в 100 г раствора ее будет:

$$\frac{63 \cdot 100}{81} = 77,78\%$$

Задача 2. Двоокись углерода, полученную при полном сжигании 4,48 л метана (н. у.), пропустили через 100 мл 28%-ного раствора едкого натра плотностью 1,31 г/см³. Каков состав соли и какова ее концентрация в растворе?

Решение. В соответствии с уравнением реакции горения метана



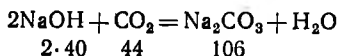
количество образовавшейся двоокиси углерода равно:

$$\frac{44 \cdot 4,48}{22,4} = 8,8 \text{ г,}$$

а количество едкого натра в 100 мл исходного раствора составит:

$$\frac{28 \cdot 100 \cdot 1,31}{100} = 36,68 \text{ г.}$$

Из уравнения реакции



следует, что 80 г щелочи реагирует с 44 г CO_2 . Следовательно, щелочь содержится в избытке, что и соответствует условиям задачи. В этом случае будет образовываться

* Керамикой называются материалы и различные изделия, вырабатываемые из глины путем формовки, сушки и обжига — кирпич, крупные блоки, облицовочная плитка, черепица, глиняная посуда, фарфоровые и фаянсовые изделия.

находим количество карбоната магния, которое необходимо взять для сохранения равновесия:

$$x = \frac{84 \cdot 6,82}{40} = 14,32 \text{ г.}$$

§ 110. Задачи для самостоятельного решения *

1. Какой объем хлороводорода, взятый при нормальных условиях, необходим для нейтрализации раствора, содержащего 20 г едкого кали?

2. Сколько миллилитров 2 М раствора соляной кислоты окислилось двуокисью марганца, если известно, что выделенный при этом хлор может вытеснить из раствора иодида калия 25,4 г иода?

3. Сколько литров сероводорода (при н. у.) надо растворить в 600 мл воды для получения 1,5%-ного раствора?

4. 100 мл газовой смеси для синтеза хлороводорода были пропущены через раствор иодида калия. При этом выделилось 0,508 г иода. Определить состав взятой смеси в объемных процентах.

5. Вычислить количество оксида серы (VI), которое необходимо растворить в 20 г 96%-ного раствора серной кислоты для получения безводной (100%-ной) кислоты.

6. При взаимодействии 16 г раствора серной кислоты с раствором хлорида бария выделилось 5,7 г осадка. Выразить в процентах концентрацию раствора серной кислоты.

7. При растворении серебра в избытке концентрированной серной кислоты при нагревании выделилось 10 мл оксида серы (IV), приведенного к нормальным условиям. Вычислить, сколько граммов серебра растворилось?

8. Какой объем 30%-ного раствора азотной кислоты (пл. 1,18 г/см³) будет израсходован на растворение 10 г сплава, состоящего из 60% меди и 40% серебра, если предположить, что азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II)?

9. Сколько килограммов простого суперфосфата можно получить из 500 кг фосфорита, содержащего 75% Ca₃(PO₄)₂?

10. Сколько граммов оксида фосфора (V) образуется при сгорании фосфина, полученного из 18,2 г фосфида кальция Ca₃P₂?

11. Сколько литров ацетилен (при н. у.) можно получить из карбида кальция, на образование которого пошло 5,6 г оксида кальция?

12. При пропускании 2 м³ воздуха через раствор Ca(OH)₂ образовалось 3 г CaCO₃. Определить процентное содержание CO₂ в воздухе.

13. При сжигании 48 мл смеси газов CO, CO₂ и избытка кислорода объем смеси уменьшился на 6 мл. Вычислить процентное содержание CO в этой смеси.

14. Какого состава образуется соль и какова ее концентрация в растворе, образовавшемся при пропускании всей двуокиси углерода, получившейся при сжигании 2,24 л метана, через 19,1 мл 32%-ного раствора едкого натра (пл. 1,35 г/см³)?

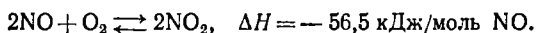
* К главам VIII, IX, X, XI.

15. Сколько надо взять поташа с содержанием 80% K_2CO_3 , мела с содержанием 90% $CaCO_3$ и песка с содержанием 95% SiO_2 для получения 300 кг стекла состава $K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$?

16. Взято твердое кристаллическое вещество X темного цвета. При его нагревании выделяется газ А без цвета и запаха, который не вызывает помутнения известковой воды. При действии на это вещество X соляной кислотой выделяется удушливый газ В. Написать формулу вещества X и уравнения реакций, в которых выделялись газы А и В.

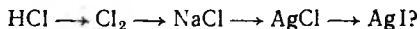
17. В каком количестве нитрата аммония содержится столько же азота, сколько его содержится в 17 кг нитрата натрия?

18. В замкнутой системе реакция взаимодействия оксида азота (II) с кислородом обратима:



Какое влияние на равновесную концентрацию $[NO_2]$ будут оказывать: а) увеличение давления; б) увеличение концентрации O_2 ; в) повышение температуры; г) введение катализатора?

19. Как провести следующие превращения веществ:



20. Сколько граммов кислой соли образуется при пропускании через раствор гашеной извести двуокиси углерода, полученной при сгорании 30 л ацетилена (при н. у.)?

21. Вычислить массу 2 л смеси газов (при н. у.) состоящей из равных весовых количеств двуокиси углерода и азота. Какая соль образуется при пропускании 2 л этой смеси через 100 г 28%-ного раствора едкого натра?

22. К 9,26 г сульфида железа, содержащего 5% примесей, прибавлен избыток соляной кислоты, а выделившийся газ пропустили через раствор нитрата свинца. Какой объем газа (при н. у.) пропущен через раствор и сколько граммов осадка образовалось?

23. Сколько литров водорода и азота, взятых при нормальных условиях, потребуется для получения 34 г аммиака, если выход его составляет 50% от теоретического. Сколько миллилитров 20%-ного раствора соляной кислоты (пл. 1,1) необходимо для нейтрализации гидроксида аммония, образующегося из аммиака?

24. При сплавлении смеси двуокиси кремния, известняка и карбоната калия (молярные отношения соответственно 6 : 1 : 1) выделилось 31,36 л газа. Сколько граммов двуокиси кремния вступило в реакцию? Какой объем 12%-ного раствора едкого кали (пл. 1,1 г/см³) потребуется для полного поглощения выделившегося газа с образованием средней соли?

25. 41,8 г смеси солей карбоната, нитрата и сульфата натрия обработали 98 г 10%-ной серной кислоты при нагревании. При этом выделилось 2,24 л газа (при н. у.). При последующем добавлении в полученный раствор хлорида бария выпало 46,6 г осадка. Определить количественный состав исходной смеси солей.

Современное учение о металлах основывается на периодическом законе и периодической системе элементов Д. И. Менделеева и строении атомов.

Если провести диагональ от бора к астату, то в правой верхней части периодической системы будут находиться неметаллы (исключая элементы побочных подгрупп), в левой нижней части — металлы (к ним же относятся упомянутые элементы побочных подгрупп). Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером.

83 элемента из 105 являются металлами. Из числа металлов здесь рассматриваются: натрий, калий, кальций, алюминий, хром и железо.

§ 111. Физические свойства металлов

Строение атомов (см. § 24, 36) и металлическая связь (см. § 28) позволяют объяснить физические свойства металлов. Так, тот факт, что металлы хорошо проводят электричество, объясняется присутствием в них свободных электронов, которые под влиянием даже небольшой разности потенциалов перемещаются от отрицательного полюса к положительному.

С повышением температуры усиливаются колебания ионов и атомов металлов, что затрудняет прямолинейное движение электронов и тем самым приводит к уменьшению электропроводности. При низких же температурах колебательное движение ионов и атомов, наоборот, сильно уменьшается и электропроводность резко возрастает. Уже вблизи абсолютного нуля сопротивление у металлов практически отсутствует.

Лучшим проводником электричества является серебро, за которым следуют медь, золото, алюминий, железо. Наряду с медными изготовляются и алюминиевые электрические провода.

В большинстве случаев в такой же последовательности изменяется и теплопроводность металлов. Последняя обуславливается как высокой подвижностью свободных электронов, так и колебательным движением ионов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры в массе металла.

Важным свойством металлов является пластичность — способность изменять форму при ударе, прокатываться в тонкие листы и вытягиваться в проволоку. Пластичность металлов уменьшается в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe. Так, золото, например, можно прокатывать в листы толщиной не более 0,003 мм, которые используют для позолоты различных предметов.

Различна плотность металлов. Самый легкий из металлов — литий (пл. 0,53 г/см³), самый тяжелый — осмий (22,6 г/см³). Металлы с плотностью меньше 5 г/см³ называются легкими, остальные — тяжелыми.

Разнообразны температуры плавления металлов. Цезий и галлий плавятся в руках, температура плавления вольфрама 3390°C. Он применяется для изготовления нитей электроламп.

Металлы отличаются по твердости. Самый твердый металл — хром — режет стекло, а самые мягкие — калий, рубидий и цезий — легко режутся ножом.

В парообразном состоянии молекулы металлов одноатомны.

§ 112. Сплавы и их свойства

Сплавы образуются при смешивании расплавленных металлов и последующем их затвердевании. Они состоят из двух и более элементов.

Свойства сплавов самые разнообразные. Они зависят от состава сплава и его внутренней структуры (строения). Температура плавления сплавов обычно ниже, а прочность и твердость выше, чем у компонентов, образующих их. Например, сплав из 40% кадмия (т. пл. 321°C) и 60% висмута (т. пл. 271°C) плавится при 144°C. Сплав золота с серебром характеризуется очень большой твердостью, в то время как сами эти металлы сравнительно мягкие. Сплавы обладают меньшей электро- и теплопроводностью, чем металлы, их образующие.

Большой вклад в изучение сплавов внесен акад. Н. С. Курнаковым, его сотрудниками и учениками. Благодаря их работам открылась возможность получать сплавы с заранее заданными свойствами: кислотоупорные, жаропрочные, твердые и др.

Огромное значение имеют сплавы на основе алюминия и железа. В состав некоторых сплавов входят неметаллы, например углерод, кремний, бор и др.

Приведем примеры сплавов, широко используемых в народном хозяйстве.

Сталь — это сплав железа с небольшим количеством углерода (до 1,7%) и с металлургическими примесями (Mn, Si, S, P). Специальные стали содержат в своем составе до 10 различных элементов. По сравнению с чистым железом они обладают большей твердостью.

Чугун — сплав железа с углеродом (>2%), кремнием, марганцем, фосфором и серой (см. стр. 297). По сравнению с чистым железом он очень тверд и хрупок.

В технике сплавы на основе железа, т. е. сталь, чугун, а также само железо, называются *черными металлами*, все остальные металлы называются *цветными*. Отсюда и деление металлургии, добывающей металлы из руд, на черную и цветную.

Бронза — сплав меди с другими элементами, в основном с металлами. В зависимости от состава различают: оловянную бронзу (состоит из меди и олова), алюминиевую бронзу (содержит до 5—11% алюминия), свинцовую (до 33% свинца), кремниевую (до 4% кремния) и др. Применяется для изготовления частей машин и для художественных отливок.

Латунь — сплав меди с цинком, обычно содержит около 65—70% меди и 30—35% цинка. Обладает высокой пластичностью. Применяется для изготовления приборов, деталей машин, предметов домашнего обихода (кастрюль, самоваров, примусов и пр.).

Баббиты — сплавы, уменьшающие трение, изготавливаются на основе олова или свинца, с добавками сурьмы, меди и других металлов. Применяются для заливки подшипников.

Нихром — сплав никеля (67,5%), хрома (15%), железа (16%) и марганца (1,5%), обладает большим электросопротивлением и жаропрочностью, поэтому применяется для изготовления электрических нагревательных приборов.

Припой «третник» — легкоплавкий сплав, состоит из свинца (37%) и олова (63%). Температура плавления 182°C.

Сплав из олова (50%) и индия (50%) применяется для спайки стекла и металлов.

Сплавы рения с танталом и вольфрамом — самые жаропрочные из всех известных.

Победит — сплав углерода, вольфрама и кобальта. По твердости он близок к алмазу, применяется при бурении горных пород.

Дуралюмин — сплав алюминия (95%), магния, меди и марганца. Очень легкий и прочный сплав. По прочности он равен стали, но в 3 раза легче ее. Применяется в самолетостроении.

Легкие сплавы на основе титана сохраняют прочность и коррозионную устойчивость при повышенных температурах, давлениях и скоростях. Из них готовят отдельные части реактивных двигателей.

В технике применяется более 5000 сплавов.

§ 113: Химические свойства металлов

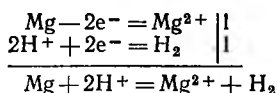
Химические свойства металлов определяются строением их атомов. Они сравнительно легко отдают валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы. Поэтому металлы являются хорошими в о с с т а н о в и т е л я м и. В этом, собственно, и состоит их главное и наиболее общее химическое свойство.

Очевидно, металлы как восстановители будут вступать в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества (неметаллы), кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие соединения. Так, все металлы образуют соединения с кислородом — оксиды. При этом оксиды наиболее активных металлов (щелочных и щелочноземельных) характеризуются основными свойствами. С уменьшением же активности металлов свойства оксидов изменяются от основных, в которых металлы проявляют низшую степень окисления, через амфотерные с промежуточной степенью окисления к кислотным, где проявляется их высшая степень окисления. Например, хром может существовать в трех различных степенях окисления: +2, +3, +6. Проявляя низшую из них, он образует основной оксид CrO , которому соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Хром со степенью окисления +6 образует кислотный оксид CrO_3 , которому соответствует хромовая кислота H_2CrO_4 . И, наконец, хром с промежуточной степенью окисления образует амфотерный оксид Cr_2O_3 , которому соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Из этого примера видно, что металлы, имеющие различную степень окисления, могут проявлять свойства как металлов, так и неметаллов.

Металлы образуют соединения со многими неметаллами. Соединения их с галогенами называются галидами, с серой — сульфидами, с азотом — нитридами, с фосфором — фосфидами, с углеродом — карбидами, с кремнием — силицидами, с бором — боридами, с водородом — гидридами и т. д. Многие из этих соединений нашли важное применение в новой технике.

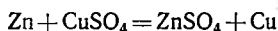
Взаимодействие металлов с кислотами также относится к числу окислительно-восстановительных процессов. В этом случае окислите-

лем является ион водорода, который принимает электрон от атома металла:



Все металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, вытесняют (восстанавливают) водород из разбавленных кислот типа HCl или H₂SO₄, а металлы, стоящие правее водорода, не вытесняют его. Правда, азотная кислота — и разбавленная, и концентрированная — взаимодействует с металлами иначе: она окисляет металлы без выделения водорода. При этом конечные продукты реакции зависят от концентрации кислоты и активности металла (см. стр. 230—231).

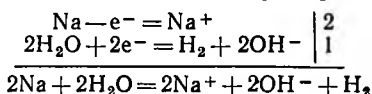
Взаимодействие металлов с водными растворами солей менее активных металлов можно иллюстрировать примером:



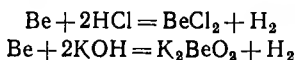
В этом случае происходит отрыв электронов от атомов более активного металла (Zn) и присоединение их ионами менее активного (Cu²⁺).

Руководствуясь рядом напряжений, можно сказать, что каждый металл этого ряда вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей.

Активные металлы взаимодействуют и с водой, которая в этом случае выступает в роли окислителя. Например:



Металлы, гидроксиды которых амфотерны, как правило, взаимодействуют с растворами и кислот, и щелочей. Например:



Таким образом, отношение металлов к кислотам, растворам солей менее активных металлов, к воде и щелочам подтверждает их главное химическое свойство — восстановительную способность.

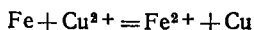
Металлы могут образовывать химические соединения между собой. Такие соединения обычно образуют типичные металлы с металлами, обладающими слабыми металлическими свойствами. Здесь примером могут служить соединения натрия со свинцом: NaPb₅, Na₄Pb₉, NaPb, Na₂Pb и Na₄Pb.

Соединения одних металлов с другими носят общее название *интерметаллидов* или *интерметаллических соединений*. Химическая связь между атомами в интерметаллидах — металлическая. По внешнему виду и физическим свойствам они также представляют собой металлоподобные вещества.

§ 114. Электрохимический ряд напряжений

Из строения атомов металлов вытекает, что они способны отдавать валентные электроны при химическом взаимодействии. Чем легче атомы металлов отдают электроны, тем они химически активнее.

Для качественной характеристики этой активности можно воспользоваться реакциями вытеснения. Например, если пластинку железа погрузить в раствор медного купороса, то происходящий процесс описывается уравнением



т. е. железо вытесняет медь из ее соединения. Следовательно, железо — более активный металл, чем медь, его атомы легче превращаются в положительно заряженные ионы.

По химической активности металлы располагают в ряд, который называют *электрохимическим рядом напряжений*:

-0,41

← Усиление восстановительной способности																				
-e	Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Au	+e
	-3,04	-3,01	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50	
	Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺	
Усиление окислительной способности →																				

В ряду напряжений находится и водород, так как его атомы, как и атомы металлов, легко образуют положительные ионы H⁺.

Количественная характеристика активности металлов определяется их *стандартными электродными потенциалами*.

При погружении любого металла в раствор электролита на границе раздела металл — раствор возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Причины возникновения электродного потенциала могут быть различными. Так, например, в случае погружения цинковой пластинки в раствор соли цинка, полярные молекулы воды, действуя своими отрицательными полюсами на положительные заряды ионы металла, переводят их в раствор. При этом электроны остаются на поверхности металла, заряжая ее отрицательно. Гидратированные ионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются заряженной поверхностью пластинки и располагаются вблизи нее. В результате образуются два слоя с противоположными зарядами — так называемый *двойной электрический слой*. Этот слой можно уподобить плоскому микроконденсатору, у которого роль отрицательной обкладки играет металлическая поверхность, а роль положительной — ионы металла, находящиеся в растворе (рис. 32, а).

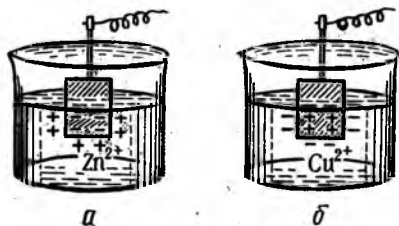


Рис. 32. Схема возникновения электродного потенциала

Процесс перехода ионов металла в жидкость является процессом обратимым.

Если же взять пластинку из малоактивного металла, например меди, и погрузить ее в раствор соли меди, то будет преобладать обратный процесс: ионы металла будут терять свою гидратную оболочку и переходить из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая пластинку положительно. Сам раствор за счет остающегося избытка анионов при этом заряжается отрицательно (рис. 32, б). В результате также возникает двойной электрический слой, а значит, и определенный электродный потенциал.

Отсюда следует, что при погружении металлов в растворы их солей одни из них (менее активные) заряжаются положительно, а другие (более активные), наоборот, отрицательно. Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры.

Непосредственно измерить величину потенциала отдельного электрода не представляется возможным. Поэтому электродные потенциалы измеряют путем сопоставления с потенциалом принятого для сравнения электрода. В качестве последнего обычно применяют *стандартный водородный электрод*, величину потенциала которого условно принимают за нуль. Этот электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой платиной чернью (электролитически осажденной платиной), которая погружена в 2 н. раствор серной кислоты и омывается струей газообразного водорода под давлением в 1 атм (рис. 33).

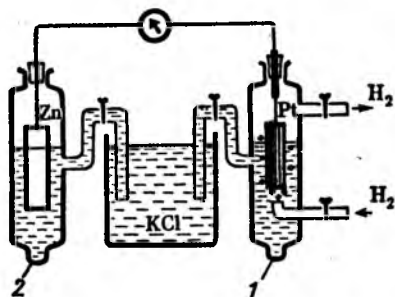


Рис. 33. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала:

1 — водородный электрод; 2 — определяемый электрод

Если теперь пластинку любого металла, погруженную в раствор его соли, содержащий 1 г-ион металла в 1000 г воды, соединить с водородным электродом, как показано на схеме, то получится гальванический элемент, электродвижущую силу (э. д. с.) которого легко измерить. Эта э. д. с., измеренная при 25°C, и называется *стандартным электродным потенциалом* данного металла E^0 .

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов E^0 , получают ряд напряжений металлов.

Исторически ряду напряжений предшествовал «вытеснительный ряд» Н. Н. Бекетова.

Электрохимический ряд напряжений характеризует химические свойства металлов. Он используется при рассмотрении последовательности разряда ионов при электролизе, а также при описании общих свойств металлов. При этом величины стандартных электродных потенциалов дают количественную характеристику восстановительной способности металлов и окислительной способности их ионов.

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов. Как следует из этого ряда, металлический литий — самый сильный восстановитель, а золото — самый слабый. И наоборот, ион золота Au^{3+} — самый сильный окислитель, а ион лития Li^+ — самый слабый (в схеме на стр. 261 возрастание этих свойств указано стрелками).

Каждый металл в ряду напряжений обладает способностью вытеснить все следующие за ним металлы из растворов их солей. Однако это не означает, что вытеснение будет обязательно происходить во всех случаях. Так, например, алюминий вытесняет медь из раствора хлорида меди (II) $CuCl_2$, но не вытесняет ее из раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$. Это объясняется тем, что хлорид-ион Cl^- разрушает поверхностную пленку на алюминии, а сульфат-ион SO_4^{2-} этого сделать не может.

Очень часто на основе ряда напряжений пытаются писать уравнения реакций вытеснения металлов из водных растворов их солей более активными щелочными и щелочноземельными металлами. В этом случае вытеснения металлов не происходит, так как щелочные и щелочнозе-

мельные металлы сами реагируют с водой. Кстати, электродные потенциалы этих металлов определяются косвенным путем.

Наконец, все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы, т. е. стоящие в ряду до водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств, и при этом растворяются в них. А вот свинец в серной кислоте практически не растворяется. Происходит это потому, что на поверхности свинца образуется защитный слой из малорастворимой соли $PbSO_4$ и реакция приостанавливается.

Из приведенных примеров можно сделать вывод, что электрохимическим рядом напряжений следует пользоваться с учетом особенностей рассматриваемых процессов. Самое же главное — всегда надо иметь в виду, что ряд напряжений применим только к водным растворам и характеризует химическую активность металлов лишь в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде. Здесь гидратация ионов, зависящая от их размеров и величины заряда, обуславливает несоответствие изменений активности металлов в ряду напряжений изменениям их активности в подгруппах периодической системы. Например, активность лития ($E^0 = -3,04$ В) несколько больше активности цезия ($E^0 = -3,01$ В), хотя по месту, занимаемому в периодической системе, у лития она должна быть ниже.

Объясняется это тем, что в растворах мы имеем дело с гидратированными ионами. Хотя у ионов Cs^+ и Li^+ заряд одинаковый, но объем иона Li^+ значительно меньше (он содержит всего один электронный слой, поэтому молекулы воды притягиваются к нему отрицательными полюсами значительно сильнее, чем к ионам Cs^+). В итоге литий по сравнению с цезием получает больший отрицательный заряд и их потенциалы соответственно отличаются друг от друга.

Активность лития и цезия по отношению к их гидратированным ионам наибольшая, это их и ставит в начале ряда напряжений.

В ряду напряжений натрия должен стоять после кальция: у него больше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала. Но если рассматривать активность этих металлов не в растворах (в «сухих» условиях), то она у натрия выше, чем у кальция.

Здесь рассмотрен ряд напряжений только металлов. На самом же деле этот ряд обычно расширяют, включая в него неметаллы, сложные молекулы и ионы. В результате получается более полный ряд, называемый *рядом (таблицей) стандартных электродных потенциалов*.

В заключение отметим, что ряд напряжений — не совсем точное название. Как следует из изложенного, правильнее и точнее его следовало бы называть «рядом стандартных электродных потенциалов».

§ 115. Способы получения металлов

Металлы встречаются в природе как в свободном состоянии (самородные металлы), так и главным образом в виде химических соединений.

Самородные металлы. Это наименее активные металлы. Типичными их представителями являются золото и платина.

Такие металлы, как серебро, медь, ртуть, олово, встречаются в природе как в самородном состоянии, так и в виде соединений. Все остальные металлы (стоящие в ряду напряжений до олова) находятся в природе только в виде соединений с другими элементами.

Природные соединения металлов. Минералы и горные породы, содержащие в своем составе металлы или их соединения и пригодные для промышленного получения металлов, называются *рудами*. Важнейшими рудами металлов являются их оксиды и соли (сульфиды, сульфаты, карбонаты и др.). Если руды содержат соединения двух или нескольких металлов, то они называются *полиметаллическими* (например, медно-цинковые, свинцово-серебряные и др.).

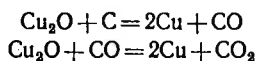
✓ **Получение металлов.** Получение металлов из руд — задача металлургии.

Металлургия — это наука о промышленных способах получения металлов из природного сырья. Металлургией также называют металлургическую промышленность.

Современная металлургия получает более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе.

В зависимости от способов получения металлов различают пирометаллургию и электрометаллургию.

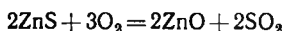
Пирометаллургия занимает ведущее место в металлургии. Она охватывает способы получения металлов из руд с помощью реакций восстановления, проводимых при высоких температурах. В качестве восстановителей применяют уголь, активные металлы, оксид углерода (II), водород, метан. В основе этого метода лежит реакция восстановления металла из его оксида. Так, например, уголь и оксид углерода (II) восстанавливают медь из красной медной руды (куприта) Cu_2O :



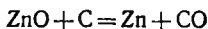
Аналогичным примером служит получение чугуна и стали из железных руд (см. § 136).

В тех случаях, когда руда является сульфидом металла, ее предварительно переводят в оксид путем окислительного обжига (обжиг с доступом воздуха).

Например,



Затем оксид металла восстанавливают углем:



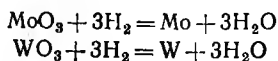
Восстановление углем (коксом) проводят обычно тогда, когда получаемые металлы совсем не образуют карбидов или образуют непрочные карбиды (соединения с углеродом). Так получают железо и многие цветные металлы — медь, цинк, кадмий, германий, олово, свинец и др.

Восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными, называется *металлотермией*. Эти процессы протекают также при повышенных температурах.

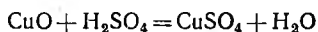
В качестве восстановителей применяют алюминий, магний, кальций, натрий, а также кремний. Если восстановителем является алюминий, то процесс называется *алюминотермией* (см. § 128).

Металлотермией получают те металлы (и их сплавы), которые при восстановлении их оксидов углем образуют карбиды. Это — марганец, хром, титан, молибден, вольфрам и др.

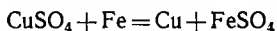
Иногда металлы из их оксидов восстанавливают водородом. Например,



Гидрометаллургия охватывает способы получения металлов из растворов их солей. При этом металл, входящий в состав руды, сначала переводят в раствор с помощью подходящих реагентов, а затем извлекают его из этого раствора. Так, например, при обработке разбавленной серной кислотой медной руды, содержащей оксид меди (II) CuO , медь переходит в раствор в виде сульфата:



Затем медь извлекают из раствора либо электролизом, либо вытеснением с помощью железа:



В настоящее время гидрометаллургическим методом получают до 25% всей добываемой меди. Он имеет большое будущее, так как позволяет получать металлы, не извлекая руду на поверхность.

Этим же методом добывают и золото. Руду, содержащую самородное золото, после измельчения обрабатывают раствором цианида калия KCN . Все золото переходит в раствор. Из раствора его извлекают электролизом или вытеснением металлическим цинком.

Гидрометаллургическим же методом получают серебро, цинк, кадмий, молибден, уран и др.

Электрометаллургия охватывает способы получения металлов с помощью электрического тока (электролиза). Этим способом получают главным образом легкие металлы из их расплавленных оксидов или хлоридов. Примером может служить получение алюминия из бокситов (см. § 126). Другим примером является получение металла натрия (см. § 118).

Электролиз используют также для очистки некоторых металлов. Из очищаемого металла изготовляют анод. При электролизе анод растворяется, ионы металла переходят в раствор, а на катоде они осаждаются. Так получают электролитически чистые металлы: медь, серебро, железо, никель, свинец и многие другие.

Современной полупроводниковой и атомной технике необходимы металлы весьма высокой чистоты (содержание примесей порядка $10^{-8}\%$ и менее). Важнейшими методами глубокой очистки металлов являются зонная плавка (см. стр. 247), разложение летучих соединений металлов на нагретой поверхности, переплавка металлов в вакууме и др.

Таким образом, в основе всех способов получения металлов из их соединений лежат окислительно-восстановительные процессы.

§ 116. Коррозия металлов и борьба с ней

Металлы подвергаются *коррозии*. Под коррозией понимают разрушение металла под воздействием окружающей среды. Различают два вида коррозии: *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия обуславливается взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока.

Большой вред приносит разновидность химической коррозии — так называемая *газовая коррозия*, т. е. соединение металлов с кислородом воздуха. При повышенных температурах скорость окисления многих металлов сильно возрастает. Так, на железе уже при 250—300°C появляется видимая пленка оксидов. При 600°C и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. Окалина не защищает железо от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые не могут препятствовать проникновению кислорода к металлу. Поэтому при нагревании железа свыше 800°C скорость окисления его очень быстро растет.

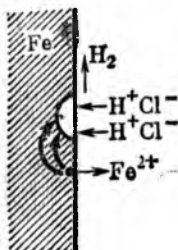


Рис. 34. Схема действия гальванической пары

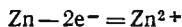
У некоторых металлов соприкосновение с кислородом воздуха сильно замедляет процесс коррозии. Это происходит потому, что на поверхности металла образуется так называемая *защитная оксидная пленка*, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей. Такой металл становится химически неактивным, он переходит в *пассивное состояние*. Например, концентрированная азотная кислота легко делает пассивным железо — на его поверхности возникает защитная пленка и железо не реагирует с концентрированной азотной кислотой. Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия.

Наибольший вред приносит *электрохимическая коррозия*, т. е. разрушение металла при контакте двух разнородных металлов в присутствии воды или другого электролита. В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому).

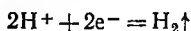
В качестве примера электрохимической коррозии можно привести коррозию железа в контакте с медью в растворе электролита — соляной кислоты (при высокой концентрации ионов водорода H⁺). При таком контакте возникает гальванический элемент (рис. 34).

Напомним, что гальванический элемент — это прибор, в котором химическая энергия превращается в электрическую. Такой простой прибор можно построить, если опустить в сосуд с раствором серной кислоты цинковую и медную пластинки, соединив их проводником. Гальванометр, включенный в цепь, покажет наличие электрического тока.

На цинковой пластинке происходит окисление атомов цинка в ионы (растворение Zn):

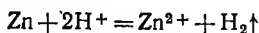


Отданные цинком электроны поступают через внешнюю цепь на медную пластинку, на которой происходит восстановление ионов водорода:

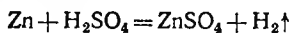


Таким образом, в примере цинковая пластинка — источник электронов — отрицательный полюс элемента (анод), медная пластинка — положительный полюс элемента (катод) *.

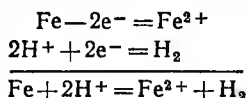
Суммируя одновременно протекающие процессы на двух электродах гальванического элемента (процесс окисления и процесс восстановления), получают суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, являющейся источником электрической энергии:



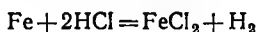
или в молекулярной форме



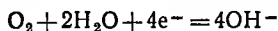
Как показано на рис. 34, более активный металл — железо — окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , образуя с хлорид-ионами среды хлорид железа (II) FeCl_2 . Ионы же водорода движутся к меди (катоде), где, принимая электроны, разряжаются. В ионной форме эти реакции могут быть выражены суммарным уравнением:



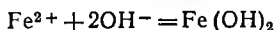
или в молекулярной форме:



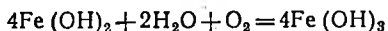
На катодах вместо разряда ионов водорода (или молекул воды) может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



т. е. связывание электронов на поверхности катода осуществляется молекулами кислорода. Это так называемая *кислородная деполяризация катода*. Какой процесс будет протекать, зависит от условий: в кислой среде выделяется водород, в нейтральной и щелочной среде (при коррозии стали, железа) происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется. В этом случае образовавшиеся ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :

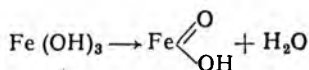


Гидроксид железа (II) в присутствии воды и кислорода воздуха переходит в гидроксид железа (III)



* Следует различать названия электродов и их знаки. У гальванических элементов отрицательный электрод называется анодом, положительный — катодом. В случае электролиза название электродов обратное, а именно: отрицательный электрод называется катодом (соединен с отрицательным полюсом источника тока), а положительный полюс — анодом (соединен с положительным полюсом источника тока). Это различие обусловлено тем, что условились называть электрод, удаляющий электроны из данной системы, анодом, а электрод, вводящий электроны, — катодом.

Последний частично отщепляет воду, образуящееся соединение соответствует по составу бурой ржавчине:



Электрохимическую коррозию вызывают главным образом загрязнения, примеси, содержащиеся в металле, или неоднородность его поверхности. Согласно теории электрохимической коррозии, в этих случаях при соприкосновении металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая из воздуха) на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металла, катодами — загрязнения, примеси. Аноды растворяются, на катодах происходит связывание электронов.

Таким образом, при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микрогальванических элементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного металла к менее активному (проводнику), и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше стоят друг от друга в электрохимическом ряду напряжений металлы, из которых образовался гальванический элемент (гальваническая пара).

На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем выше его кислотность, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры.

Разновидностью электрохимической коррозии является *электрическая*, или *электрокоррозия*, вызываемая блуждающими токами, исходящими от трамваев, метро, электрических железных дорог и различных электроустановок, работающих на постоянном токе. Они разрушают подземные металлические сооружения, трубопроводы, электрокабели. Блуждающие токи вызывают появление на металлических предметах, находящихся в земле, участков входа и выхода постоянного тока. А это вызывает образование катодных и анодных зон на металле, причем анодные зоны, т. е. места выхода тока, подвергаются коррозии.

Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию у подземных изделий из стали и сильную — у изделий из цветных металлов.

Коррозия металлов протекает непрерывно и причиняет огромные убытки. Подсчитано, что прямые потери железа от коррозии составляют около 10% его ежегодной выплавки. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства. Поэтому имеют очень большое значение меры борьбы с коррозией металлов. Они весьма разнообразны. Назовем некоторые из них.

1. **Защитные поверхностные покрытия металлов.** Они бывают металлические (покрытие цинком, оловом, свинцом, никелем, хромом и другими металлами) и неметаллические (покрытие лаком, краской, эмалью и другими веществами). Эти покрытия изолируют металл от внешней среды. Так, кровельное железо покрывают цинком, из оцинкованного железа изготавливают многие изделия бытового и промышленного значения. Слой цинка предохраняет

железо от коррозии, так как цинк, хотя и является более активным металлом, чем железо (см. электрохимический ряд напряжений), покрыт снаружи оксидной пленкой. При повреждении защитного слоя (царапины, пробой крыш и т. д.) возникает гальваническая пара железо — цинк (в присутствии влаги). Катодом (положительным полюсом) является железо, анодом (отрицательным полюсом) — цинк. Электроны переходят от цинка к железу, где связываются молекулами кислорода, цинк растворяется, но железо остается защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка, на что требуется довольно много времени. Покрытие железных изделий никелем, хромом, помимо защиты от коррозии, придает им красивый внешний вид.

2. Создание сплавов с антикоррозионными свойствами. Введением в состав стали до 12% хрома получают нержавеющую сталь, устойчивую к коррозии. Усиливают антикоррозионные свойства стали добавки никеля, кобальта и меди.

3. Протекторная защита применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция (подземный трубопровод, корпус судна) находится в среде электролита (морская вода, подземные, почвенные воды и т. д.). Сущность ее заключается в том, что конструкцию соединяют с протектором — более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, тем самым предохраняя от разрушения конструкцию.

Принципиально на том же основана электрозащита. Конструкция, находящаяся в среде электролита, также соединяется с другим металлом (обычно куском железа, рельсом и т. п.), но через внешний источник тока. При этом защищаемую конструкцию присоединяют к катоду, а металл — к аноду источника тока. В этом случае электроны отнимаются от анода источником тока, анод (защищающий металл) разрушается, а на катоде происходит восстановление окислителя.

4. Изменение состава среды. Для замедления коррозии металлических изделий в электролит вводят вещества (чаще всего органические), называемые *замедлителями коррозии* или *ингибиторами*. Это имеет большое значение в тех случаях, когда металл необходимо защищать от разъедания кислотами. Советские ученые создали ряд ингибиторов (препараты марок ЧМ, ПБ и др.), которые, будучи добавлены к кислоте, в сотни раз замедляют растворение (коррозию) металлов. Ингибиторы широко применяются при химической очистке от накипи паровых котлов, снятии окалина с обработанных изделий, а также при хранении и перевозке соляной кислоты в стальной таре.

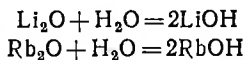
Полагают, что ингибиторы вступают с металлом в химическое соединение и образуют на его поверхности защитные пленки. Однако механизм их действия окончательно еще не выяснен.

Глава XIII

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП (НАТРИЙ, КАЛИЙ, КАЛЬЦИЙ, АЛЮМИНИЙ)

§ 117. Общая характеристика щелочных металлов

Щелочными называются металлы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, т. е. элементы главной подгруппы I группы (см. периодическую систему элементов Д. И. Менделеева). Они так названы потому, что их оксиды при взаимодействии с водой образуют сильные щелочи. Например,



Все щелочные металлы относятся к *s*-элементам.

Атомы щелочных металлов на внешнем энергетическом уровне имеют по одному электрону в состоянии s^1 . При химическом взаимодействии с другими элементами они легко отдают валентные электроны, проявляя постоянную степень окисления, равную +1.

Все щелочные металлы — сильные восстановители. С ростом порядкового номера отдача электронов облегчается, а следовательно, и металлические свойства элементов закономерно возрастают. Это типичные представители металлов.

Элементы подгруппы щелочных металлов с кислородом образуют оксиды R_2O (R — элемент), а последние с водой дают основания ROH . Щелочные свойства водных растворов оснований усиливаются от лития к цезию.

Водородные соединения щелочных металлов отвечают формуле RH . Это гидриды металлов — белые кристаллические вещества. В гидридах степень окисления водорода равна —1.

§ 118. Натрий и калий

Натрий и калий — химические элементы I группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химические знаки соответственно Na и K, порядковые номера 11 и 19, электронные формулы: Na — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, K — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Относятся к щелочным металлам.

Нахождение в природе. В природе щелочные металлы в свободном виде не встречаются. Натрий и калий входят в состав различных минералов и горных пород — силикатов. Наиболее важным является соединение натрия с хлором, которое образует залежи каменной соли (Донбасс, Соликамск, Соль-Илецк и др.).

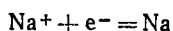
NaCl содержится в морской воде и соляных источниках. Большие количества сульфата натрия находятся в заливе Кара-Богаз-Гол Каспийского моря.

Обычно верхние слои каменной соли содержат калийные соли. Они содержатся в морской воде, однако в значительно меньших количествах.

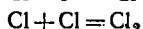
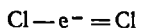
вах, чем соли натрия. Самые большие в мире запасы калийных солей находятся на Урале в районе Соликамска (минералы сильвинит, состоящий из NaCl и KCl, и карналлит — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Разведаны и эксплуатируются крупные залежи калийных солей в Белоруссии (г. Солигорск).

Оба элемента относятся к числу широко распространенных. Содержание натрия в земной коре составляет 2,64%, калия — 2,6%.

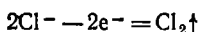
Получение. Натрий получают электролизом расплавленного хлорида натрия или едкого натра. При электролизе расплава NaCl на катоде выделяется натрий:



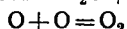
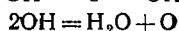
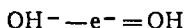
а на аноде — хлор:



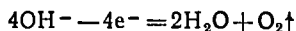
или суммарно:



В случае электролиза расплава NaOH на катоде выделяется натрий (уравнение реакции приведено выше), а на аноде — вода и кислород:



или суммарно:



Из-за дороговизны исходного сырья (NaOH) основным современным методом получения натрия является электролиз расплава NaCl. Для снижения температуры плавления хлорида натрия к нему обычно добавляют другие соли, например NaF, CaCl₂.

Калий также можно получать электролизом расплавленных KCl и KOH. Однако этот способ получения калия не нашел распространения из-за технических трудностей (низкий выход по току, трудность обеспечения техники безопасности).

В настоящее время промышленное получение калия основано на следующих реакциях:



и



В первом случае (а) через расплавленную соль хлорида калия пропускают пары натрия при 800°C, а выделяющиеся пары калия конденсируют. Во втором случае (б) взаимодействие между расплавленным едким кали и жидким натрием осуществляется противотоком при температуре 440°C в реакционной колонке из никеля*.

Этими же способами получают сплав калия с натрием, который применяется как жидкий металлический теплоноситель в атомных реакторах. Сплав калия с натрием используется также как восстановитель в производстве титана.

* Здесь имеет место обычное смещение вправо этих реакций. Ряд напряжений к ним применять нельзя. О применении ряда напряжений см. § 114.

Физические свойства. Натрий и калий — серебристо-белые металлы, плотность первого — 0,97 г/см³, второго — 0,86 г/см³, очень мягкие, легко режутся ножом. Натрий окрашивает пламя горелки в желтый цвет, а калий — в фиолетовый.

Природный натрий состоит из одного изотопа $^{23}_{11}\text{Na}$, калий — из двух стабильных изотопов $^{39}_{19}\text{K}$ (93,08%) и $^{41}_{19}\text{K}$ (6,91%) и одного радиоактивного изотопа $^{40}_{19}\text{K}$ (0,01%). В исследованиях применяются радиоактивные изотопы, получаемые искусственным путем, — $^{22}_{11}\text{Na}$, $^{24}_{11}\text{Na}$ и $^{42}_{19}\text{K}$.

Химические свойства. Как отмечалось, атомы натрия и калия имеют по одному валентному электрону, которые они при химическом взаимодействии легко отдают, переходя в положительно заряженные ионы Na^+ и K^+ . Оба элемента — сильные восстановители.

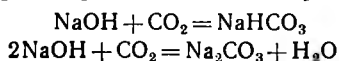
На воздухе натрий и калий быстро окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина. Они легко взаимодействуют со многими неметаллами — галогенами, серой, фосфором и др. Бурно реагируют с водой. С водородом при нагревании образуют гидриды (см. стр. 196).

§ 119. Едкие щелочи

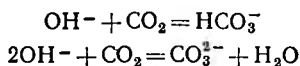
Едкими щелочами называются хорошо растворимые в воде гидроксиды щелочных металлов. Важнейшие из них NaOH и KOH .

NaOH имеет несколько названий: гидроксид натрия, гидроокись натрия, едкий натр; технические названия — каустическая сода, каустик. Названия KOH : гидроксид калия, гидроокись калия, едкое кали.

Едкий натр и едкое кали — белые, непрозрачные, твердые кристаллические вещества. В воде хорошо растворяются с выделением большого количества теплоты. В водных растворах они нацело диссоциированы и являются сильными щелочами. Проявляют все свойства оснований (см. стр. 144). На воздухе поглощают влагу и двуокись углерода, благодаря чему служат осушителями газов. Двуокись углерода поглощают и водные растворы щелочей. Например,



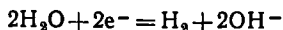
или в ионной форме:



В промышленности едкий натр и едкое кали получают электролизом концентрированных растворов соответственно NaCl и KCl . При этом одновременно получают хлор и водород. Катодом служит железная сетка, анодом — графит.

Схему электролиза (на примере KCl) следует представлять так. KCl полностью диссоциирует на ионы K^+ и Cl^- . При прохождении электрического тока к катоду подходят ионы K^+ , к аноду — хлорид-ионы Cl^- . Калий в ряду напряжений стоит до алюминия и его ионы восстанавливаются (присоединяют электроны) гораздо труднее, чем

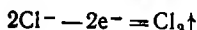
молекулы воды (см. § 75). Ионов же водорода H^+ в растворе очень мало. Поэтому на катоде будут разряжаться только молекулы воды с выделением молекулярного водорода:



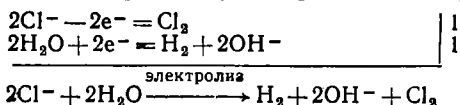
На аноде легче отдают электроны (окисляются) хлорид-ионы, чем молекулы воды. Поэтому на аноде будут разряжаться только хлорид-ионы (а) с образованием молекул (б):



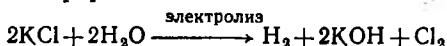
или суммарно:



Общее уравнение электролиза раствора в ионной форме:



или в молекулярной форме:



Уравнение электролиза раствора $NaCl$ аналогично, оно приведено в § 75.

Раствор, содержащий $NaOH$ и $NaCl$, подвергается упариванию, в результате чего выпадает хлорид натрия, который отделяют и используют для дальнейшего электролиза.

Едкий натр получается в очень больших количествах и является одним из важных продуктов основной химической промышленности. Он применяется для очистки нефтяных продуктов — бензина и керосина, для производства мыла, искусственного шелка, бумаги, применяется в текстильной, кожевенной, химической промышленности, а также в быту (каустик, каустическая сода).

Более дорогой продукт — едкое кали — применяется реже, чем $NaOH$. В больших количествах KOH расходуется при варке мыла (см. § 166).

§ 120. Натриевые соли. Калийные удобрения

Натриевые соли. Натрий образует соли со всеми кислотами. Почти все они растворимы в воде. Важнейшими солями натрия являются поваренная соль (см. стр. 204), сода (см. стр. 245) и сульфат натрия (см. стр. 220). На указанных страницах приведены данные о применении солей натрия, а также о нахождении их в природе.

Следует отметить, что все соли натрия (ионы натрия) окрашивают пламя горелки в желтый цвет. Это очень чувствительный метод для обнаружения натрия в соединениях.

Калийные удобрения. Калий — элемент, необходимый для питания растений. Недостаток калия в почве заметно уменьшает урожай

и устойчивость растений к неблагоприятным условиям. Поэтому около 90% добываемых солей калия используют в качестве калийных удобрений.

Важнейшими калийными удобрениями являются:

1) сырые соли, представляющие собой размолотые природные соли, преимущественно минералы сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и каинит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

2) концентрированные удобрения, получаемые в результате переработки природных калийных солей — это KCl и K_2SO_4 ;

3) древесная и торфяная зола, содержащие поташ K_2CO_3 .

Соли калия (ионы калия) окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Однако в присутствии даже ничтожных количеств соединений натрия фиолетовый цвет маскируется желтым. В этом случае его можно заметить через синее стекло, поглощающее желтые лучи.

§ 121. Общая характеристика подгруппы бериллия

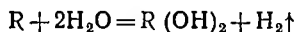
Эту подгруппу составляют металлы бериллий, магний и щелочноземельные металлы. Щелочноземельные металлы — это кальций, стронций, барий и радий. Своё название они получили потому, что их оксиды («земли») дают с водой щелочные растворы.

Атомы элементов подгруппы бериллия на внешнем энергетическом уровне имеют по два электрона в состоянии s^2 — они являются s -элементами. Отдавая их, проявляют в соединениях степень окисления +2. Все металлы подгруппы — сильные восстановители, однако несколько более слабые, чем щелочные металлы.

С ростом порядкового номера отдача электронов облегчается, а потому металлические свойства элементов закономерно возрастают. Более ярко они проявляются у щелочноземельных металлов.

Металлы подгруппы бериллия химически довольно активны. На воздухе окисляются, при этом получают основные оксиды типа RO (R — элемент), которым отвечают основания типа $\text{R}(\text{OH})_2$. Растворимость и основной характер оснований возрастают от Be к Ra . $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотерное соединение.

По свойствам бериллий и магний несколько отличаются от щелочноземельных металлов. Например, Be с водой не взаимодействует, Mg взаимодействует лишь при нагревании, а остальные элементы — при обычных условиях:



Щелочноземельные металлы с водородом образуют гидриды общей формулы RH_2 .

Из элементов подгруппы бериллия наибольшее значение имеет кальций.

§ 122. Кальций

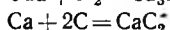
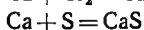
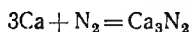
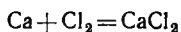
Кальций — химический элемент II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Ca, порядковый номер 20, электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Относится к щелочноземельным металлам.

Нахождение в природе. Кальций относится к распространенным элементам. Общее содержание его в земной коре составляет 3,6%. В природе наиболее широко распространены следующие соединения кальция: минерал кальцит CaCO_3 (из него образованы массивы известняка, мрамора и мела), гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 . Кальций в виде фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входит в состав апатитов, фосфоритов и костей животных. Он содержится в природных водах и почве.

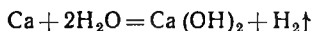
Получение. В промышленности кальций получают электролизом смеси расплавленных солей: 6 частей хлорида кальция CaCl_2 и 1 части фторида кальция CaF_2 . Последний добавляется для понижения температуры плавления хлорида кальция.

Физические свойства. Кальций — серебристо-белый и довольно твердый металл, легкий (пл. 1,55 г/см³). Температура плавления и кипения выше, чем у щелочных металлов. Природный кальций состоит из смеси шести изотопов с массовыми числами 40 (основной изотоп), 42, 43, 44, 46 и 48. В исследованиях применяется искусственный изотоп $^{45}_{20}\text{Ca}$.

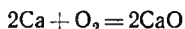
Химические свойства. Так как у кальция на внешнем энергетическом уровне содержатся 2 электрона, то его степень окисления всегда равна +2. На воздухе кальций окисляется, поэтому его хранят в закрытых сосудах, обычно в керосине. При обычных условиях кальций реагирует с галогенами, а с серой, азотом и углеродом — при нагревании:



Будучи активным металлом, вытесняет водород из воды:



При нагревании на воздухе сгорает, образуя окись кальция:



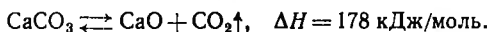
Кальций с водородом образует гидрид кальция CaH_2 , с углеродом — карбид кальция CaC_2 .

§ 123. Известняк, негашеная и гашеная известь

Известняк. Известняк — распространенная горная порода. Многие горные хребты состоят из известняка и мела. Часто с ними встречается и мрамор, образовавшийся в далекие геологические эпохи из известняка и мела под действием большого давления и высокой температуры. По химическому составу известняк, мел и мрамор являются карбонатом кальция CaCO_3 .

Известняк распространен по всей территории СССР. Он принадлежит к числу наиболее распространенных полезных ископаемых. Известняк употребляется как строительный камень, а также для получения CaO и CO_2 (см. стр. 243). В больших количествах он используется в металлургической промышленности.

Негашеная и гашеная известь. В промышленности негашеная известь (технические названия: жженая известь, или кипелка) получается при обжиге известняка, мела или других карбонатных пород:



Эта реакция эндотермическая — проходит с поглощением теплоты. Термическая диссоциация на окись кальция и двуокись углерода наступает при атмосферном давлении уже при 900°C . Реакция обратимая (гетерогенное равновесие) и при понижении температуры или повышении парциального давления двуокиси углерода может пойти в обратном направлении. Чтобы этого избежать, обжиг известняка ведется при $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$ с удалением двуокиси углерода.

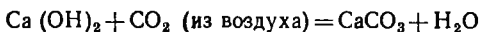
Негашеная известь энергично взаимодействует с водой с образованием гидроксида кальция:



Эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты. Техническое название гидроксида кальция — *гашеная известь*. Если гашеная известь приготовлена в виде порошка, то она называется *пушонкой*.

Смесь гашеной извести, песка и воды называется строительным или известковым раствором. Он применяется в качестве штукатурки, а также для скрепления кирпичей при кладке стен, хотя в последнем случае обычно используют цементные растворы.

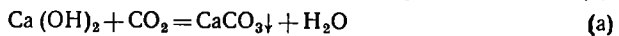
Затвердевание известкового раствора происходит в результате одновременного протекания двух процессов: 1) выпадения из пересыщенного раствора кристаллов гидроксида кальция, которые прочно связывают между собой частицы песка, 2) образования карбоната кальция в результате реакции:



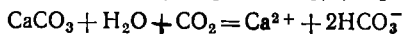
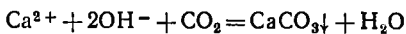
Гашеная известь — твердое вещество белого цвета, растворима в воде, однако растворимость ее невелика (при 20°C 1,6 г в 1 л воды).

Раствор гашеной извести в воде называется *известковой водой*. Он обладает щелочными свойствами.

При пропускании через известковую воду двуокиси углерода раствор мутнеет (а), а при дальнейшем пропускании муть исчезает (б):



или в ионной форме:

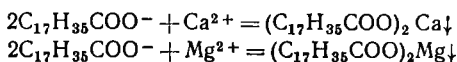


§ 124. Жесткость воды и способы ее устранения

В природе чистая вода не встречается — она всегда содержит примеси каких-либо веществ. В частности, взаимодействуя с солями, содержащимися в земной коре, она приобретает определенную жесткость.

Жесткость воды — совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Если концентрация этих ионов велика, то воду называют жесткой, если мала — мягкой.

Именно эти ионы придают специфические свойства природным водам. При стирке белья жесткая вода не только ухудшает качество стираемых тканей, но и приводит к повышенным затратам мыла, которое расходуется на связывание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :



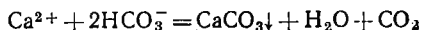
и пена образуется лишь после полного осаждения этих ионов. Правда, некоторые синтетические моющие средства хорошо моют в жесткой воде, так как кальциевые и магниевые соли этих веществ легко растворяются в воде.

В жесткой воде с трудом развариваются пищевые продукты, а сваренные в ней овощи невкусны. Очень плохо заваривается чай и вкус его теряется. В то же время в санитарно-гигиеническом отношении эти ионы не представляют опасности. Правда, при большом содержании ионов Mg^{2+} (как в море или океане) вода горьковата на вкус и вызывает послабляющее действие на кишечник человека.

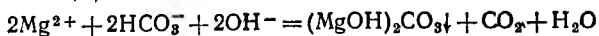
Жесткая вода непригодна для использования в паровых котлах: растворенные в ней соли при кипячении образуют на стенках котлов слой накипи, который плохо проводит теплоту. Это приводит к перерасходу топлива, к преждевременному износу котлов, а иногда, в результате перегрева котлов, и к аварии. Так же образуется и накипь в чайниках. Наконец, жесткость воды вредна для металлических конструкций, трубопроводов, кожухов охлаждаемых машин.

Ионы Ca^{2+} обуславливают кальциевую жесткость, а ионы Mg^{2+} магниевую жесткость. Общая жесткость складывается из кальциевой и магниевой, т. е. из суммарной концентрации в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

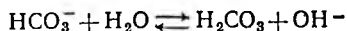
По отношению к процессам умягчения воды различают жесткость карбонатную и некарбонатную. Карбонатной называется жесткость, вызванная присутствием той части ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде гидрокарбонатным ионам HCO_3^- . Иными словами, карбонатная жесткость вызвана присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, образующиеся при этом малорастворимые карбонаты выпадают в осадок и общая жесткость воды уменьшается на величину карбонатной жесткости. Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. При кипячении ионы Ca^{2+} осаждаются в виде карбоната:



а ионы Mg^{2+} — в виде основного карбоната или в виде гидроксида магния (при $pH > 10,3$):



(ионы OH^- образуются за счет взаимодействия ионов HCO_3^- с водой:



и равновесие при нагревании смещается вправо).

Остальная часть жесткости, сохраняющаяся после кипячения воды, называется некарбонатной. Она определяется содержанием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов. При кипячении эти соли не удаляются, а поэтому некарбонатную жесткость называют также постоянной жесткостью.

Рассмотрим теперь количественную характеристику жесткости воды. Степень жесткости воды выражается по-разному. В СССР ее выражают числом миллиграмм-эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Так как масса 1 мг-экв ионов Ca^{2+} 20,04 мг, а 1 мг-экв ионов Mg^{2+} — 12,16 мг, то, согласно определению, общую жесткость воды J в мг-экв/л можно вычислить по формуле:

$$J = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16},$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[Mg^{2+}]$ — концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/л. Жесткость сильно умягченной или дистиллированной воды выражают в микрограмм-эквивалентах на 1 кг (1 мг-экв/кг = 0,001 мг-экв/л).

Правда, до 1952 г. в СССР жесткость воды оценивалась с помощью так называемых градусов жесткости, которые измерялись числом граммов CaO в 100 л природной воды. При этом все соли кальция и магния по эквивалентам пересчитывались в CaO . Один градус по этой шкале соответствовал содержанию 1 г CaO в 100 л воды или 0,01 г CaO в 1 л. Современная шкала жесткости — в мг-экв/л — более рациональна. В других странах также применяются различные условные единицы жесткости, называемые градусами.

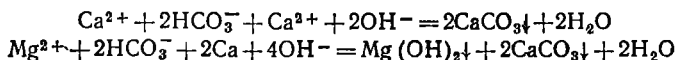
Для перехода от градусов жесткости к выражению жесткости в мг-экв/л надо число градусов умножить на 0,357. Например, если жесткость воды равна 10° , то в мг-экв/л она составит $10 \cdot 0,357 = 3,57$ мг-экв/л. Для перехода же от мг-экв/л к градусам надо число мг-экв/л умножить на 2,8. Например, жесткость воды, равная 3,57 мг-экв/л, будет соответствовать $3,57 \cdot 2,8 = 10^\circ$.

По величине жесткости природную воду различают как очень мягкую — с жесткостью до 1,5 мг-экв/л; мягкую — от 1,5 до 4 мг-экв/л; средней жесткости — от 4 до 8 мг-экв/л; жесткую — от 8 до 12 мг-экв/л и очень жесткую — свыше 12 мг-экв/л.

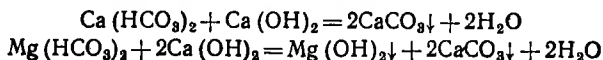
Особенно большой жесткостью отличается вода морей и океанов. Так, например, кальциевая жесткость воды в Черном море составляет 12 мг-экв/л, магниевая — 53,5 мг-экв/л и общая — 65,5 мг-экв/л, а в Каспийском море кальциевая жесткость равна — 36,4 мг-экв/л, магниевая — 30 мг-экв/л и общая 66,4 мг-экв/л. В океанах же средняя кальциевая жесткость равняется 22,5 мг-экв/л, магниевая — 108 мг-экв/л и общая 130,5 мг-экв/л.

Жесткость воды хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 мг-экв/л (ГОСТ 2874—54).

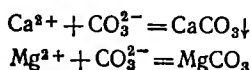
Очень часто жесткую воду перед употреблением умягчают. Обычно это достигается обработкой воды различными химическими веществами. Так, карбонатную жесткость можно устранить добавлением гашеной извести:



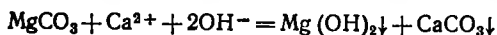
или в молекулярной форме:



При одновременном добавлении извести и соды можно избавиться от карбонатной и некарбонатной жесткости (известково-содовый способ). Карбонатная жесткость при этом устраняется известью (см. выше), а некарбонатная — содой:



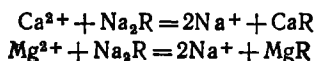
и далее:



Применяются и другие способы устранения жесткости воды, среди которых один из наиболее современных основан на применении *катионитов* (катионитный способ). Катиониты — это синтетические ионообменные смолы и алюмосиликаты, например $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

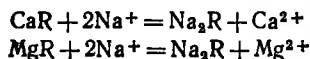
Их состав условно можно выразить общей формулой Na_2R , где Na^+ — весьма подвижный катион и R^- — частица катионита, несущая отрицательный заряд. Так, в приведенном примере $\text{R} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Если пропускать воду через слои катионита, то ионы натрия будут обмениваться на ионы кальция и магния. Схематически эти процессы можно выразить уравнениями:



Таким образом, ионы кальция и магния переходят из раствора в катионит, а ионы натрия — из катионита в раствор, жесткость воды при этом устраняется.

После использования большей части ионов натрия катиониты обычно регенерируют. Для этого их выдерживают в растворе хлорида натрия, при участии которого происходит обратный процесс — ионы натрия замещают в катионите ионы кальция и магния, которые переходят в раствор:



Регенерированный катионит снова может быть использован для умягчения жесткой воды.

§ 125. Общая характеристика подгруппы бора

Главную подгруппу III группы (подгруппу бора) составляют элементы бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Все они относятся к *p*-элементам. Их атомы на внешнем энергетическом уровне содержат по три электрона, чем объясняется сходство в ряде свойств. В химических соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +3

(бор также и — 3), хотя для таллия более устойчивой является степень окисления +1.

Металлические свойства элементов подгруппы бора выражены значительно слабее, чем у элементов подгруппы бериллия.

Так, элемент бор, у атомов которого электроны расположены на двух энергетических уровнях, относится к неметаллам.

В дальнейшем внутри подгруппы с возрастанием заряда ядра (а следовательно, и числа энергетических уровней) металлические свойства усиливаются. Алюминий — уже металл, но не типичный. Его гидроксид обладает амфотерными свойствами. У таллия более сильно выражены металлические свойства, а в одновалентном состоянии он близок к металлам I группы.

Все элементы подгруппы бора образуют оксиды типа R_2O_3 (R — элемент). Им отвечают гидроксиды состава $R(OH)_3$. Исключая бор, в водных растворах элементы могут находиться в виде гидратированных ионов R^{3+} . Бор — кислотообразующий элемент.

Из металлов главной подгруппы III группы наибольшее значение имеет алюминий.

§ 126. Алюминий

Алюминий — химический элемент III группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Al , порядковый номер 13, металл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Входит в подгруппу бора.

Природные соединения алюминия. Алюминий относится к числу весьма распространенных элементов. Среди металлов по распространенности в природе ему принадлежит первое место. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Важнейшие природные соединения алюминия — алюмосиликаты, боксит, корунд и криолит.

Алюмосиликаты составляют основную массу земной коры. Их можно рассматривать как соли, образованные оксидами алюминия, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов. При выветривании многих алюмосиликатов образуется глина (стр. 250). Основной состав глины отвечает формуле $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Алюмосиликат состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — нефелин — относится к важнейшим алюминиевым рудам. Крупные залежи нефелина находятся на Кольском полуострове и в Красноярском крае.

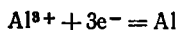
Бокситы — горная порода, состоящая главным образом из гидратированного оксида алюминия и оксидов железа, которые придают им красный цвет. Содержат от 30 до 60% Al_2O_3 . Именно из бокситов получают алюминий. Месторождения боксита имеются на Урале, в Ленинградской области, в Башкирской АССР, Казахстане, Сибири и других местах.

Корунд — минерал состава Al_2O_3 , обладает большой твердостью, применяется как абразивный материал.

Криолит — минерал состава $AlF_3 \cdot 3NaF$ или Na_3AlF_6 , в настоящее время приготавливается искусственным путем, применяется в металлургии алюминия.

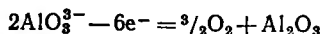
Получение. В промышленности алюминий получают электролизом оксида алюминия, расплавленного в криолите.

Чистый оксид алюминия Al_2O_3 , свободный от воды, оксидов железа, а также от двуокиси кремния, получают из боксита и в последние годы из нефелина. Он хорошо растворяется в расплавленном криолите. При электролизе такого расплава алюминий выделяется на катоде:



и в жидком виде накапливается на дне ванны.

На графитовом аноде разряжаются алюминат-ионы AlO_3^{3-} :



Алюминат-ионы AlO_3^{3-} образуются при термической диссоциации оксида алюминия:



Выделяющийся кислород окисляет углерод анода до CO и CO_2 . Материал анода при этом быстро расходуется, а потому его все время заменяют.

Условия электролиза: температура — около $1000^\circ C$, сила тока — до 60 000 А, напряжение — 4 — 6 В. Получение алюминия требует большого расхода электроэнергии. Для получения 1 т алюминия расходуется 20 тыс. кВт·ч электроэнергии, свыше 2 т окиси алюминия, до 0,1 т криолита и свыше 40 кг графитового анода.

Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый металл, легкий, но механически прочный. Плотность его равна $2,7 \text{ г/см}^3$, т. пл. $660^\circ C$. Обладает хорошей электропроводностью и теплопроводностью, но уступает меди. Легко поддается обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку, отливается. Легко образует сплавы. При $600^\circ C$ алюминий становится хрупким и его можно истолочь в зерна или в порошок. Природный алюминий состоит из одного изотопа $^{27}_{13}Al$ (100%).

Химические свойства. У атома алюминия на внешнем энергетическом уровне находятся три электрона, которые он отдает при химическом взаимодействии. Во всех своих соединениях алюминий имеет степень окисления, равную +3. Он является сильным восстановителем.

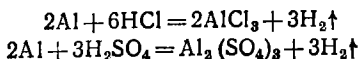
Алюминий легко соединяется с кислородом уже при обыкновенной температуре. При этом поверхность его покрывается оксидной пленкой Al_2O_3 , предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Толщина оксидной пленки составляет 0,00001 мм. Она прочна, тверда и гибка, не отстает при растягивании, сжатии, закручивании и изгибе. Оксидная пленка придает поверхности матовый вид. Благодаря ей алюминий не разрушается (не корродирует) от влаги и воздуха.

Если оксидную пленку удалить (например, потерев поверхность изделия наждачным порошком или опустив его в горячий раствор щелочи), то алюминий будет взаимодействовать с водой:

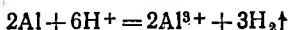


При обыкновенной температуре алюминий практически не взаимодействует с концентрированной и сильно разбавленной азотной кисло-

той * (в результате образования защитной оксидной пленки); поэтому HNO_3 хранят и перевозят в алюминиевой таре. Однако он растворяется в соляной и серной кислотах:



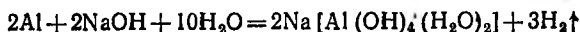
или в ионной форме



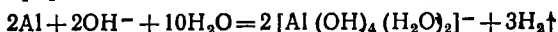
В отличие от многих металлов на алюминий очень сильно действуют растворы щелочей. Например,



Так как в действительности образуются гидроксокомплексы (стр. 145), то точнее уравнение реакции следует писать так:



или в ионной форме:



В алюминиевой посуде или таре нельзя хранить щелочи и щелочные растворы.

По предложению химика А. И. Горбова, в русско-японскую войну взаимодействием алюминия со щелочью получали водород для аэростатов, что связано было с легкостью перевозки исходных веществ.

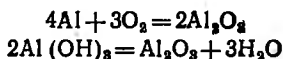
При нагревании алюминий реагирует с галогенами, а при высокой температуре — с серой, азотом и углеродом:



§ 127. Оксид и гидроксид алюминия

Оксид алюминия (старое название — глинозем) Al_2O_3 — вещество белого цвета, весьма тугоплавкое, с очень высокой твердостью. Исходный продукт для получения алюминия. В природе встречается в виде корунда и различных его разновидностей. Если бесцветные кристаллы корунда окрашены примесями в синий цвет, то они называются сапфирами, в фиолетовый — аметистами, в красный — рубинами. Кристаллы рубинов с примесями оксида хрома (III) используются в качестве лазеров.

В лаборатории оксид алюминия получают сжиганием алюминия в кислороде или прокаливанием гидроксида алюминия:

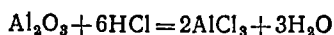


В промышленности его получают из бокситов или нефелинов.

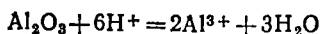
* Весьма медленно алюминий растворяется в азотной кислоте средних концентраций.

Оксид алюминия не растворяется в воде и с ней не реагирует. Он амфотерен: взаимодействует с кислотами (правда, с большим трудом) и щелочами:

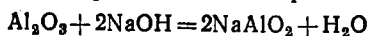
а) с соляной кислотой:



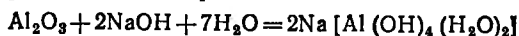
или



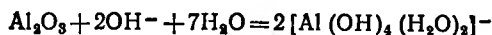
б) при сплавлении с твердым едким натром:



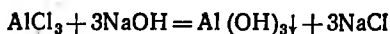
в) с раствором едкого натра:



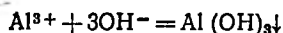
или



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — белое твердое вещество, в воде не растворимо. Получается косвенным путем — из солей алюминия действием на них щелочей:



или



$\text{Al}(\text{OH})_3$ — типичный амфотерный гидроксид. При взаимодействии с кислотами образует соли, содержащие катионы алюминия, при взаимодействии со щелочами образует алюминаты, т. е. соли, у которых алюминий входит в состав аниона. Соответствующие уравнения реакций приведены на стр. 145.

В присутствии избытка ионов H^+ (т. е. в кислой среде) в водном растворе преобладает ион Al^{3+} , точнее гидратированный ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а в щелочной среде находятся ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; но обычно преимущественно образуется первый — однозарядный анион алюминия.

§ 128. Техническое значение алюминия. Алюминотермия

Физические и химические свойства алюминия обусловили его широкое применение в технике. Пророческими оказались слова Н. Г. Чернышевского: «Этому металлу суждено великое будущее. Перед вами, друзья, металл социализма».

Крупным потребителем алюминия является авиационная промышленность: самолет на $\frac{2}{3}$ состоит из алюминия и его сплавов, а авиационный мотор — на $\frac{1}{4}$ из сплавов алюминия. Поэтому алюминий называют крылатым металлом.

Из алюминия изготавливают кабели и провода: при одинаковой электропроводности (определяемой поперечным сечением проводника) масса их в 2 раза меньше, чем соответствующих изделий из меди.

В машиностроении, учитывая коррозионную устойчивость алюминия, из него изготавливают детали аппаратов и тару для азотной кисло-

ты. Корпуса автобусов, троллейбусов, цельнометаллических вагонов делаются из алюминия. В пищевой промышленности из алюминия изготовляют упаковку, посуду. Для туриста лучший чайник алюминиевый, в нем быстрее закипает вода.

Алюминий и его сплавы необходимы для танкостроения, артиллерии, изготовления взрывчатых веществ, осветительных и зажигательных снарядов.

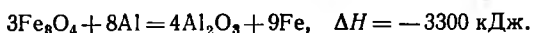
Порошок алюминия применяется в качестве серебристой краски для защиты железных изделий от коррозии.

В производстве металлов алюминий занимает второе место после железа.

Одно из важнейших применений алюминия в металлургии — получение с его помощью металлов из оксидов. В этом случае используется сильная восстановительная способность алюминия. Он отнимает кислород у многих оксидов металлов. Способ восстановления металлов из их оксидов с помощью металлического алюминия называется *алюминотермией*. Алюминотермия открыта русским химиком Н. Н. Бекетовым.

При алюминотермии реакция протекает очень быстро, выделяется большое количество теплоты, а температура смеси достигает 3500°C . В этих условиях восстановленный металл получается в жидком состоянии, а на поверхность всплывает оксид алюминия в виде шлака.

Смесь эквивалентных количеств порошка алюминия и железной окалины называется *термитом*. Реакция горения термита протекает по уравнению



Выделяющейся теплоты вполне достаточно для полного расплавления получаемого железа.

Алюминотермия применяется для получения хрома, марганца, ванадия, титана, циркония и других металлов из их оксидов, а также для получения специальных сталей. Широко применяется термитная сварка рельсов, железных и стальных труб.

Глава XIV

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП (ХРОМ, ЖЕЛЕЗО)

§ 129. Общая характеристика подгруппы хрома

Побочную подгруппу VI группы составляют элементы хром, молибден и вольфрам. Они относятся к *d*-элементам. Их атомы на внешнем энергетическом уровне содержат: у хрома и молибдена по одному электрону, у вольфрама — два электрона. Это обуславливает их металлический характер и отличие от элементов главной подгруппы.

Имея незавершенный *d*-подуровень второго снаружи уровня (у хрома и молибдена — 5 электронов, у вольфрама — 4), эти элементы проявляют максимальную степень окисления, равную +6. В этой степени окисления они образуют оксиды типа RO_3 (R — элемент), которым соответствуют кислоты общей формулы H_2RO_4 . Сила кислот зако-

номерно падает от хромовой до вольфрамовой. Большинство солей этих кислот в воде малорастворимы, однако хорошо растворяются соли щелочных металлов и аммония.

Элементы подгруппы хрома в своих соединениях проявляют также степени окисления +5, +4, +3, +2. Но наиболее типичны соединения высшей степени окисления, которые во многом весьма похожи на аналогичные соединения серы. С водородом элементы подгруппы хрома соединений не образуют.

С ростом порядкового номера в подгруппе возрастает точка плавления металлов. Вольфрам плавится при 3390°C. Это самый тугоплавкий металл. Поэтому он используется для изготовления нитей в электрических лампочках накаливания.

Металлы подгруппы хрома в обычных условиях весьма устойчивы на воздухе и в воде. При нагревании взаимодействуют с кислородом, галогенами, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и др. Известны их многочисленные сплавы с другими элементами. Эти сплавы и сами металлы — весьма ценные материалы современной техники.

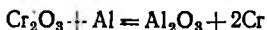
По физическим и химическим свойствам молибден и вольфрам похожи и несколько отличаются от хрома. Химическая активность металлов в ряду хром — молибден — вольфрам заметно понижается.

§ 130. Хром

Хром — химический элемент побочной подгруппы VI группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Cr, порядковый номер 24, металл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^1$.

Нахождение в природе. Хром встречается в виде соединений в различных минералах. Наиболее распространен минерал хромит, или хромистый железняк, $FeCr_2O_4$, богатые месторождения которого имеются на Урале и в Казахстане. Общее содержание хрома в земной коре составляет 0,03 вес. %. Хром обнаружен на Солнце, звездах и в метеоритах.

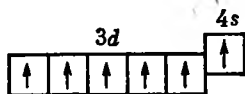
Получение. Металлический хром получают восстановлением оксида хрома (III) при нагревании с алюминием, т. е. методом металлотермии:



Металлический хром получают также электролизом водных растворов соединений хрома.

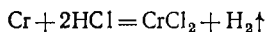
Физические свойства. Хром — серовато-белый блестящий металл. Из металлов он самый твердый (пл. 7,2 г/см³, т. пл. 1855°C). Природный хром состоит из смеси пяти изотопов с массовыми числами 50, 52, 53, 54 и 56. Радиоактивные изотопы получены искусственно.

Химические свойства. Расположение электронов на 3d- и 4s-подуровнях атома хрома можно представить схемой:

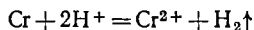


Отсюда следует, что хром может проявлять переменную степень окисления от +1* до +6. Но наиболее устойчивы соединения хрома со степенями окисления +2, +3 и +6. Таким образом, в образовании химических связей участвует не только электрон внешнего уровня, но и пять электронов *d*-подуровня второго снаружи уровня.

Как и у алюминия, на поверхности хрома имеется оксидная пленка Cr_2O_3 . Поэтому хром в разбавленных серной и соляной кислотах начинает растворяться не сразу, а после растворения оксидной пленки:



или

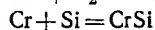
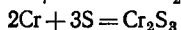
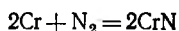
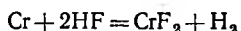


В азотной и концентрированной серной кислотах хром не растворяется в результате упрочнения оксидной пленки, т. е. хром в этом случае переходит в пассивное состояние. По этой же причине не взаимодействуют с хромом разбавленные серная и соляная кислоты, содержащие растворенный кислород. Пассивацию хрома можно устранить очисткой поверхности металла.

При высокой температуре хром горит в кислороде, образуя Cr_2O_3 . Раскаленный хром реагирует с парами воды:



Металлический хром при нагревании реагирует также с галогенами, галогеноводородами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором. Например:

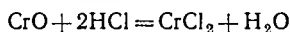


Применение. Вследствие легкой пассивируемости хром используют для получения покрытий на металлах — хромирование. Он также применяется для получения различных сплавов, так как придает сталям жаропрочность, твердость, кислотоупорность и коррозионную стойкость. Хром содержат все нержавеющие стали. Широкое применение находят соединения хрома.

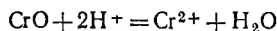
§ 131. Оксиды и гидроксиды хрома

Хром образует три оксида — CrO , Cr_2O_3 и CrO_3 .

Оксид хрома (II), или закись хрома, CrO — пирофорный черный порошок. Получается окислением амальгамы хрома кислородом воздуха. Растворяется в разбавленной соляной кислоте:



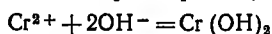
или



На воздухе при нагревании выше 100°C оксид хрома (II) превращается в оксид хрома (III).

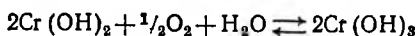
* Известно только одно соединение Cr (I), оно окрашено в синий цвет и чрезвычайно неустойчиво.

Гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ получают в виде желтого осадка при действии раствора щелочи на хлорид хрома (II) CrCl_2 :

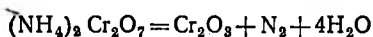


$\text{Cr}(\text{OH})_2$ обладает основными свойствами. Является восстановителем. При прокаливании превращается в Cr_2O_3 .

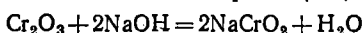
Следует подчеркнуть, что все соединения хрома (II) довольно неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха в соединении хрома (III). Например:



Оксид хрома (III), или окись хрома, Cr_2O_3 — тугоплавкий порошок зеленого цвета. По твердости близок к корунду, поэтому входит в состав полирующих средств. Получается соединением элементов при высокой температуре. В лаборатории оксид хрома (III) можно получить нагреванием дихромата аммония:

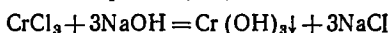


Как и Al_2O_3 , оксид хрома (III) амфотерен. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами образуются соединения хрома (III), растворимые в воде:

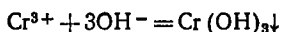


NaCrO_2 — хромит натрия — соль хромистой кислоты HCrO_2 , существующей лишь в растворе.

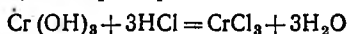
Оксид хрома (III) с водой не взаимодействует, однако ему соответствует гидроксид хрома (III) — $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Последний получают в виде студнеобразного осадка серо-зеленого цвета действием растворов щелочей на растворы солей хрома (III):



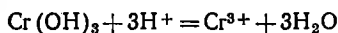
или



Гидроксид хрома (III) обладает амфотерными свойствами — реагирует с кислотами и щелочами. При растворении в кислотах образуются соли хрома (III), например:

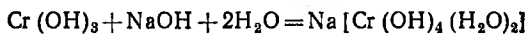


или

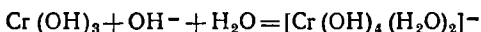


Соли хрома (III) сходны с солями алюминия. Они легко подвергаются гидролизу. В водных растворах катион Cr^{3+} встречается только в виде гидратированного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который придает раствору фиолетовый цвет (для простоты пишут Cr^{3+}).

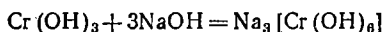
При растворении в щелочах образуются гидроксохромиты (стр. 288), например:



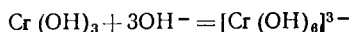
или



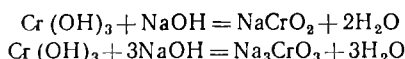
Это же взаимодействие можно выразить уравнением:



или



При сплавлении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ со щелочами получают метакромиты или ортохромиты:



Среди хромитов следует различать метакромиты (например, NaCrO_2), ортохромиты (например, Na_3CrO_3) и гидроксохромиты (например, $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$).

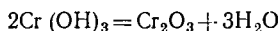
Гидроксохромиты образуются также при обработке солей хрома (III) избытком щелочей. В водном щелочном растворе существуют ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (аналогия с гидроксоалюминатами, см. стр. 145). Они придают раствору изумрудно-зеленый цвет. Эти ионы менее прочны, чем соответствующие ионы алюминия. При кипячении их с водой выпадает гидроксид хрома (III).

Из амфотерности гидроксида хрома (III) можно сделать вывод, что в водном растворе существует равновесие, которое можно выразить уравнением:

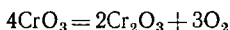


Добавление кислоты смещает равновесие влево, добавление щелочи — вправо.

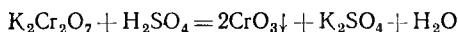
При прокаливании гидроксида хрома (III) образуется оксид хрома (III):



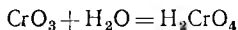
Оксид хрома (VI), или трехокись хрома CrO_3 — темно-красное кристаллическое вещество. Сильный окислитель: окисляет иод, серу, фосфор, углерод, спирты, кислоты, превращаясь при этом в Cr_2O_3 . При нагревании до 250°C разлагается:



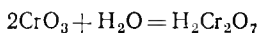
Получается при взаимодействии концентрированной серной кислоты с насыщенным раствором дихромата натрия или калия:



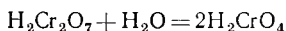
CrO_3 имеет только кислотный характер: легко растворяется в воде, образуя хромовые кислоты. С избытком воды образует хромовую кислоту H_2CrO_4 :



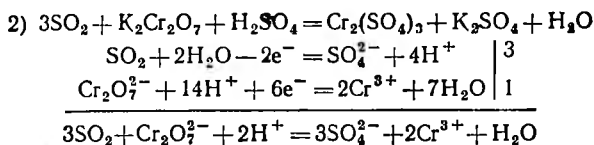
При большой концентрации CrO_3 образуется двуххромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



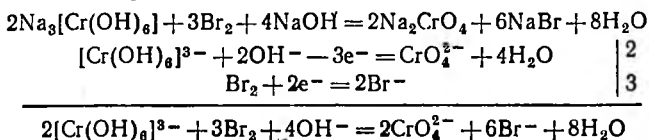
которая при разбавлении переходит в хромовую кислоту:



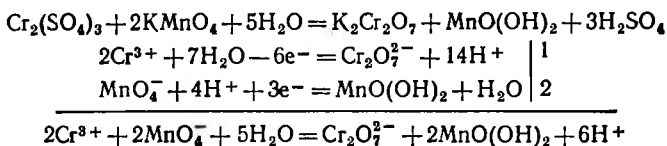
Хромовые кислоты существуют только в водном растворе. Однако их соли весьма устойчивы.



Соединения хрома (III) в щелочной среде — сильные восстановители. Под действием различных окислителей — Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , KMnO_4 и других — они переходят в соединения хрома (VI) — хроматы:



Сильные окислители, такие, как KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, в кислой среде переводят соединения Cr (III) в дихроматы:



Таким образом, окислительные свойства последовательно усиливаются в ряду изменения степеней окисления: $\text{Cr} \xrightarrow{+2} \text{Cr} \xrightarrow{+3} \text{Cr} \xrightarrow{+6}$. Соединения Cr (II) — сильные восстановители, легко окисляются, превращаясь в соединения хрома (III). Соединения хрома (VI) — сильные окислители, легко восстанавливаются в соединения хрома (III). Соединения с промежуточной степенью окисления, т. е. соединения хрома (III), могут при взаимодействии с сильными восстановителями проявлять окислительные свойства, переходя в соединения хрома (II), а при взаимодействии с сильными окислителями (например, бромом, KMnO_4) проявлять восстановительные свойства, превращаясь в соединения хрома (VI).

Интересно отметить, что соли хрома (III) весьма разнообразны по окраске: фиолетовые, синие, зеленые, коричневые, оранжевые, красные и черные.

Все хромовые кислоты и их соли, а также оксид хрома (VI) ядовиты — поражают кожу, дыхательные пути, вызывают воспаление глаз. Поэтому, работая с ними, необходимо соблюдать все меры предосторожности.

§ 133. Общая характеристика семейства железа

В побочной подгруппе VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится 9 элементов: железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Сходные между собой элементы этой подгруппы образуют горизонтальные группировки, так называемые *триады*. Элементы железо, кобальт и никель обра-

зуют триаду железа, или *семейство железа*. Остальные элементы VIII группы составляют семейство платиновых металлов, которое включает триады палладия и платины. По своим свойствам эти семейства существенно различаются между собой.

Атомы элементов триады железа имеют на внешнем энергетическом уровне по 2 электрона, которые они легко отдают в химических реакциях. Однако они могут отдавать электроны и с 3d-орбиталями второго снаружи уровня. Поэтому в своих устойчивых соединениях эти элементы проявляют степень окисления +2 и +3. Образуют оксиды состава RO и R_2O_3 (R — элемент). Им соответствуют гидроксиды состава $R(OH)_2$ и $R(OH)_3$.

Для элементов триады (семейства) железа характерна особенность присоединять нейтральные молекулы, например, оксида углерода (II), оксида азота (II).

Кобальт и никель менее реакционноспособны, чем железо. При обычной температуре они устойчивы к коррозии на воздухе, в воде и в различных растворах. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют железо и кобальт, а никель — лишь при нагревании. Концентрированная азотная кислота все три металла пассивирует.

Металлы семейства железа при нагревании взаимодействуют с кислородом, парами воды, галогенами, серой, фосфором, кремнием, углеродом и бором. Наиболее устойчивыми являются соединения железа (III), кобальта (II) и никеля (II).

Железо, кобальт и никель в электрохимическом ряду напряжений расположены до водорода, платиновые металлы — после. Поэтому первые распространены в природе в виде соединений (оксиды, сульфиды, сульфаты, карбонаты), в свободном состоянии встречаются редко — в виде железных метеоритов, вторые встречаются только в свободном состоянии. По распространенности в природе за железом следует никель, а затем кобальт.

Соединения элементов семейства железа в степени окисления +2 очень сходны между собой. В состоянии высших степеней окисления проявляют окислительные свойства.

Железо, кобальт, никель и их сплавы — весьма важные материалы современной техники. Но наибольшее значение имеет железо.

§ 134. Железо

Железо — химический элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Fe, порядковый номер 26, металл, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Важнейшие руды железа. Железо после алюминия — самый распространенный в природе металл. Общее содержание его в земной коре составляет 5,1%. В свободном виде находится в падающих на землю метеоритах. Распространены различные соединения железа. Оно входит в состав многих минералов, из которых состоят месторождения железных руд.

Важнейшими железными рудами являются:

- 1) *магнитный железняк* Fe_3O_4 ; крупные месторождения этой руды высокого качества находятся на Урале — горы Высокая, Благодать, Магнитная;
- 2) *красный железняк* Fe_2O_3 ; наиболее мощное месторождение — Криворожское.
- 3) *бурый железняк* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; крупное месторождение — Керченское.

Советский Союз очень богат железными рудами. Помимо названных месторождений, большие залежи их обнаружены в районе Курской магнитной аномалии, на Кольском полуострове, в Сибири и на Дальнем Востоке.

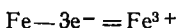
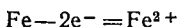
В природе в больших количествах часто встречается колчеданная руда FeS_2 . Как указывалось ранее, серный колчедан служит исходным сырьем для получения серной кислоты.

Физические свойства. Железо — блестящий серебристо-белый металл, пл. $7,87 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1539°C . Обладает хорошей пластичностью. Железо легко намагничивается и размагничивается, а потому применяется в качестве сердечников динамомашии и электромоторов.

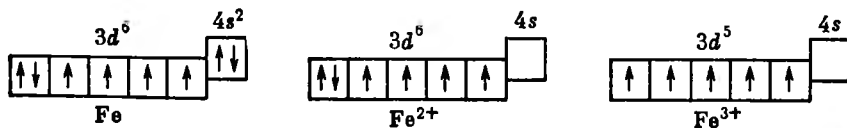
Железо состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56 (основной), 57 и 58. Применяются радиоактивные изотопы ^{55}Fe и ^{59}Fe .

Химические свойства. Расположение электронов по энергетическим уровням у атомов железа можно представить схемой: $2.8.(8+6).2$. На последнем уровне — 2 электрона, на предпоследнем — 14, в том числе 6 сверхоктетных.

В химических реакциях металл помимо электронов внешнего уровня может частично или полностью отдавать сверхоктетные электроны. Это свойственно и атомам железа. Железо, отдавая два внешних электрона, проявляет степень окисления, равную +2; отдавая три электрона (два внешних и один сверхоктетный с предпоследнего энергетического уровня), проявляет степень окисления +3:



Электронные структуры атома железа и ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} для 3d-и 4s-орбиталей

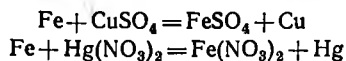


Другие степени окисления для железа не характерны.

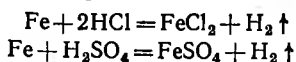
Таким образом, железо образует два ряда соединений. Названия этих соединений — оксидов, оснований и солей — даны в § 58, 60, 61.

В соответствии с местом, занимаемым железом в электрохимическом ряду напряжений, можно сказать, что оно будет вытеснять металлы,

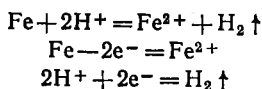
стоящие правее его, из водных растворов их солей. Например:



В разбавленных соляной и серной кислотах железо растворяется, т. е. окисляется ионами водорода:



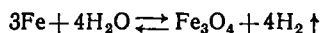
или в ионной форме:



Железо — восстановитель, ионы водорода — окислитель.

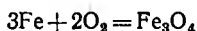
Растворяется железо и в разбавленной азотной кислоте, образуя соль железа (III), воду и продукт восстановления азотной кислоты — NH_3 или N_2O и N_2 .

При высокой температуре (700—900°C) железо реагирует с парами воды:



Этой реакцией пользуются для получения водорода на некоторых предприятиях по гидрированию жиров.

Накаленная железная проволока очень ярко горит в кислороде, образуя окалину:



При нагревании железо взаимодействует с хлором и серой, а при высокой температуре — с углеродом, кремнием и фосфором. Карбид железа Fe_3C называется *цементитом*. Это твердое вещество серого цвета, очень хрупкое и тугоплавкое.

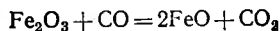
С металлами и неметаллами железо образует сплавы (см. § 112), имеющие исключительно большое значение в народном хозяйстве.

О коррозии железа см. § 116.

§ 135. Соединения железа

Для железа наиболее характерны два типа соединений: соединения железа (II) и железа (III). Известно также небольшое число соединений железа (VI) — ферраты, например, феррат калия K_2FeO_4 , феррат бария BaFeO_4 .

Оксид железа (II) FeO — черный легко окисляющийся порошок. Получается восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) при 500°C:



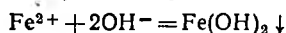
FeO проявляет свойства основных оксидов: легко растворяется в кислотах, образуя соли железа (II).

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — самое устойчивое природное кислородсодержащее соединение железа. Известны α -, γ - и δ -модификации Fe_2O_3 . Растворяясь в кислотах, Fe_2O_3 образует соли железа (III).

Оксид железа (II, III) Fe_3O_4 встречается в природе в виде минерала магнетита. Хороший проводник тока, а потому используется для изготовления электродов.

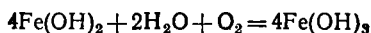
Оксидам соответствуют гидроксиды железа.

Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ образуется при действии щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



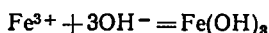
Выпадает осадок белого цвета. В присутствии же воздуха окраска делается зеленоватой, а затем бурой.

Ионы железа (II) Fe^{2+} очень легко окисляются кислородом воздуха или другими окислителями в ионы железа (III) Fe^{3+} . Поэтому в растворах соединений железа (II) всегда имеются ионы железа (III). По этой же причине белый гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ на воздухе становится сначала зеленоватым, а затем бурым, переходя в гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$:

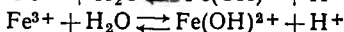
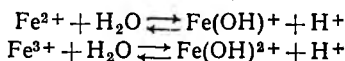


$Fe(OH)_2$ проявляет основные свойства, хорошо растворяется в минеральных кислотах, образуя соли.

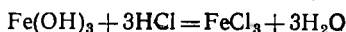
Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ образуется в виде красно-бурого осадка при действии щелочей на соли железа (III):



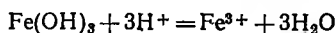
$Fe(OH)_3$ — более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряд иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а значит, Fe^{3+} слабее удерживает гидроксид-ионы, т. е. $Fe(OH)_3$ более легко диссоциирует. Поэтому соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа (III) — очень сильно:



Гидроксид железа (III) обладает слабо выраженной амфотерностью: он растворяется в разбавленных кислотах и в концентрированных растворах щелочей подобно $Cr(OH)_3$ или $Al(OH)_3$:



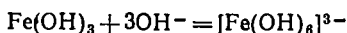
или



и

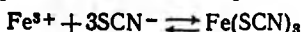


или



Из солей железа наибольшее применение нашли: 1) железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (см. стр. 221); 2) хлорид железа (III) $FeCl_3$, используется как коагулянт при очистке воды, а также как протрава при крашении тканей; 3) сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ применяется как коагулянт, а также для травления металлов; 4) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ используется как протрава при крашении хлопчатобумажных тканей и утяжелитель шелка.

Качественные реакции на ионы железа (II) и железа (III). Ионы железа (III) легко обнаруживаются с помощью бесцветного раствора роданида аммония NH_4SCN или роданида калия KSCN , точнее иона SCN^- . При действии последнего на раствор соли железа (III) образуется соединение кроваво-красного цвета — роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:

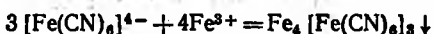


Роданид-ион SCN^- — служит реагентом на ион железа (III).

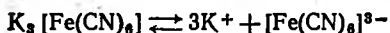
Для обнаружения иона железа (III) удобно применять сложное (комплексное) соединение железа, называемое желтой кровяной солью или гексациано-(II)ферратом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В растворе эта соль диссоциирует на ионы:



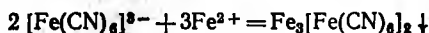
При взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с ионами Fe^{2+} образуется темно-синий осадок — *берлинская лазурь*:



Другое сложное соединение железа — красная кровяная соль, или гексациано-(III)феррат калия, в растворе диссоциирует на ионы по уравнению



а при взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с ионами Fe^{2+} также образуется темно-синий осадок — *турнбулева синь*:



Таким образом, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ являются важными реагентами соответственно на ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} .

§ 136. Доменный процесс

Получение железа из руд основано на восстановлении его оксидов оксидом углерода (II) и углеродом (коксом). При этом получается не чистое железо, а сплав его с углеродом и другими примесями (кремнием, марганцем, серой, фосфором). Этот сплав называется *чугуном* (см. стр. 297).

Выплавка чугуна производится в доменных печах, или домнах. Это сложное сооружение высотой до 81 м с внутренней обкладкой из огнеупорного кирпича и стальным внешним кожухом (для прочности). Верхняя половина домны называется шахтой, верхнее отверстие — колошником, самая широкая часть — распаром, нижняя часть — горном.

Схема доменного процесса представлена на рис. 35.

Исходные материалы: руда в виде оксида железа, кокс, флюсы (плавни). Кокс служит источником теплоты, а также для получения восстановителя — оксида углерода (II). Флюсы превращают пустую породу в легкоплавкие соединения — шлаки.

Домну загружают через колошник исходными материалами (чередующимися слоями). Горение и необходимая температура поддерживаются вдуванием через отверстия в горне горячего воздуха. Производительность домны повышается примерно на $\frac{1}{3}$ при вдувании воздуха, обогащенного кислородом, т. е. при применении кислородного дутья (см. стр. 211).

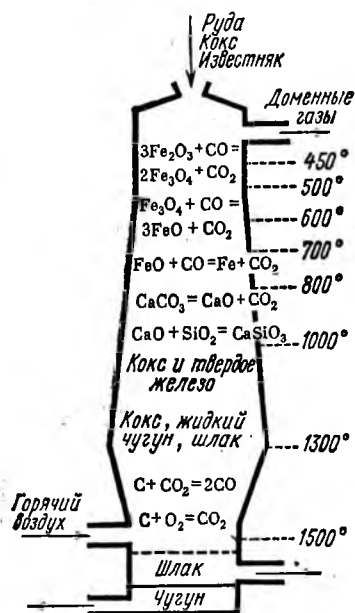
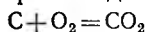


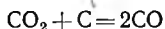
Рис. 35. Химизм доменного процесса

Химизм доменного процесса схематически показан на том же рисунке.

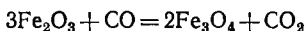
В верхней части горна, где температура достигает 1850°C , происходит интенсивное сгорание кокса в струе вдуваемого воздуха, нагретого до $600\text{--}800^\circ\text{C}$:



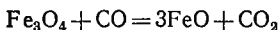
Оксид углерода (IV), проходя через раскаленный кокс, превращается в оксид углерода (II):



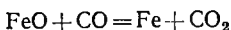
Оксид углерода (II) постепенно восстанавливает руду. При температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$ из оксида железа Fe_2O_3 образуется оксид железа (II, III) $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, или Fe_3O_4 :



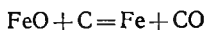
При температуре 600°C Fe_3O_4 восстанавливается до оксида железа (II):



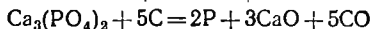
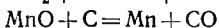
При температуре примерно 700°C оксид железа (II) восстанавливается до свободного металла:



При высоких температурах наряду с оксидом углерода (II) в восстановлении оксидов железа принимает участие углерод (кокс):

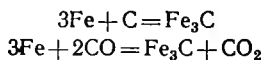


Восстановление железа из руды заканчивается примерно при 1100°C . При этой температуре частично восстанавливаются кремний, марганец и фосфор из их соединений, содержащихся в руде в виде примесей. Эти процессы можно выразить уравнениями:



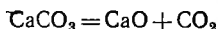
Сера, содержащаяся в исходных материалах в виде соединений (CaSO_4 , FeS_2 и др.), частично превращается в сульфид железа FeS , хорошо растворимый в чугуне.

Восстановленное железо постепенно опускается вниз и, соприкасаясь с раскаленным коксом и оксидом углерода (II), образует с ними карбид железа (цементит):



При этом температура плавления науглероженного железа понижается до 1200°C. Расплавленное железо растворяет в себе углерод, цементит, кремний, марганец, фосфор, серу и образует жидкий чугу́н.

В руде находится пустая порода, содержащая кремнезем и другие оксиды. Для удаления пустой породы в исходные материалы включают *флюсы* — чаще всего известняк CaCO_3 . При высокой температуре известняк разлагается:



Оксид кальция взаимодействует с веществами пустой породы, образуя шлаки, состоящие главным образом из силикатов и алюмосиликатов кальция.

Жидкие чугун и шлак стекают в горн, причем шлак, как более легкий, собирается над чугуном, предохраняя его от действия кислорода. Чугун и шлак выпускают через отверстия, расположенные на разных уровнях (см. рис. 35).

Выходящий из домны газ называется колошниковым или доменным. Он содержит до 30% оксида углерода (II), азот, оксид углерода (IV) и используется для накаливания специальных сооружений — *кауперов*, в которых подогревается подаваемый в домну воздух до 600—800°C.

§ 137. Чугун и стали

Выплавленный в домне чугун содержит железа около 93%, углерода — до 4,5%, кремния — 0,5—2%, марганца — 1—3%, фосфора — 0,02—2,5% и серы — 0,005—0,08%.

Чугун хрупок, не поддается ковке и прокатке.

Различают два вида чугуна: серый и белый.

Серый чугун содержит углерод в виде графита и на изломе имеет серый цвет. В технике он применяется для литья (отливка тяжелых частей машин, маховиков, плит и т. д.).

Белый чугун содержит углерод главным образом в виде цементита Fe_3C , он светлее серого. Весь белый чугун идет на дальнейшую переработку в сталь.

В *твердой стали* содержание углерода составляет от 0,3 до 1,7%. В мягкой стали (раньше ее называли ковким железом) углерода содержится до 0,3%.

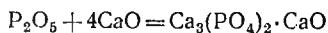
Сталь, в отличие от чугуна, легко поддается ковке и прокатке. При быстром охлаждении она получается очень твердой, при медленном охлаждении — мягкой. Мягкую сталь легко обрабатывать. Из нее изготовляют гвозди, болты, проволоку, кровельное железо, детали машин. Из твердой стали изготавливают инструменты.

Большое значение в современной технике имеют *легированные стали*. Они содержат так называемые легирующие элементы, к которым относятся хром, никель, молибден, ванадий, вольфрам, марганец, медь, кремний и др.

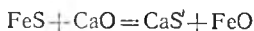
Легирующие элементы добавляются для придания стали определенных свойств. Так, хромоникелевые стали, содержащие помимо неизбежных примесей хром и никель, обладают высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также жаростойкостью. Из них изготавливаются многие части машин и предметы домашнего обихода (нержавеющие ложки, ножи, вилки и др.). Хромомолибденовые и хромованадиевые стали тверды и прочны при повышенных температурах и давлениях. Они идут на изготовление трубопроводов, деталей авиаторов и компрессоров. Из хромовольфрамовых сталей делают режущие инструменты. Марганцовистые стали весьма устойчивы к трению и удару. Их применяют для изготовления камнедробильных машин, железнодорожных скатов, железнодорожных стрелок.

Задача переработки чугуна в сталь сводится к удалению из него избытка углерода и других примесей. Это достигается путем их окисления. При высокой температуре кислород легко соединяется с углеродом и другими примесями, образуя оксиды. Оксид углерода (II) удаляется в виде газа, а остальные оксиды, реагируя с флюсами, образуют шлак, всплывающий на поверхность стали.

Особенно нежелательно в сталях повышенное содержание фосфора и серы: фосфор делает сталь ломкой, а сера вызывает образование трещин при механической обработке раскаленной стали. Эти примеси удаляют, добавляя в расплавленный чугун известь. Оксид фосфора (V) P_2O_5 с известью образует *томасов шлак* состава $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaO$:



Процесс удаления серы можно изобразить уравнением



Томасов шлак используется как фосфорное удобрение.

Основными способами переработки чугуна в сталь являются *мартеновский* и *электротермический*. При мартеновском способе процесс проводится в особых печах, называемых пламенными регенеративными мартеновскими печами. В плавильную ванну печи загружается чугун, а также железный лом, чистая руда (они содержат кислородом известь (флюс)). Печь обогревается газом, который сгорает над загруженной ванной. Температура в печи достигает $1800^\circ C$. Шихта плавится и происходит окисление углерода и примесей кислородом воздуха, поступающего в печь вместе с горючими газами, а также кислородом железного лома и руды. В мартеновском способе получения стали кислородное дутье сильно интенсифицирует процесс: повышается производительность печей, уменьшается расход топлива, возрастает выход стали, улучшается ее качество.

В мартеновской печи легко получать легированные стали. Для этого необходимо перед окончанием плавки добавить необходимые металлы или сплавы.

Однако легированные стали выплавляют обычно в особых электрических печах при температуре свыше 3000°C . Это электротермический способ, применяющийся для получения сталей, содержащих тугоплавкие металлы — молибден, вольфрам и др.

Мартеновским способом производится до 85% стали. Наряду с ним применяются *бессемеровский* и *томасовский* способы.

При бессемеровском способе расплавленный чугун поступает в специальный конвертор — грушевидный стальной сосуд, выложенный внутри огнеупорным материалом (футеровкой). Сосуд может вращаться. На дне конвертора имеется ряд отверстий, через которые продувается воздух. При этом происходит выгорание (окисление) примесей. Образующиеся оксиды марганца и железа реагируют с футеровкой конвертора. В шлаке остаются главным образом кислотные оксиды. Поэтому содержание серы и фосфора в чугуне почти не уменьшается, что является недостатком этого способа.

Томасовский способ служит для переработки чугуна, выплавляемого из железных руд, богатых фосфором. Главное отличие этого способа от бессемеровского состоит в том, что футеровка конвертора делается из доломитовой массы, а в конвертор добавляется известь для связывания оксида фосфора (V), образующегося в результате сгорания фосфора. Получаемый при этом шлак называется томасовским и содержит около 20% P_2O_5 . Химизм всех способов получения стали один и тот же.

Чистое железо как простое вещество можно получить восстановлением оксида железа водородом при нагревании, а также электролизом его солей.

Чугун, сталь и железо — черные металлы — имеют огромное значение в народном хозяйстве СССР. Они служат основой индустриализации страны, развития сельского хозяйства и укрепления обороноспособности страны.

§ 138. Решение типовых задач

Металлы и сплавы

Задача 1. Химическое соединение меди с цинком содержит 60% Cu и 40% Zn. Определить формулу соединения. Сколько килограммов каждого металла надо взять, чтобы получить 250 кг латуни того же состава?

Решение. Формула соединения в общем виде Cu_xZn_y . Для нахождения соотношения между x и y надо разделить массу каждого компонента соединения на соответствующие атомные массы:

$$x:y = \frac{60}{64} : \frac{40}{65} = 0,94 : 0,62.$$

Переходя к соотношению целых чисел, получим

$$x:y = 0,94 : 0,62 = 3:2.$$

Это означает, что в молекуле соединения на 3 атома меди приходится 2 атома цинка, отсюда формула соединения Cu_3Zn_2 .

В латуни медь и цинк взяты в соотношении $60:40=3:2$. Это составит $3+2=5$ частей. Следовательно, нужно взять меди

$$\cdot \frac{250 \cdot 3}{5} = 150 \text{ кг}$$

и цинка

$$\frac{250 \cdot 2}{5} = 100 \text{ кг.}$$

Задача 2. При взаимодействии 2,33 г смеси железа и цинка с кислотой выделилось 896 мл водорода (при н. у.). Сколько граммов железа и цинка содержалось в смеси?

Решение. Пусть число граммов железа в смеси равно x , а число граммов цинка равно y . Количество водорода в литрах, приходящееся на 1 г железа, составит $\frac{22,4}{56}$ г, а на 1 г цинка $\frac{22,4}{65}$ г.

Составляем систему уравнений:

$$\begin{aligned}x + y &= 2,33, \\ \frac{22,4}{56}x + \frac{22,4}{65}y &= 0,896,\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}x + y &= 2,33, \\ 22,4 \cdot 65x + 22,4 \cdot 56y &= 0,896 \cdot 56 \cdot 65.\end{aligned}$$

Решая уравнения, найдем:

$$x = 1,68 \text{ г}, \quad y = 0,65 \text{ г.}$$

Еще проще решается эта задача составлением уравнения с одним неизвестным. Пусть число граммов железа в смеси равно x , тогда число граммов цинка составит $(2,33-x)$. Составляем уравнение:

$$\frac{22,4}{56}x + \frac{22,4}{65}(2,33-x) = 0,896.$$

Решив его, получим

$$x = 1,68 \text{ г.}$$

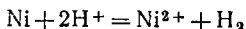
Число граммов цинка равно

$$2,33 - 1,68 = 0,65 \text{ г.}$$

Ряд напряжений

Задача 1. Будет ли металлический никель растворяться: а) в 1 М растворе серной кислоты, б) в 1 М растворе сульфата натрия?

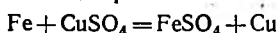
Решение. В случае (а) из электрохимического ряда напряжений находим, что стандартный электродный потенциал никеля $E^0 = -0,25$ В и, следовательно, меньше, чем у водорода с потенциалом $E^0 = 0$. В этом случае никель легче отдает электроны, чем водород. Поэтому никель будет окисляться, а ионы водорода — восстанавливаться. Уравнение реакции будет иметь вид



В случае (б), как следует из величин электродных потенциалов, никель отдает электроны труднее натрия, у которого $E^0 = -2,71$ В. Поэтому окисление (растворение) никеля в растворе сульфата натрия Na_2SO_4 происходить не будет.

Задача 2. В 200 мл 0,1 М раствора CuSO_4 опущена железная пластинка массой 10 г. Определить массу пластинки после окончания реакции.

Решение. Уравнение протекающей реакции:



Количество CuSO_4 в растворе определится из уравнения

$$\frac{160 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 3,2 \text{ г.}$$

Согласно уравнению реакции, с 160 г CuSO_4 реагируют 56 г Fe. Отсюда с 3,2 г CuSO_4 прореагирует

$$\frac{56 \cdot 3,2}{160} = 1,12 \text{ г Fe.}$$

Вместо этого растворившегося количества железа выделилась медь. Из этого же уравнения следует, что 56 г Fe выделяют 64 г Cu, следовательно, 1,12 г Fe выделяют

$$\frac{64 \cdot 1,12}{56} = 1,28 \text{ г Cu.}$$

Таким образом, масса пластинки увеличится на

$$1,28 - 1,12 = 0,16 \text{ г}$$

и будет равна

$$10 + 0,16 = 10,16 \text{ г.}$$

Задача 3. В 100 мл раствора, содержащего AgNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией каждой соли 0,1 моль/л, погружены 2 г железных опилок. Какие из металлов и в каком количестве вытеснятся железом?

Решение. Из ряда напряжений можно сделать вывод, что железо не вытесняет магний из его солей. Последовательность же вытеснения остальных металлов из их солей следующая: сначала вытесняется Ag, затем Pb.

Определяем содержание в растворе солей AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, молекулярные массы которых соответственно равны 170 и 331:

$$\frac{0,1 \cdot 170 \cdot 100}{1000} = 1,7 \text{ г AgNO}_3$$

и

$$\frac{0,1 \cdot 331 \cdot 100}{1000} = 3,31 \text{ г Pb(NO}_3)_2.$$

Из уравнения реакции



находим, что с 2 · 170 г AgNO_3 реагируют 56 г Fe. Очевидно, что на взаимодействие с 1,7 г AgNO_3 будет израсходовано

$$\frac{56 \cdot 1,7}{2 \cdot 170} = 0,28 \text{ г Fe.}$$

Следовательно, железо содержится в избытке и полностью прореагирует 1,7 г AgNO_3 . Из этого количества соли будет вытеснено

$$\frac{108 \cdot 1,7}{170} = 1,08 \text{ г Ag.}$$

Проводя аналогичные расчеты, найдем, что с железом прореагирует все количество соли нитрата свинца и свинца будет вытеснено 2,07 г.

Жесткость воды

Задача 1. Жесткость природной воды равна 10 градусам. Выразите ее в мг-экв/л.

Решение. Один градус жесткости по старой шкале соответствует содержанию 1 г СаО в 100 л воды. Следовательно, 10 градусов жесткости соответствуют 10 г СаО в 100 л, а в 1 л содержится $10:100=0,1$ г или 100 мг СаО.

Молекулярная масса СаО равна 56,08 (атомные массы Са и Mg при определении жесткости воды берутся неокругленными, для Са 40,08 и для Mg 24,32). Следовательно, в 56,08 мг СаО содержится 40,08 мг Ca^{2+} , откуда содержание Ca^{2+} в 100 г СаО составит

$$\frac{100 \cdot 40,08}{56,08} = 71,5 \text{ мг.}$$

1 мг-экв Ca^{2+} равен половине атомной массы кальция; $40,08:2=20,04$ мг. Отсюда число миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} в 1 л равно $71,5:20,04=3,57$. Так как 10 градусов жесткости соответствуют 3,57 мг-экв Ca^{2+} в 1 л, то один градус соответствует $3,57:10=0,357$ мг-экв/л. Последнее соотношение и используют для перехода от одной шкалы жесткости к другой.

Задача 2. На титрование 100 мл водопроводной воды израсходовано 5 мл 0,08 н. раствора соляной кислоты. На основании этих данных вычислить жесткость воды в градусах и мг-экв/л.

Решение. Поскольку на титрование 100 мл воды пошло 5 мл кислоты, то для 100 л воды необходимо 5 л 0,08 н. НСl. Отсюда находим, сколько граммов кислоты содержится в 5 л ее 0,08 н. раствора:

$$5 \cdot 0,08 \cdot 36,5 = 14,6 \text{ г (100\%-ной НСl).}$$

Грамм-эквивалент СаО равен $56,08:2=28,04$ г. Следовательно, 36,5 г кислоты НСl эквивалентны 28,04 г СаО, а 14,6 г НСl эквивалентны x г СаО. Отсюда

$$x = \frac{28,04 \cdot 14,6}{36,5} = 11,2 \text{ г СаО в 100 л воды.}$$

Таким образом, временная жесткость воды равна $11,2^\circ$ или $11,2 \cdot 0,357 = 4$ мг-экв/л.

Задачи с определением жесткости воды в мг-экв/л можно решать более простым способом, пользуясь соотношением

$$Ж = \frac{a}{\mathcal{E}V},$$

где $Ж$ — жесткость, мг-экв/л; a — масса вещества, вызывающего жесткость воды или применяющегося для ее устранения, мг; \mathcal{E} — миллиграмм-эквивалент этого вещества; V — объем воды, л. В данной задаче при $\mathcal{E}=36,5$ мг и $V=0,1$ л масса вещества a равна:

$$a = \frac{0,08 \cdot 36,5 \cdot 5 \cdot 1000}{1000}$$

Отсюда

$$Ж = \frac{0,08 \cdot 36,5 \cdot 5 \cdot 1000}{1000 \cdot 36,5 \cdot 0,1} = 4 \text{ мг-экв/л.}$$

Жесткость же воды в градусах составит:

$$Ж = 4 \cdot 2,8 = 11,2^\circ.$$

Задача 3. Анализом установлено, что в 2 л воды содержится 162,08 мг гидрокарбоната кальция Са (HCO_3)₂ и 73,16 мг гидрокарбоната магния Mg (HCO_3)₂. Какова общая жесткость этой воды, выраженная в мг-экв/л?

Решение. В 1 л жесткой воды содержится $162,08:2=81,04$ мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $73,16:2=36,58$ мг $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Молекулярные массы солей соответственно равны 162,08 и 146,32. Концентрацию ионов Ca^{2+} в литре воды x можно найти из соотношения

$$162,08:40,08 = 81,04:x.$$

Отсюда

$$x = \frac{40,08 \cdot 81,04}{162,08} = 20,04 \text{ мг.}$$

Аналогично определяется и концентрация ионов Mg^{2+} в литре воды (y):

$$y = \frac{24,32 \cdot 36,58}{146,32} = 6,08 \text{ мг.}$$

Общая жесткость воды равна

$$Ж = \frac{20,04}{20,04} + \frac{6,08}{12,16} = 1,5 \text{ мг-экв/л.}$$

§ 139. Задачи для самостоятельного решения

1. Составить молекулярное и сокращенное ионное уравнения взаимодействия разбавленной азотной кислоты с металлами: а) медью; б) цинком; в) кальцием.

2. Написать молекулярные и ионные уравнения взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами: а) медью; б) алюминием; в) цинком.

3. При анализе образца цинковой пыли 0,2245 г ее при взаимодействии с кислотой дали 63,8 мл водорода (при н. у.). Вычислить по этим данным процент цинка в указанном образце цинковой пыли.

4. При действии избытка воды на 0,85 г сплава натрия с калием выделилось 336 мл газа (при н. у.). Сколько атомов натрия приходится в этом сплаве на 1 атом калия?

5. Какой объем (при н. у.) займет водород, образовавшийся при взаимодействии избытка воды со 100 г сплава — амальгамы натрия, содержащей 2,3% натрия и 97,7% ртути?

6. Смесь карбоната и гидрокарбоната натрия, взятую в количестве 100 г, нагревали до постоянства массы. После нагревания масса остатка оказалась равной 69 г. Сколько карбоната и гидрокарбоната натрия содержалось во взятой навеске исходной смеси?

7. К 10 мл раствора соли кальция добавили избыток раствора соды. Образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Масса остатка 0,28 г. Сколько грамм-ионов кальция содержалось в литре взятого раствора?

8. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



9. Сырой технический гидрокарбонат натрия содержит 82,5% NaHCO_3 . Сколько граммов кальцинированной соды можно получить из 1 кг такой соли при ее прокаливании?

10. На выплавку 2 кг алюминия расходуется 4 кг оксида алюминия. Вычислить выход металла в процентах от теоретического.

11. Алюминий, содержащийся в 200 мл раствора сульфата алюминия, был выделен в виде оксида алюминия, масса которого 0,612 г. Вычислить молярную концентрацию раствора.

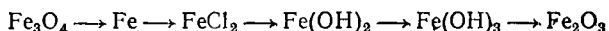
12. Смесь порошков меди и железа обработана 20%-ным раствором соляной кислоты (пл. 1,1 г/см³). Содержание железа в смеси составляет 20%. Вычислить массу исходной смеси, если при реакции выделяется 224 мл газа. Сколько миллилитров соляной кислоты вступает в реакцию?

13. Определить процентный состав смеси, состоящей из порошков алюминия, магния и песка, если известно, что при обработке 2,5 г смеси раствором едкого натра выделяется 1,12 л водорода, а при обработке такого же количества смеси соляной кислотой выделяется 2,24 л водорода.

14. При взаимодействии 8 г смеси железа и магния с соляной кислотой выделилось 4,48 л водорода (при н. у.). Сколько граммов железа и магния содержалось в смеси?

15. Избытком раствора щелочи обработали 1 г сплава меди с алюминием, остаток промыли, растворили в азотной кислоте, раствор выпарили, остаток прокалили. Масса нового остатка составила 0,4 г. Определить состав сплава.

16. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



17. Латунь содержит 68% меди и 32% цинка. По сколько килограммов надо взять каждого металла, чтобы получить 500 кг латуни?

18. На 9 г технического алюминия подействовали избытком раствора едкого натра, в результате выделилось 10,6 л газа (при н. у.). Сколько процентов нерастворимых примесей содержалось в техническом алюминии?

19. При взаимодействии 4,66 г смеси железа и цинка с серной кислотой выделилось 1,792 л водорода (при н. у.). Сколько граммов железа и цинка содержалось в смеси?

20. Какие электродные реакции протекают в гальваническом элементе с электродами из никеля и меди, погруженными в растворы их солей стандартной концентрации? Вычислить э. д. с. такого элемента.

21. Раствор содержит ионы Zn^{2+} и Pb^{2+} в одинаковой концентрации. В какой последовательности будут разряжаться эти ионы при электролизе раствора?

22. Определить, будет ли металлический цинк растворяться: а) в 1 М растворе сульфата никеля NiSO_4 ; б) в 1 М растворе хлорида калия KCl ?

23. Сколько соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится в 4 м³ воды, временная жесткость которой 5 мг-экв/л?

24. Жесткость воды из скважин и колодцев достигает 8 мг-экв/л. Для умягчения такой воды можно использовать золу подсолнечника,

в которой содержится около 20% (по массе) K_2CO_3 . Сколько граммов золы нужно израсходовать, чтобы устранить жесткость 50 л такой воды?

25. Раствор 5,2 г хрома в соляной кислоте оставили на воздухе, а затем к нему постепенно прилили раствор щелочи. При этом выделившийся вначале осадок полностью растворился. Написать уравнения всех протекающих реакций и рассчитать, сколько литров газа (при н. у.) выделилось при растворении хрома в кислоте. Сколько миллилитров 40%-ного раствора гидроксида натрия (пл. $1,4 \text{ г/см}^3$) потребовалось для полного растворения выпавшего вначале осадка?

26. В замкнутом сосуде емкостью 500 мл находится 50 мл 25%-ного раствора соляной кислоты HCl плотностью $1,124 \text{ г/см}^3$ и 0,5 г цинка. Каково будет давление в сосуде после окончания реакции, если до опыта оно было равно 1 атм (температура сосуда $0^\circ C$)?

27. Избытком раствора щелочи действовали на 11,75 г смеси двух металлов, которые проявляют степень окисления +3 и +2. Остаток в количестве 6,35 г полностью растворился в избытке концентрированной серной кислоты, при этом выделилось 2,24 л газа (н. у.). Из каких металлов состояла смесь?

28. 15,075 г смеси железа, алюминия и оксида меди (II) подвергли восстановлению водородом. При дальнейшей обработке реакционной массы соляной кислотой выделилось 6,72 л газа (н. у.), а при обработке концентрированной азотной кислотой — 2,24 л газа (н. у.). Определить состав исходной смеси.

29. 9,95 г оксида металла (II) восстановили водородом и получили 7,82 г чистого металла. Какой оксид металла был взят? Какой объем водорода (н. у.) прореагировал в этой реакции?

30. В воде растворили 13,1 г соли калия оранжевого цвета, раствор подкислили и внесли избыток сульфита калия. В результате цвет раствора стал зеленовато-фиолетовым. При последующем постепенном добавлении к нему раствора щелочи выпал осадок зеленого цвета, который растворился в избытке раствора щелочи. Какое вещество было взято и сколько миллилитров 20%-ного раствора гидроксида калия (пл. $1,8 \text{ г/см}^3$) израсходовано для полного растворения выпавшего осадка?

Часть III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава XV

УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 140. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

Органическими называются соединения, в состав которых входит элемент углерод. Однако такие простейшие соединения углерода, как его оксиды, угольная кислота и ее соли и некоторые другие, относятся к неорганическим соединениям, так как по составу и свойствам очень близки к ним. Их изучает неорганическая химия (см. ч. II, гл. XI).

Кроме углерода, органические соединения чаще всего содержат элементы водород, кислород, азот; значительно реже — серу, фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Органические соединения — природные и получаемые искусственным путем в лабораториях и на заводах — изучает органическая химия.

Быстрое развитие органической химии в первые десятилетия XIX в. выделило ее в самостоятельную науку. Было открыто и исследовано много новых органических веществ. Среди них были и такие, которые при одинаковом химическом составе и одинаковой молекулярной массе обладали различными свойствами. Существовавшие в то время теории не могли объяснить опытный материал и наблюдения. Отсутствие объединяющей научной теории тормозило развитие органической химии. Из этого теоретического тупика ее вывела *теория химического строения органических соединений*, созданная великим русским ученым А. М. Бутлеровым (1861 г.). Эта теория заложила научные основы органической химии и объяснила ее важнейшие закономерности.

Основные положения теории А. М. Бутлерова о строении органических соединений сводятся к следующему:

1. *В молекулах атомы соединены друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Порядок связи атомов называется химическим строением.*

2. *Свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой, т. е. от химического строения молекулы.*

3. *Атомы или группы атомов, образовавшие молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность молекулы.*

Поясним эти положения.

До А. М. Бутлерова считалось невозможным познать строение молекул, т. е. порядок химической связи между атомами. Многие ученые даже отрицали реальность атомов и молекул. А. М. Бутлеров опроверг эти представления. Он показал, что строение молекулы можно установить опытным путем, изучая химические превращения вещества. И наоборот, зная строение молекулы, можно вывести химические свойства соединения.

Теория химического строения учитывает особенности элемента углерода, а именно:

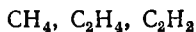
- 1) углерод в органических соединениях четырехвалентен;
- 2) атомы углерода могут соединяться не только с атомами других элементов, но и между собой, образуя цепи атомов — прямые, разветвленные и кольцевые.

В настоящее время особенности атома углерода объясняются его строением и положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Атом углерода имеет четыре валентных электрона и обладает одинаковой способностью как к отдаче, так и к присоединению их. В органических соединениях химическая связь ковалентная. Атомы углерода образуют с другими атомами, а также друг с другом общие электронные пары. В этом случае каждый атом углерода на внешнем уровне будет иметь восемь электронов (октет), четыре из которых одновременно принадлежат другим атомам.

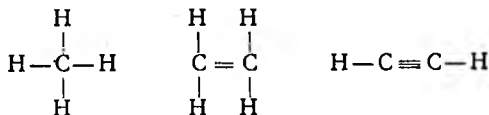
В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой (см. § 29). В них, как и в структурных формулах неорганических веществ, каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекуле.

В качестве примера напишем формулы молекул метана, этилена и ацетилена:

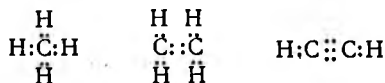
а) эмпирические формулы:



б) структурные формулы:



в) электронные формулы:



Эмпирические формулы отражают только качественный и количественный состав молекул.

Структурные формулы, или формулы строения, изображают порядок соединения атомов в молекуле, их взаимосвязь друг с другом. Для упрощения структурные формулы принято изображать в сокращенном виде, отмечая черточками только связи между углерод-

ными атомами. Например, этан CH_3-CH_3 , этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$, бутан $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Структурная формула не указывает пространственного расположения атомов в молекулах, которое, как правило, довольно сложное. Изобразить его можно с помощью моделей.

Модель молекулы метана, где углерод соединен с четырьмя одинаковыми атомами водорода, можно представить в виде тетраэдра (правильного четырехгранника): в центре его находится атом углерода, в вершинах — атомы водорода (см. рис. 1 и 15). Таким образом, четыре валентности углерода направлены в пространстве к четырем вершинам тетраэдра. Они расположены друг к другу под углом $109^\circ 28'$. Эти направления сохраняются и при образовании углеродных цепей. Молекулу этана можно представить фигурой, состоящей из двух тетраэдров, соединенных вершинами (см. рис. 16), и т. д.

В химии обычно пользуются структурными формулами, памятуя, что атомы имеют пространственное расположение.

Электронные формулы, так же как и структурные, изображают порядок соединения атомов в молекуле. Они также указывают природу химической связи и механизм образования молекулы из атомов, а потому часто применяются для объяснения поведения органических соединений в различных реакциях. Две точки в электронных формулах обозначают места перекрывания электронных облаков, а значит, и наибольшую плотность связующего двухэлектронного облака (см. рис. 15).

Таким образом, соединения углерода являются особенными, специфичными. Эта специфичность заключается, во-первых, в способности атомов углерода связываться между собой с образованием цепей, что нетипично для неорганических соединений, во-вторых, в ковалентном характере связи в органических соединениях, что сказывается на их свойствах. Все углеводороды, построенные по типу ковалентной связи, характеризуются низкими температурами плавления и кипения, малой растворимостью в воде. Если ионные (неорганические) соединения легко диссоциируют в воде на ионы и реакции между ионами протекают весьма быстро, то органические вещества, содержащие простые (одинарные) $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связи, взаимодействуют между собой с большим трудом и очень медленно. Необходимо затратить большое количество энергии для разрыва прочных ковалентных связей.

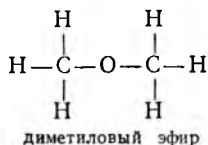
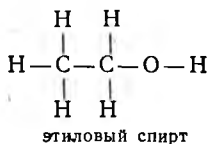
В то же время кислород-, галоген- и азотсодержащие органические вещества обладают полярным типом связи. Поэтому они имеют более высокие температуры плавления и кипения и лучше растворяются в воде.

До А. М. Бутлерова не могли объяснить, почему вещества, имеющие одинаковый состав, обладают различными свойствами. Так, состав этилового спирта и диметилового эфира выражается одной эмпирической формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но свойства их различны: этиловый спирт — жидкость с температурой кипения $78,3^\circ\text{C}$, а диметиловый эфир — газ, сжижающийся при $-23,6^\circ\text{C}$.

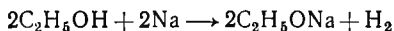
Правильное объяснение этого явления, названного *изомерией*, дает теория А. М. Бутлерова.

Вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются изомерами.

В приведенном примере этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры. Структурные формулы их имеют следующий вид:



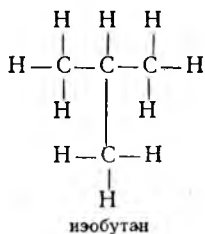
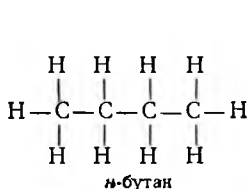
У первого изомера один атом водорода связан с углеродом через кислород (здесь полярная ковалентная связь, сравните с положением атома водорода в кислородной кислоте, стр. 73), а потому этот атом водорода более подвижен, чем атомы водорода, связанные с углеродом. У второго изомера все атомы водорода одинаково связаны с атомами углерода (здесь ковалентная связь). Разным строением объясняется различное отношение этих веществ к металлическому натрию. Этиловый спирт взаимодействует с натрием по уравнению



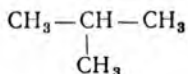
Диметиловый эфир с натрием не реагирует.

Существование изомеров вытекает из основных положений теории строения органических соединений.

Большим успехом А. М. Бутлерова было предсказание существования двух изомеров бутана на основе теории строения (в углеводородах, начиная с бутана, возможен различный порядок соединения атомов в молекулах). В 1867 г. А. М. Бутлеров синтезировал предсказанный изомер, что явилось блестящим подтверждением правильности теории строения. Это был изобутан, который от нормального бутана отличается строением молекулы, хотя оба имеют формулу C_4H_{10} *:



или в сокращенном виде:

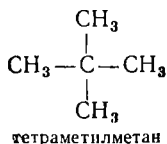
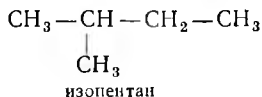
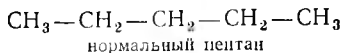


Для углеводорода пентана возможны только три изомера: 1) у первого изомера все атомы углерода связаны в виде прямой цепи и каждый

* Принято соединения, имеющие прямую углеродную цепь, называть *нормальными*, а имеющие разветвленную цепь — *изо соединениями*. В примере: первый бутан — нормального строения (*n*-бутан), второй бутан — изостроения (изобутан).

атом углерода в середине цепи соединен только с двумя соседними атомами С; 2) у второго средний атом углерода связан одновременно с тремя атомами С, в результате цепь разветвляется; 3) у третьего средний атом углерода одновременно соединен с четырьмя атомами С.

Структурные формулы изомеров:



Число изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле. Так, например, бутан C_4H_{10} имеет 2 изомера, углеводород C_5H_{12} —3, C_6H_{14} —5, C_7H_{16} —9, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ —75, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ —802, а у $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ может быть 366 319 изомеров и т. д. Не все эти изомеры получены, в этом нет необходимости. Однако строение получаемых изомеров можно заранее предвидеть:

Итак, теория химического строения объясняет многообразие органических соединений. Оно обусловлено способностью четырехвалентного углерода образовывать углеродные цепи, соединяться с атомами других элементов, а также наличием изомерии.

В теории химического строения большое внимание уделяется *взаимному влиянию атомов в молекуле*. Оно имеет место в молекуле любого вещества (органического и неорганического). Поясним это на примере следующих соединений: NaOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NO_2-OH (азотная кислота), $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ (серная кислота). Все они содержат гидроксильную группу (гидроксо- или оксигруппу) OH . Тем не менее в водном растворе свойства веществ последовательно изменяются: NaOH — сильное основание, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — амфотерный гидроксид, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — практически нейтральное вещество, азотная и серная кислоты образуют ионы H^+ . Причина различного химического характера группы OH обусловлена влиянием связанных с ней атомов и групп атомов. С возрастанием неметаллических свойств центрального атома ослабляется диссоциация по типу основания и возрастает диссоциация по типу кислоты (в ряду Na , Al , C_2H_6 , NO_2 , SO_2).

Второй пример взаимного влияния гидроксильной группы и радикала фенила в молекуле фенола рассмотрен в § 157.

Взаимное влияние могут оказывать друг на друга и атомы, непосредственно не связанные друг с другом. Например, различная реакционная способность хлора в хлорэтане $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ и хлорэтилене $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ обусловлена различным влиянием на атом хлора этильной (CH_3-CH_2-) и винильной ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) групп. В молекуле хлорэтана хлор весьма реакционноспособен, а в молекуле хлорэтилена инертен.

Большая заслуга в установлении закономерностей взаимного влияния атомов в молекуле принадлежит ученику А. М. Бутлерова — В. В. Марковникову.

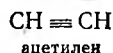
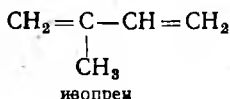
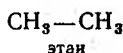
Теория химического строения А. М. Бутлерова имеет большое значение в развитии органической химии. По значимости ее можно сопоставить с периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Подобно последней, она дала возможность систематизировать огромный практический материал, заранее предсказать существование новых веществ, а также указать пути их получения. А это обеспечило невиданные успехи органического синтеза.

И в настоящее время теория химического строения служит руководящей основой во всех исследованиях по органической химии.

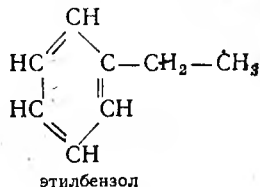
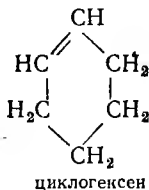
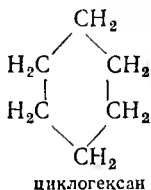
§ 141. Классификация органических соединений

По химическому строению все органические соединения обычно разделяют на три большие группы (ряды):

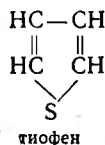
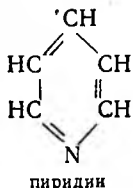
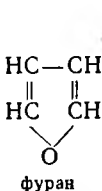
1. *Ациклические* (алифатические, или жирные *) соединения. Молекулы их содержат прямую или разветвленную, но незамкнутую цепь углеродных атомов. К этой группе относятся предельные и непредельные углеводороды и их производные. Например:



2. *Карбоциклические соединения*. Молекулы их содержат циклы, или кольца, состоящие из углеродных атомов. Среди них различают: алициклические соединения — предельные и непредельные; ароматические соединения, содержащие бензольное ядро. Например:



3. *Гетероциклические соединения*. Молекулы их содержат кольца, в построении которых участвуют, кроме атомов углерода, атомы других элементов (кислород, азот, сера и др.). Например:



* Жирными или алифатическими они называются потому, что к этому ряду соединений относятся природные жиры (см. § 165). Это старые названия этих соединений.

Гетероциклические соединения в средней школе не изучаются.

В свою очередь каждый ряд делится на классы веществ, молекулы которых содержат характерные для данного класса группы атомов, называемые *функциональными*. Функциональные группы обуславливают характерные химические свойства соединений данного класса.

§ 142. Предельные углеводороды

Простейшими органическими соединениями являются *углеводороды*. Как видно из названия, они состоят из двух элементов: углерода С и водорода Н.

Предельными называются углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Их также называют насыщенными углеводородами, парафинами *, алканами (международное название).

Гомологический ряд и номенклатура. Исходный парафиновый углеводород — метан CH_4 . Окончание *-ан* является характерным для названий предельных углеводородов. Далее следуют этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Начиная с пятого углеводорода название образуется из греческого числительного, указывающего число углеродных атомов в молекуле, и окончания *-ан*. Это пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ и т. д.

Сравнивая формулы углеводородов между собой, легко заметить, что каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на одну и ту же группу CH_2 .

Соединения, сходные по строению, а значит и по химическим свойствам, и отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп CH_2 , называются гомологами. Группа CH_2 называется *гомологической разностью*. Гомологи образуют *гомологический ряд*, в данном случае гомологический ряд метана.

Гомологический ряд метана может быть выражен общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — число атомов углерода. Формулу любого члена этого ряда можно получить, прибавляя к формуле предшествующего гомолога группу CH_2 . Так, добавив группу CH_2 к пропану C_3H_8 , получим формулу следующего члена ряда — бутана C_4H_{10} и т. д. Подобные гомологические ряды можно построить для непредельных соединений, спиртов, альдегидов, кислот и других классов органических соединений.

Таким образом, в гомологическом ряду закономерно изменяется состав молекул гомологов. Закономерно изменяются и их свойства (см. ниже).

При отнятии одного атома водорода от молекулы любого предельного углеводорода получают одновалентные остатки, называемые

* Термин «парафины» означает «имеющие малое сродство». Поскольку углеводороды ряда метана химически мало активны, их называют парафиновыми углеводородами или парафинами.

углеводородными радикалами (сокращенно обозначаются буквой R). Названия одновалентных радикалов производятся от названий соответствующих углеводородов с заменой окончания *-ан* на *-ил*. Примеры:

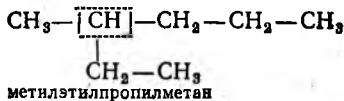
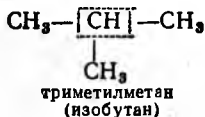
Углеводороды	Одновалентные радикалы
Метан C_1H_4	Метил C_1H_3-
Этан C_2H_6	Этил C_2H_5-
Пропан C_3H_8	Пропил C_3H_7-
Бутан C_4H_{10}	Бутил C_4H_9-
Пентан C_5H_{12}	Пентил (амил) $C_5H_{11}-$
Гексан C_6H_{14}	Гексил $C_6H_{13}-$
Гептан C_7H_{16}	Гептил $C_7H_{15}-$
Октан C_8H_{18}	Октил $C_8H_{17}-$
Нонан C_9H_{20}	Нони́л $C_9H_{19}-$
Декан $C_{10}H_{22}$	Децил $C_{10}H_{21}-$

При отнятии от молекулы углеводорода двух атомов водорода получают двухвалентные радикалы. Их названия также производятся из названий соответствующих предельных углеводородов с заменой окончания *-ан* на *-иллиден* (исключение составляет двухвалентный радикал, производный от метана, который имеет название метилен). Радикалы образуются не только органическими, но и неорганическими соединениями. Так, если от азотной кислоты отнять гидроксил OH, то получится одновалентный радикал $-NO_2$, называемый нитрогруппой, и т. д.

С помощью названий радикалов составляются названия многих органических соединений. Например, CH_3Cl — хлористый метил, $C_5H_{11}Br$ — бромистый амил, CH_2Cl_2 — хлористый метилен, $C_2H_4Cl_2$ — хлористый этилиден.

Для названия изомеров широко применяют две номенклатуры: старую — *рациональную* и современную — *систематическую*, которую также называют научной или международной (предложена Международным союзом теоретической и прикладной химии — IUPAC).

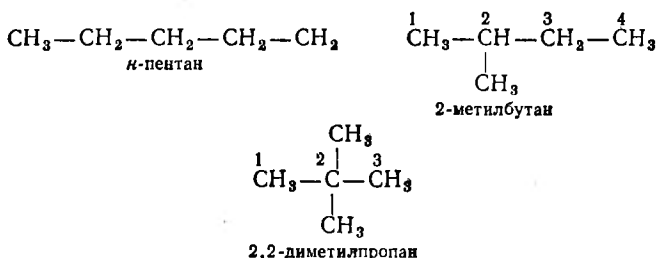
По рациональной номенклатуре углеводороды рассматривают как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на другие радикалы. Если в формуле одинаковые радикалы повторяются несколько раз, то их указывают греческими числительными: ди — два, три — три, тетра — четыре, пента — пять, гекса — шесть и т. д. Например:



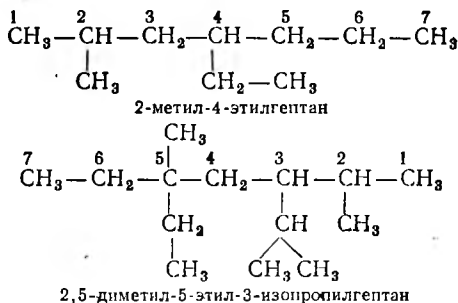
Рациональная номенклатура удобна для не очень сложных соединений.

По систематической номенклатуре любая разветвленная цепь рассматривается как нормальная, в которой атомы водорода замещены на радикалы (боковые цепи). В этом случае выбирают наиболее длинную цепь углеродных атомов и атомы цепи нумеруют с того конца, к которому ближе стоит углеводородный радикал. Затем называют:

1) номер углеродного атома, с которыми связан радикал (начиная с простейшего радикала), 2) радикал и углеводород, которому соответствует длинная цепь. Если в формуле содержится несколько одинаковых радикалов, то перед их названием указывают число прописью (ди-, три-, тетра- и т. д.), а номера радикалов разделяют запятыми. Вот как по этой номенклатуре следует назвать изомеры пентана:



А вот более сложные примеры:



Как систематическая, так и рациональная номенклатура применяются для названия не только углеводородов, но и других классов органических соединений. Для некоторых органических соединений используются исторически сложившиеся (эмпирические), или так называемые *тривиальные*, названия (муравьиная кислота, мочеви́на, серный эфир и др.).

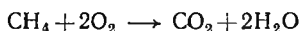
Атом углерода, который связан только с одним атомом углерода, называется *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Так, например, в последнем примере атомы углерода 1 и 7 — первичные, 4 и 6 — вторичные, 2 и 3 — третичные, 5 — четвертичный.

Свойства предельных углеводородов. Физические свойства углеводородов ряда метана постепенно изменяются по мере увеличения числа атомов углерода: возрастают плотность, температура плавления и кипения. При обычных условиях первые четыре члена — газы, с C_6H_{14} по $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ — жидкости, а с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — твердые вещества. Жидкие и твердые предельные углеводороды практически нерастворимы в воде, они легче воды.

перекрывания четырех гибридных орбиталей атома углерода с s-орбиталями атомов водорода образуется весьма прочная молекула метана. Электронное строение молекулы метана представлено на рис. 15, этана — на рис. 16.

Метан — газ без цвета и запаха, легче воздуха, мало растворим в воде.

Предельные углеводороды способны гореть, образуя двуокись углерода и воду. Метан горит бледным синеватым пламенем:

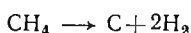


В смеси с воздухом (или с кислородом, особенно в соотношении по объему 1 : 2, что видно из уравнения реакции) метан образует взрывчатые смеси, опасные как в шахтах, так и в быту (при утечке газа через краны).

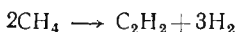
При неполном сгорании метана образуется сажа. Так ее получают в промышленных условиях (см. стр. 240).

В присутствии катализаторов при окислении метана получают метиловый спирт и формальдегид.

При сильном нагревании метан распадается по уравнению



Промежуточным продуктом распада является ацетилен:



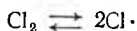
В печах специальной конструкции промежуточный продукт удаляется из зоны реакции, т. е. из метана получается ацетилен. Себестоимость такого ацетилена почти в два раза ниже себестоимости карбидного ацетилена (см. стр. 240).

Конверсией метана получают водород (см. стр. 195).

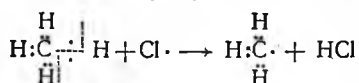
Метан, как и его гомологи, обладает большой стойкостью к кислотам, щелочам, окислителям (при обычной температуре). С ними он не взаимодействует. Не способен он и к реакциям присоединения, поскольку в молекуле все валентности насыщены.

Для метана (и его гомологов) характерны реакции замещения. На свету при обычной температуре галогены — хлор и бром — постепенно (по стадиям) вытесняют из них водород, образуя так называемые *галогенопроизводные*. Атомы хлора замещают атомы водорода в молекуле метана с образованием смеси различных соединений: CH_3Cl — хлорметана (хлористого метила), CH_2Cl_2 — дихлорметана (хлористого метилена), CHCl_3 — трихлорметана (хлороформа), CCl_4 — тетрахлорметана (четыреххлористого углерода). Из этой смеси каждое соединение может быть выделено. Важное значение имеют хлороформ и тетрахлорметан как растворители смол, жиров, каучука и других органических веществ.

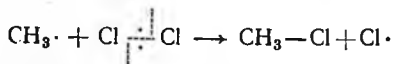
Образование галогенопроизводных метана протекает по радикальному механизму (см. стр. 202). Под действием света молекулы хлора распадаются на атомы:



Неорганический радикал $\text{Cl}\cdot$ отрывает от молекулы метана атом водорода с одиночным электроном, образуя HCl и свободный радикал $\text{CH}_3\cdot$.



Свободный радикал взаимодействует с молекулой хлора Cl_2 , образуя галогенопроизводное и атом хлора:



Атом хлора снова продолжает цепь превращений и т. д.

У молекулы CH_3Cl под действием атома хлора связь $\text{C}-\text{H}$ делается более полярной, а потому и более реакционноспособной по сравнению с исходной молекулой. Это благоприятствует процессу дальнейшего хлорирования, образуются смеси галогенопроизводных, как это отражено уравнениями, приведенными выше.

Приведенные реакции замещения сопровождаются разрывом связей $\text{C}-\text{H}$. Однако известны процессы, при которых происходит не только расщепление связей $\text{C}-\text{H}$, но и разрыв цепи углеродных атомов (у гомологов метана). Эти реакции протекают при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Например:



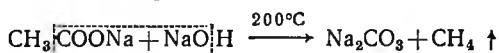
Процесс (а) называется *дегидрогенизацией* (см. стр. 334), процесс (б) *крекингом* (см. стр. 337).

Окислением предельных углеводородов получают кислоты: уксусную кислоту из бутана (стр. 359) и жирные кислоты с большой молекулярной массой из парафина (стр. 363).

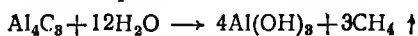
Получение. Метан широко распространен в природе. Он является главной составной частью многих горючих газов как природных (90—98%), так и искусственных, выделяющихся при сухой перегонке дерева, торфа, каменного угля, а также при крекинге нефти. Природные газы, особенно попутные газы нефтяных месторождений, помимо метана, содержат этан, пропан, бутан и пентан.

Метан выделяется со дна болот и из каменноугольных пластов в рудниках, где он образуется при медленном разложении растительных остатков без доступа воздуха. Поэтому метан часто называют болотным или рудничным газом.

В лабораторных условиях метан получают при нагревании смеси ацетата натрия с едким натром:

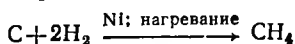


или при взаимодействии карбида алюминия с водой:

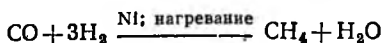


В последнем случае метан получается весьма чистым.

Метан может быть получен из простых веществ при нагревании в присутствии катализатора:

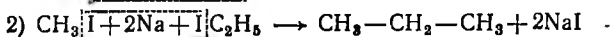
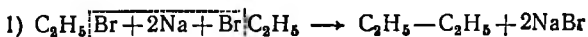


а также синтезом на основе водяного газа



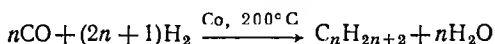
Этот способ имеет промышленное значение. Однако используют обычно метан природных газов или газов, образующихся при коксовании каменных углей и переработке нефти.

Гомологи метана, так же как и метан, в лабораторных условиях получают прокаливанием солей соответствующих органических кислот с щелочами. Другой способ — реакция Вюрца, т. е. нагревание моногалогенопроизводных с металлическим натрием:



В последнем случае наряду с пропаном образуются также этан из двух молекул CH_3I и бутан из двух молекул C_2H_5I .

В технике для получения синтетического бензина (смесь углеводородов, содержащих 6—10 атомов углерода) применяют синтез из оксида углерода (II) и водорода в присутствии кобальтового катализатора и при повышенном давлении. Процесс можно выразить уравнением:



Применение. Зная свойства метана, можно составить представление о его применении. Оно весьма разнообразно. Благодаря большой теплотворной способности метан в больших количествах расходуется в качестве топлива (в быту и в промышленности). Широко применяются получаемые из него вещества: водород, ацетилен, сажа. Он служит исходным сырьем для производства формальдегида, метилового спирта, а также различных синтетических продуктов.

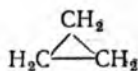
Большое промышленное значение имеет окисление высших предельных углеводородов — парафинов с числом углеродных атомов 20—25. Этим путем получают синтетические жирные кислоты с различной длиной цепи, которые используются для производства мыл, различных моющих средств, смазочных материалов, лаков и эмалей.

Жидкие углеводороды используются как горючее. Из предельных углеводородов получают многочисленные органические вещества, поэтому они являются доступным химическим сырьем.

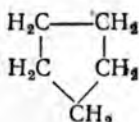
§ 144. Циклопарафины

Помимо предельных углеводородов с открытой цепью (парафинов) имеется большое количество соединений с замкнутой цепью — предельных циклических углеводородов. Они имеют несколько названий: циклопарафины, нафтенy, полиметилены, цикланы. По строению циклопарафины отличаются от парафиновых углеводородов

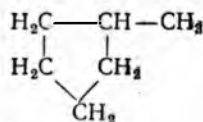
тем, что содержат замкнутые цепи из трех, четырех, пяти, шести и более углеродных атомов. Поэтому их общая формула C_nH_{2n} . Примеры:



циклопропан



циклопентан



метилциклопентан

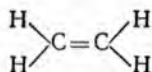
Цикланы были выделены из бакинской нефти и подробно изучены русским ученым В. В. Марковниковым. По химическим свойствам они близки к парафиновым углеводородам: горючи, химически малоактивны, атомы водорода замещаются галогенами.

Циклопарафины и их гомологи относятся к карбоциклическим соединениям.

§ 145. Непредельные углеводороды

Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными или тройными связями. Их также называют ненасыщенными углеводородами, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

Первыми представителями гомологических рядов непредельных углеводородов являются этилен (с двойной связью) и ацетилен (с тройной связью):



Электронная природа двойных и тройных связей рассмотрена в § 28. Образование двойной углерод-углеродной связи связано с sp^2 -гибридизацией, тройной — с sp -гибридизацией (см. там же).

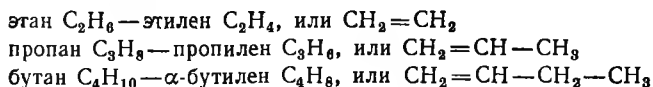
Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи. По своей природе π -связь резко отличается от σ -связи, она менее прочна из-за перекрывания электронных облаков вне плоскости молекулы (см. рис. 18). И хотя двойная связь изображается двумя черточками, всегда следует учитывать их неравноценность (стр. 71).

Тройная связь состоит из одной σ -связи и двух π -связей. Это обуславливает некоторые специфические свойства ацетилена и его гомологов.

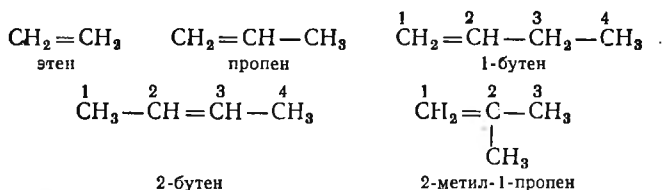
Как следует из электронного строения (см. рис. 18 и 20), кратные связи (двойные и тройные) менее прочны, чем одинарные, а потому сравнительно легко разрываются при химическом взаимодействии. Реакционная способность соединений с тройной связью больше, чем соединений с двойной связью.

Гомологические ряды и номенклатура. Соединения гомологического ряда этилена выражаются общей формулой C_nH_{2n} . Названия гомологов по рациональной номенклатуре производятся от названия соответствующего предельного углеводорода путем замены окончания *ан-*

на *-илен*. Например:



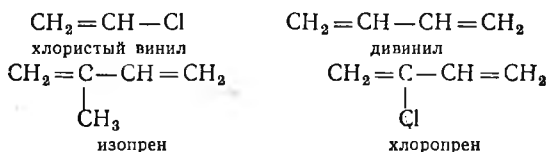
По систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончание *-ан* на *-ен* (*ен* — двойная связь). При этом главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена двойная связь. Например:



Общее международное название этиленовых углеводородов — *алкены*.

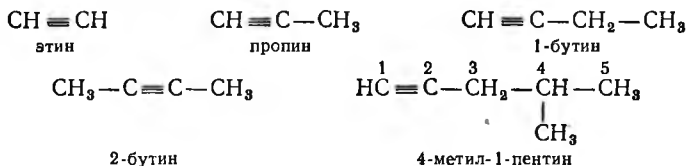
Непредельные углеводороды ряда этилена, содержащие одну двойную связь, называются *олефинами*.

Радикал этилена $CH_2=CH-$, называемый *винилом*, входит в состав молекул ряда соединений. Примеры:



Гомологический ряд ацетиленов выражается формулой C_nH_{2n-2} . Гомологи рассматривают как производные ацетиленов и называют ацетилен (C_2H_2), метилацетилен (C_3H_4), этилацетилен (C_4H_6) и т. д.

Названия ацетиленовых углеводородов по систематической номенклатуре производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончание *-ан* на *-ин*. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена тройная связь. Например:



Общее название ацетиленовых углеводородов по систематической научной номенклатуре — *алкины*.

Химические свойства непредельных углеводородов рассматриваются на примере этилена и ацетиленов.

§ 146. Этилен и его гомологи

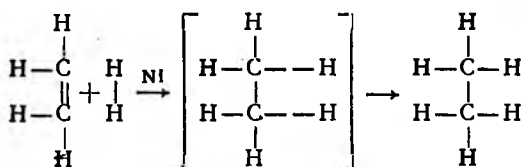
Свойства. Этилен — первый член гомологического ряда — бесцветный газ с очень слабым сладковатым запахом, немного легче воздуха, мало растворим в воде.

По химическим свойствам этилен резко отличается от метана, что обусловлено электронным строением его молекулы (см. рис. 18). Имея в молекуле двойную связь, состоящую из σ - и π -связей, этилен способен присоединять два одновалентных атома или радикала за счет разрыва π -связи.

Способность к реакциям присоединения характерна для всех олефинов. Реакции замещения обычно протекают после насыщения двойных связей.

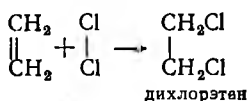
Рассмотрим важнейшие реакции присоединения, наиболее типичные для олефинов.

1. Присоединение водорода. Эта реакция протекает в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля, платины, или палладия — при комнатной температуре:

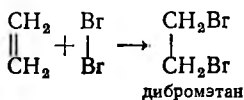


Присоединение водорода к веществу называется реакцией гидрирования или гидрогенизации. При гидрогенизации олефины превращаются в предельные углеводороды.

2. Присоединение галогенов. Реакция протекает при обычных условиях. Примеры:

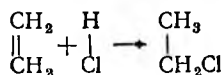


Дихлорэтан — жидкость, хорошо растворяет жиры, смолы и т. п.



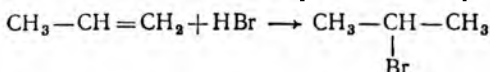
Реакция присоединения брома служит качественной реакцией на непредельные углеводороды. О наличии последних судят по обесцвечиванию красно-бурой окраски бромной воды или фиолетовой окраски перманганата калия (см. ниже).

3. Присоединение галогеноводородов:

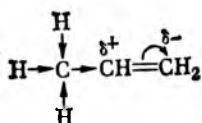


Легко сделать вывод, что галогенопроизводные углеводородов, например хлористый этил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$, можно получить двумя путями: или присоединением к этилену хлористого водорода, или замещением водорода в этане на хлор.

Присоединение галогеноводородов к гомологам этилена происходит по правилу В. В. Марковникова: атом водорода становится к наиболее гидрогенизованному атому углерода, а атом галогена — к наименее гидрогенизованному. Например:

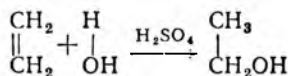


Причина такого присоединения объясняется электронным строением двойной связи. Радикал CH_3 при углероде с двойной связью обладает способностью несколько отталкивать от себя электронное облако двойной связи $\text{CH}_3\text{—CH}$ в направлении центрального атома углерода. Это в свою очередь вызывает смещение электронного облака π -связи к последнему атому углерода (указано изогнутой стрелкой) и он становится более электроотрицательным:

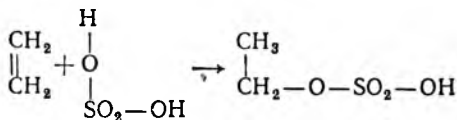


Буквой «дельта» $\delta+$ и $\delta-$ обозначены частичный положительный заряд (недостаток электронной плотности) и частичный отрицательный заряд (избыток электронной плотности). Очевидно при взаимодействии с полярной молекулой HBr протон будет притягиваться к более электроотрицательному атому углерода (к звену CH_2), а анион — к атому углерода с пониженной электронной плотностью (к звену CH).

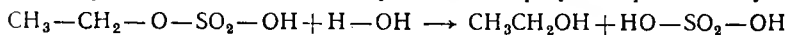
4. Присоединение воды (реакция гидратации). Реакция протекает в присутствии катализатора — серной кислоты:



Это суммарное уравнение реакции. В действительности реакция протекает в две стадии. Сначала происходит присоединение серной кислоты к этилену по месту разрыва двойной связи с образованием этилсерной кислоты:



Затем этилсерная кислота, взаимодействуя с водой, образует спирт и кислоту:

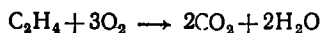


Описанную реакцию впервые осуществили А. М. Бутлеров и студент В. Горянов в 1873 г., которые предсказали, что она должна «приобрести со временем практическое значение». В настоящее время реакция присоединения воды к этилену в присутствии твердых катализаторов используется для промышленного получения спиртов и, в частности, этилового спирта из непредельных углеводородов, содержащихся в газах крекинга нефти (попутных газах), а также в коксовых газах.

Важным химическим свойством этилена и его производных является способность легко окисляться уже при обычной температуре. При этом окислению подвергаются оба атома углерода, соединенные двойной

связью. Если этилен пропускать в водный раствор перманганата калия KMnO_4 , то характерная фиолетовая окраска последнего исчезает, происходит окисление этилена перманганатом калия KMnO_4^* . Эта реакция используется для установления неопределенности органического вещества — наличия в нем двойных или тройных связей.

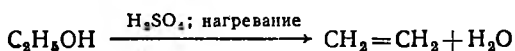
Этилен горит светящимся пламенем с образованием двуокси углерода и воды:



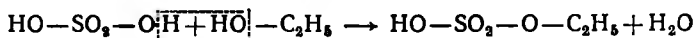
Для этилена, как и для всех непредельных углеводородов, характерны реакции полимеризации (см. § 148).

Высокая реакционная способность этилена по сравнению с метаном обусловлена наличием в его молекуле двойной связи.

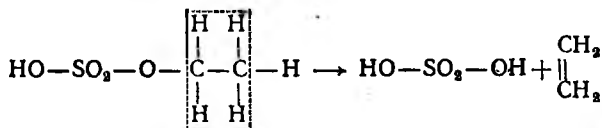
Получение. В лабораторных условиях этилен получают при нагревании этилового спирта с водоотнимающими веществами (концентрированной серной кислотой, оксидом фосфора (V) и др.):



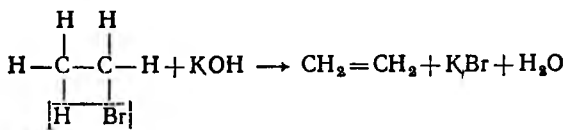
Этот процесс — обратный получению спирта из этилена (см. выше). Его можно представить так. Сначала спирт взаимодействует с серной кислотой, образуя этилсерную кислоту и воду:



Затем этилсерная кислота при температуре $180-200^\circ\text{C}$ распадается на серную кислоту и этилен:

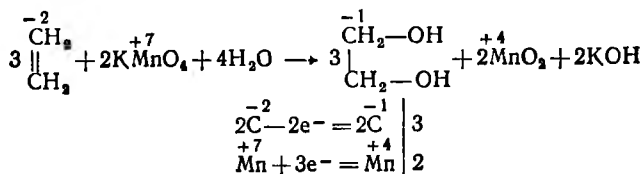


Олефины получают при нагревании галогенопроизводных с концентрированным спиртовым раствором щелочи:

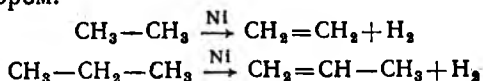


В промышленных условиях этилен и его гомологи выделяют из газов крекинга нефти. Весьма важный способ их получения — дегидрирование соответствующих предельных углеводородов над никеле-

* Окисление этилена в этиленгликоль можно выразить уравнением



вым катализатором:



Применение. Этилен применяется для получения этилового спирта, полиэтилена. Он ускоряет созревание плодов (помидоров, цитрусовых и др.) при введении небольших количеств его в воздух теплиц. Этилен и его гомологи используются как химическое сырье для синтеза многих органических веществ.

§ 147. Ацетилен и его гомологи

Свойства. Ацетилен — первый член гомологического ряда ацетиленовых углеродов — бесцветный газ, легче воздуха, мало растворим в воде. Как уже отмечалось, углеродные атомы, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации (см. § 28). Строение молекулы ацетилена представлено на рис. 20. Она имеет линейное строение, а атомы углерода в ней соединены одной σ - и двумя π -связями, причем π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Наибольшее значение имеет ацетилен, поэтому химические свойства гомологического ряда рассматриваются на его примере.

По химическим свойствам ацетилен во многом аналогичен этилену. Но так как в его молекуле имеется тройная связь, то он является еще более ненасыщенным соединением, а потому обладает большей реакционной способностью, чем этилен. Для него характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

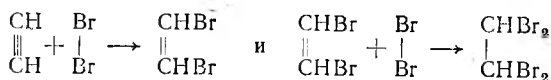
Реакции присоединения протекают аналогично соответствующим реакциям олефинов. Они протекают в две стадии: сначала идет присоединение по месту одной π -связи с образованием производных олефинов, затем по месту второй π -связи с образованием производных парафинов.

Важнейшие реакции присоединения:

1. Присоединение водорода происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора. Реакция протекает в две стадии: сначала образуется этилен, затем этан:

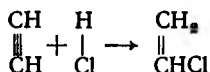


2. Присоединение галогенов протекает очень легко (также в две стадии):



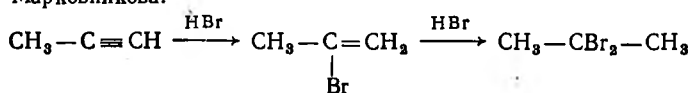
Бромная вода при этом обесцвечивается. Обесцвечивание бромной воды служит качественной реакцией на ацетилен, как и на все непредельные углеводороды.

3. Присоединение галогеноводородов. Важное значение имеет реакция присоединения хлороводорода:

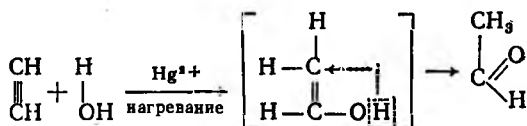


Получаемый продукт — хлористый винил, или винилхлорид — подобно этилену легко полимеризуется, а потому широко применяется в производстве поливинилхлоридных смол.

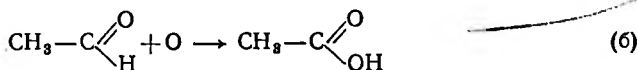
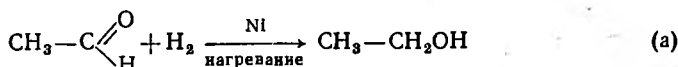
Присоединение галогеноводородов к гомологам ацетилену осуществляется по правилу Марковникова:



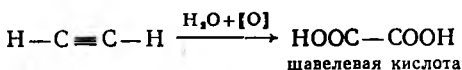
4. Присоединение воды протекает в присутствии солей двухвалентной ртути (HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) с образованием уксусного альдегида (при обычных условиях ацетилен с водой не взаимодействует):



Как видно из уравнения, промежуточным продуктом является непредельный спирт (виниловый спирт). Спирты, у которых группа OH находится при углероде с двойной связью, неустойчивы, водород гидроксильной группы переходит к соседнему атому углерода (показано стрелкой), в результате изомеризации образуется устойчивое соединение — альдегид. Эта реакция получила название *реакции Кучерова* в честь русского ученого М. Г. Кучерова, открывшего ее в 1881 г. Этой реакцией в промышленности из ацетилену получают уксусный альдегид, а из него при восстановлении — этиловый спирт (а), при окислении — уксусную кислоту (б):



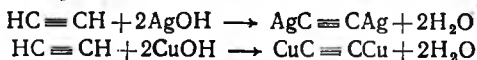
Ацетилен очень чувствителен к окислителям. При пропускании ацетилену через раствор KMnO_4 он легко окисляется, а раствор KMnO_4 обесцвечивается:



Обесцвечивание перманганата может быть использовано как качественная реакция на тройную связь.

Под влиянием тройной связи водород в молекуле ацетилену делается весьма подвижным. Такой водород способен замещаться металлами. Так, если пропускать аце-

тилен через аммиачные растворы солей серебра или меди (I), то образуются ацетилениды — металлические производные ацетилена:



Ацетилениды серебра и меди в сухом виде от удара сильно взрываются. Однако карбид кальция, который также является ацетиленидом, довольно устойчив. Он широко используется для получения ацетилена.

Ацетилен горит на воздухе сильно коптящим пламенем, а в кислороде — ослепительно белым с выделением большого количества теплоты.

При сгорании ацетилена в смеси с кислородом температура достигает 3500°C . Смеси ацетилена с воздухом и кислородом весьма взрывоопасны (взрываются от искры).

Получение. В промышленности и в лабораториях ацетилен получают из карбида кальция при взаимодействии последнего с водой. В больших количествах он получается из метана:

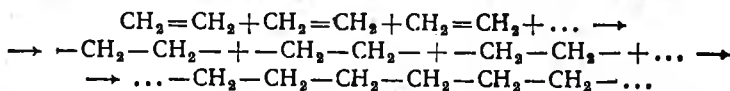


Применение. Ацетилен применяется в качестве исходного сырья для многих промышленных химических синтезов. Из него получают уксусную кислоту, синтетический каучук, поливинилхлоридные смолы. Продукт присоединения хлора к ацетилену — тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$ — служит хорошим растворителем жиров и многих органических веществ и, что очень важно, безопасен в пожарном отношении. Ацетилен используют для автогенной сварки металлов.

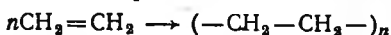
§ 148. Реакции полимеризации

Полимеризация — это последовательное соединение одинаковых молекул в более крупные. Простой случай реакции полимеризации рассмотрен на примере двуокиси азота (см. стр. 229).

Реакции полимеризации особенно характерны для непредельных соединений. Так, например, из этилена образуется высокомолекулярное вещество — полиэтилен. Соединение молекул этилена происходит по месту разрыва двойной связи:



Сокращенно уравнение этой реакции записывается так:



К концам таких больших молекул (макромолекул) присоединяются какие-нибудь свободные атомы или радикалы (например, атомы водорода из этилена). Продукт реакции полимеризации называется *полимером* от греч. *поли* — много, *мерос* — часть), а исходное вещество, вступающее в реакцию полимеризации, называется *мономером*.

Полимер — вещество с очень высокой молекулярной массой, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение. Эти группировки называют *элементарными звеньями* или структурными единицами. Например, элементарным звеном полиэтилена является группировка атомов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Число элементарных звеньев, повторяющихся в макромолекуле, называется *степенью полимеризации* (обозначается n). В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. Так, полиэтилен с короткими цепями ($n=20$) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в 1500—2000 звеньев представляет собой твердый, но гибкий пластический материал, из которого можно делать пленки, бутылки, эластичные трубы. Наконец, полиэтилен с длиной цепи в 5—6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого можно готовить литые изделия, жесткие трубы, прочные нити.

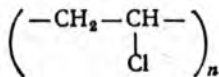
Часто в реакции полимеризации принимает участие небольшое число молекул. В этом случае образуются низкомолекулярные вещества, например димеры (см. пример с полимеризацией NO_2), тримеры и т. д.

Условия протекания реакций полимеризации весьма различные. В одних случаях они протекают только при повышенной температуре, в других случаях необходимы катализаторы и высокое давление. Но главным фактором является строение молекулы мономера. В реакцию полимеризации могут вступать непредельные (ненасыщенные) соединения, молекулы которых содержат двойные и тройные связи*.

Структурные формулы полимеров кратко записывают так: указывают строение элементарного звена, которое заключают в скобки, и внизу ставят знак n . Например, структурная формула полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Легко заключить, что название полимера складывается из названия мономера и приставки *поли-*, например полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т. д.

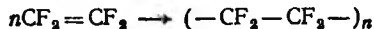
С помощью реакций полимеризации получают высокомолекулярные синтетические вещества, например полиэтилен, политетрафторэтилен (тефлон), полистирол, синтетические каучуки и др. Они имеют огромное народнохозяйственное значение.

Поливинилхлорид — продукт полимеризации хлористого винила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Структурная формула



Этот полимер обладает ценными свойствами: он негорюч, устойчив к действию химических реагентов, легко окрашивается. Из пластмасс на его основе изготавливают настольные клеенки, плащи, портфели, искусственную кожу для обуви и т. п. Широко применяется для изоляции проводов и кабелей.

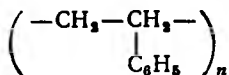
Тефлон — продукт полимеризации тетрафторэтилена:



Это самое инертное органическое вещество (на него оказывают воздействие только расплавленный калий и натрий). Обладает высокой морозо- и теплостойкостью.

* Радикальный механизм образования полимеров приведен на стр. 315.

Полистирол — твердое прозрачное упругое вещество. Получается полимеризацией стирола. Структурная формула



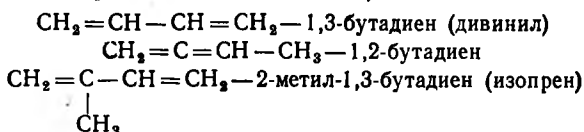
Полистирол широко используется в качестве диэлектрика в электро- и радиотехнике. Идет на изготовление кислотоупорных труб, тары, а также бытовых изделий — расчесок, игрушек и др. Из него готовят легкие пористые пластмассы — *пенпласты*.

Наряду с реакциями полимеризации для получения высокомолекулярных соединений широко применяются *реакции поликонденсации* (см. § 160).

§ 149. Диеновые углеводороды. Каучуки

Углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойных связи, называются *диеновыми*. Их состав может быть выражен общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Значит, они изомерны ацетиленовым углеводородам.

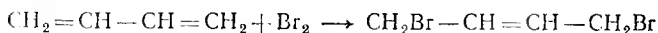
Названия диеновых углеводородов производят от предельных углеводородов с изменением окончания *-ен* на *-диен*. Вначале цифрами указывается место расположения двойных связей в цепи. Например (в скобках даны тривиальные названия):



Общее международное название диеновых углеводородов — *алкадиены*. Изомерия их зависит от числа углеродных атомов в цепи и от места расположения двойных связей.

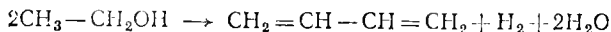
Большое применение имеют алкадиены, в молекулах которых двойные связи разделены простой связью, это — дивинил, или 1,3-бутадиен (легко сжижающийся газ) и изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен (легкокипящая жидкость).

По химическим свойствам алкадиены аналогичны непредельным углеводородам — для них характерны реакции присоединения. Обычно присоединение происходит по концам молекулы диена. Так, при взаимодействии с бромом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода присоединяются атомы брома, а свободные валентности образуют двойную связь, т. е. в результате присоединения происходит перемещение двойной связи:

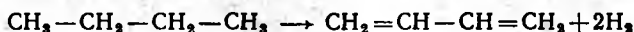


При избытке брома может быть присоединена еще одна молекула его по месту оставшейся двойной связи.

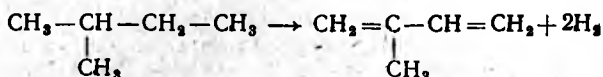
Бутадиен получают при пропускании паров этилового спирта над катализатором (способ С. В. Лебедева):



Но наиболее перспективным промышленным способом получения является каталитическое дегидрирование бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



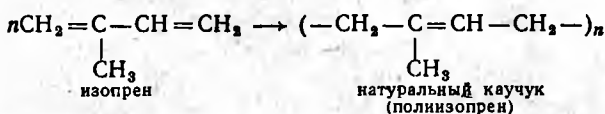
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получается изопрен:



Бутадиен и изопрен легко полимеризуются и сополимеризуются, т. е. совместно полимеризуются с другими непредельными соединениями, образуя каучуки.

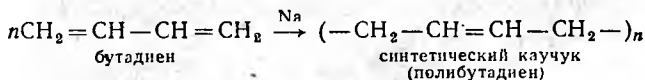
Каучуки — это эластичные материалы, из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину. Из каучуков изготавливаются покрышки и камеры для колес самолетов, автомобилей и велосипедов. Они применяются для электроизоляции, производства промышленных товаров и медицинских приборов.

Натуральный (природный) каучук по химическому составу представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где n составляет от 1000 до 3000. Натуральный каучук — полимер изопрена:



Его получают из млечного сока каучуконосных растений, главным образом из гевей (Бразилия). Бразилия — родина каучука.

Синтетический каучук в промышленном масштабе впервые получен в 1932 г. в СССР по способу С. В. Лебедева. Его получают полимеризацией дивинила. Процесс полимеризации, протекающий в присутствии катализатора металлического натрия, можно выразить уравнением:



Сырьем для получения синтетического каучука по способу Лебедева служит этиловый спирт. Теперь разработано получение его из бутана через каталитическое дегидрирование последнего.

Однако бутадиеновый каучук уступает натуральному каучуку как по эластичности, так и по износостойкости. В настоящее время освоено производство изопренового каучука стереорегулярного строения (в нем метильные группы расположены в строго определенном порядке), аналогичного по структуре натуральному каучуку. Получен также и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения, это так называемый дивиниловый каучук.

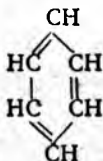
Каучуки стереорегулярного строения — изопреновый и дивиниловый — близки по свойствам к натуральному каучуку, а дивиниловый по стойкости к истиранию даже его превосходит.

Для улучшения качества натуральных и синтетических каучуков их превращают в резину. Резина — это вулканизированный каучук. Сущность вулканизации состоит в том, что атомы серы присоединяются к линейным (нитевидным) молекулам каучука по месту двойных связей и как бы сшивают эти молекулы друг с другом. В результате вулканизации липкий и непрочный каучук превращается в упругую и эластичную резину. Резина прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

§ 150. Ароматические углеводороды

Ароматическими называются углеводороды, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных ядер.

Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . Строение молекулы бензола было впервые предложено немецким химиком Кекуле в 1865 г.:



Атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный плоский шестиугольник, хотя обычно (для удобства) его рисуют вытянутым.

Окончательно строение молекулы бензола подтверждено реакцией образования его из ацетилена (стр. 335) и реакцией восстановления бензола в циклогексан (стр. 333). В структурной формуле изображаются по три одинарных и три двойных чередующихся углерод-углеродных связей. Но такое изображение не передает истинного строения молекулы. В действительности углерод-углеродные связи в бензоле равноценны и они обладают свойствами, не похожими на свойства ни одинарных, ни двойных связей. Эти особенности объясняются электронным строением молекулы бензола.

Электронное строение бензола. Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации (см. § 28). Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник: все шесть атомов углерода и все σ -связи C—C и C—H лежат в одной плоскости (рис. 36). Электронное облако четвертого электрона (p -электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца (рис. 37). Такие p -электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца. Эти перекрывания в проекции на плоскость молекулы показаны на рис. 38. В результате из шести электронов возникает π -связь, общая для всех атомов углерода. Две области большой

электронной плотности расположены по обе стороны плоскости σ -связей (рис. 39).

π -Связь обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 1,40 Å. В случае

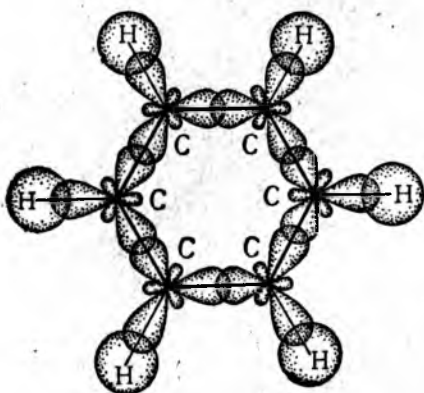


Рис. 36. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

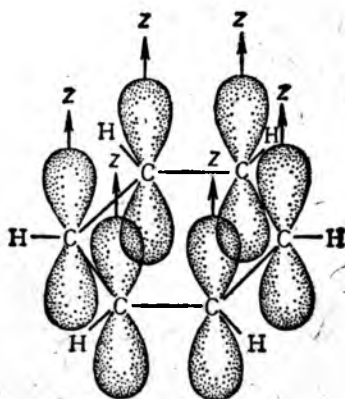


Рис. 37. Расположение p -электронных облаков в молекуле бензола

простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 1,54 Å и 1,34 Å. Значит, в молекуле бензола нет простых и двойных связей. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра. Наиболее точно это отражает структурная формула бензола в виде правильного шести-

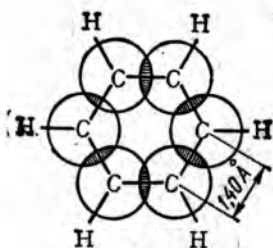


Рис. 38. Схема перекрывания p -электронных облаков в молекуле бензола

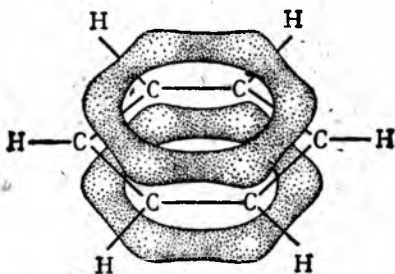


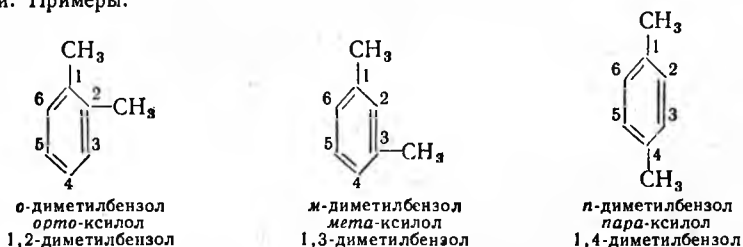
Рис. 39. π -Связи в молекуле бензола

угольника с окружностью внутри, сплошной или пунктирной (I и II). Однако часто пользуются и формулой Кекуле с указанием двойных связей (III):

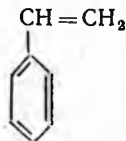


Гомологический ряд бензола. Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6} . Гомологи можно рассматривать как производные бензола, в котором один или несколько атомов водорода замещены на различные углеводородные радикалы. Например, $C_6H_5-CH_3$ — метилбензол, или толуол, $C_6H_4(CH_3)_2$ — диметилбензол, или ксилол, $C_6H_5-C_2H_5$ — этилбензол и т. д.

Так как в бензоле все углеродные атомы равноценны, то у первого гомолога — толуола — изомеры отсутствуют. У второго гомолога — диметилбензола — имеются три изомера, отличающиеся взаимным расположением метильных групп (заместителей). Это *орто*- (сокращенно *о*-), или 1,2-изомер, в нем заместители находятся у соседних атомов углерода. Если заместители разделены одним атомом углерода, то это *мета*- (сокращенно *м*-) или 1,3-изомер, а если они разделены двумя атомами углерода, то это *пара*- (сокращенно *п*-) или 1,4-изомер. Часто заместители обозначаются цифрами. Примеры:



При замещении в молекуле бензола одного атома водорода на радикал винил образуется винилбензол, или *стирол*:



Стирол — бесцветная жидкость с приятным запахом, легче воды, кипит при 145°C . Сохраняет свойства непредельных углеводородов: обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия (реакции протекают за счет двойной связи в винильном радикале).

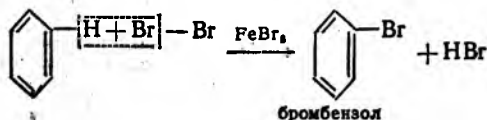
Стирол очень легко полимеризуется, образуя полистирол (стр. 328). Особенно ценна его способность к совместной полимеризации с бутадиеном, в результате которой получают различные сорта бутадиенстирольных каучуков (жаро- и морозостойчивые, прочные на износ, высокоэластичные, устойчивые к маслам). Из них изготовляют шины, ленты для транспортеров, эскалаторов, облегченную микропористую подошву и др.

§ 151. Бензол и его гомологи

Свойства. Бензол — бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость со своеобразным запахом. В воде практически нерастворим. Горит сильно коптящим пламенем. Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь. Жидкий бензол и пары бензола ядовиты. При обычных условиях большинство ароматических углеводородов также представляют собой бесцветные жидкости, не растворимые в воде, обладающие характерным запахом.

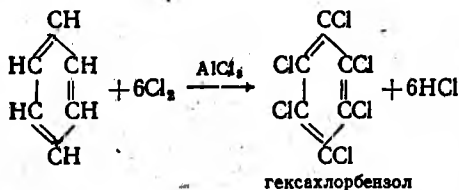
По химическим свойствам бензол и другие ароматические углеводороды отличаются от предельных и непредельных углеводородов.

Наиболее характерны для них реакции замещения атомов водорода бензольного ядра. Они протекают легче, чем у предельных углеводородов. Таким путем получают множество органических соединений. Так, при взаимодействии бензола с бромом (в присутствии катализатора — FeBr_3) атом водорода замещается атомом брома:



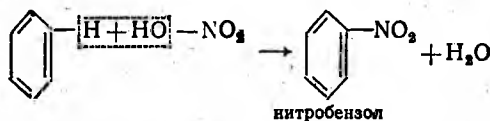
Бромбензол — бесцветная жидкость, нерастворимая в воде.

При другом катализаторе можно все атомы водорода в бензоле заместить на галоген. Это происходит, например, при пропускании в бензол хлора в присутствии катализатора — хлорида алюминия:



Гексахлорбензол — бесцветное кристаллическое вещество, применяется для протравливания семян и консервирования древесины.

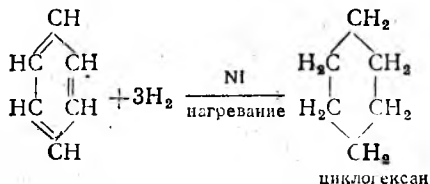
Если на бензол действовать смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующей смесью), то атом водорода замещается нитрогруппой $-\text{NO}_2$:



Это реакция нитрования бензола.

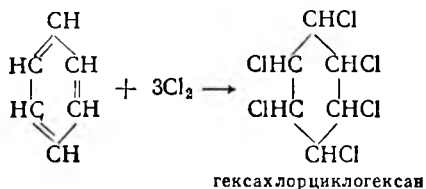
Нитробензол — бледно-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, нерастворима в воде, применяется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

Реакции присоединения к бензолу протекают с большим трудом. Для их протекания необходимы особые условия: повышение температуры и давления, подбор катализатора, световое облучение и др. Так, в присутствии катализатора — никеля или платины — бензол гидрируется, т. е. присоединяет водород, образуя циклогексан:



Циклогексан — бесцветная летучая жидкость с запахом бензина, в воде нерастворим.

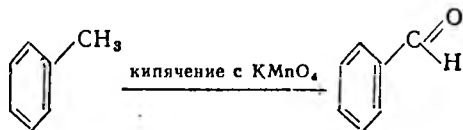
При ультрафиолетовом облучении бензол присоединяет хлор:



Гексахлорциклогексан, или гексахлоран — кристаллическое вещество, применяется как сильное средство для уничтожения насекомых.

Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду.

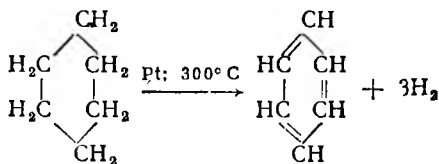
Бензол очень устойчив к окислителям. В отличие от непредельных углеводородов он не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 . В обычных условиях бензольное кольцо не разрушается и при действии многих других окислителей. Однако гомологи бензола подвергаются окислению легче предельных углеводородов. При этом окислению подвергаются лишь радикалы, связанные с бензольным ядром:



Таким образом, ароматические углеводороды могут вступать как в реакции замещения, так и в реакции присоединения, однако условия этих превращений значительно отличаются от аналогичных превращений предельных и непредельных углеводородов.

Получение. Бензол и его гомологи в больших количествах получают из нефти и каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке каменного угля (коксовании). Сухая перегонка производится на коксохимических и газовых заводах.

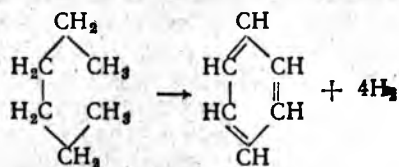
Реакция превращения циклогексана в бензол протекает при пропускании его над катализатором (платиновой чернью) при 300°C :



Реакция отнятия водорода называется **дегидрированием** или **дегидрогенизацией**.

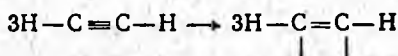
Наоборот, при температуре 110°C на том же катализаторе в присутствии водорода происходит гидрирование бензола и он переходит в циклогексан (см. стр. 333).

Предельные углеводороды реакцией дегидрирования также можно превращать в ароматические. Например:



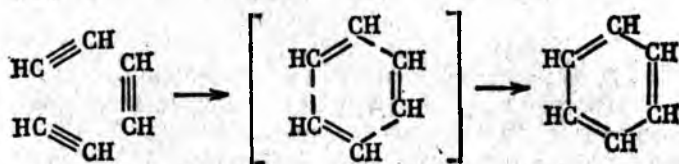
Реакции дегидрирования позволяют использовать углеводороды нефти для получения углеводородов ряда бензола. Они указывают на связь между различными группами углеводородов и на взаимное превращение их друг в друга.

По способу Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского бензол можно получить, пропуская ацетилен через нагретую до 600°C трубку с активированным углем. Эту реакцию можно объяснить так. В каждой из трех молекул ацетилена разрывается одна связь:



Затем эти молекулы соединяются между собой свободными связями, образуя кольцо.

Весь процесс полимеризации трех молекул ацетилена можно изобразить схемой:



Применение. Бензол и его гомологи применяются как химическое сырье для производства лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ. Широко используются как растворители. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

§ 152. Нефть

Нефть — маслянистая жидкость темно-бурого или почти черного цвета с характерным запахом. Она легче воды (пл. 0,73—0,97 г/см³), в воде практически нерастворима.

По разведанным запасам нефти Советский Союз занимает первое место в мире. Главные месторождения ее — Апшеронский полуостров (Баку), Северный Кавказ (Майкоп, Грозный), Среднее и Нижнее Поволжье, Башкирская и Татарская АССР, т. е. территория между Волгой и Уралом (Второе Баку), район Эмбы (Казахская ССР), Сахалин, Западная Украина. В последние годы разведаны и осваиваются круп-

ные месторождения нефти в Сибири (Тюменская и Иркутская области). Промышленная нефть найдена в Белоруссии (Гомельская область).

По составу нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Обычно это углеводороды парафиновые, цикланы, ароматические, соотношение которых в нефтях различных месторождений колеблется в широких пределах. Бакинская и эмбинская нефти содержат больше цикланов (с пяти- и шестичленными кольцами), грозненская и западноукраинская — парафиновых, уральская — ароматических. Кроме углеводородов, нефть содержит кислотные, сернистые и азотистые органические соединения.

Сырая нефть обычно не применяется. Для получения из нефти технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Первичная переработка нефти заключается в ее *перегонке*. Перегонку производят на нефтеперерабатывающих заводах после отделения попутных газов.

При перегонке нефти получают светлые нефтепродукты: бензин (т. кип. от 40 до 150—200°C), лигроин (т. кип. 120—240°C), керосин (т. кип. 150—300°C), газойль — солярное масло (т. кип. выше 300°C), а в остатке — вязкую черную жидкость — мазут.

Мазут подвергают дальнейшей переработке. Его перегоняют под уменьшенным давлением (чтобы предупредить разложение) и выделяют смазочные масла: веретенное, машинное, цилиндрическое и др.

Из мазута некоторых сортов нефти выделяют вазелин и парафин.

Остаток мазута после отгонки называется *нефтяным неком* или *гудроном*.

Продукты перегонки нефти имеют различное применение. *Бензин* в больших количествах используется как авиационное и автомобильное топливо. Он состоит обычно из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 5 до 9 атомов углерода.

Лигроин служит топливом для дизельных двигателей, а также растворителем в лакокрасочной промышленности. Большие количества его перерабатывают в бензин.

Керосин применяется как горючее для реактивных и тракторных двигателей, а также для бытовых нужд. Он состоит из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 9 до 16 атомов углерода.

Солярное масло используется как моторное топливо, а *смазочные масла* — для смазки механизмов.

Вазелин используется в медицине. Он состоит из смеси жидких и твердых углеводородов.

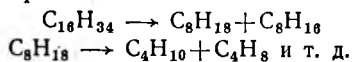
Парафин применяется для получения высших карбоновых кислот (путем окисления, стр. 363), пропитки древесины в производстве спичек и карандашей, парафинирования упаковочного материала, в электроизоляции, для изготовления свечей, гуталина и т. д. Он состоит из смеси твердых углеводородов.

Гудрон — нелетучая темная масса; после частичного окисления применяется для изготовления асфальта.

Мазут помимо переработки на смазочные масла и бензин используется также в качестве котельного жидкого топлива.

При вторичных методах переработки нефти происходит изменение структуры углеводородов, входящих в ее состав. Среди этих методов большое значение имеет *крекинг* (расщепление) углеводородов нефти, проводимый с целью повышения выхода бензина.

Термический крекинг проводится при нагревании исходного сырья (мазута и др.) при температуре 450—550°C и давлении 20—70 атм. При этом молекулы углеводородов с большим числом атомов углерода расщепляются на более мелкие молекулы предельных и непредельных углеводородов. Например:



Таким способом получают главным образом автомобильный бензин. Выход его из нефти достигает 70%. Термический крекинг открыт русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г.

Каталитический крекинг производится в присутствии катализаторов (обычно алюмосиликатов) при 450°C и атмосферном давлении. Этим способом получают авиационный бензин с выходом до 80%. Такому виду крекинга подвергается преимущественно керосиновая и газойлевая фракции нефти.

При каталитическом крекинге наряду с реакциями расщепления протекают реакции изомеризации. В результате последних образуются предельные углеводороды с разветвленным углеродным скелетом молекул, что улучшает качество бензина.

Важным каталитическим процессом является ароматизация углеводородов, т. е. превращение парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды. При нагревании тяжелых фракций нефтепродуктов в присутствии катализатора (платины или молибдена) углеводороды, содержащие 6—8 атомов углерода в молекуле, превращаются в ароматические углеводороды. Эти процессы протекают при риформинге (облагораживании) бензинов.

При крекинг-процессах образуется большое количество газов (газы крекинга), которые содержат главным образом предельные и непредельные углеводороды. Эти газы используются в качестве сырья для химической промышленности.

В последние годы (наряду с увеличением выработки топлива и масел) углеводороды нефти широко используются как источник химического сырья. Различными способами из них получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств, взрывчатых веществ, ядохимикатов, синтетических жиров и т. д.

§ 153. Природные газы и их использование

Природные газы, нефть и каменный уголь — основные источники углеводородов.

По запасам природного газа первое место в мире принадлежит СССР, где разведано более 200 месторождений. Важнейшие из них приведены на стр. 246.

В природном газе содержатся углеводороды с низкой молекулярной массой. Он имеет следующий примерный состав: 80—98% объемных процентов метана, 2—3% его ближайших гомологов — этана, пропана, бутана и небольшое количество примесей — сероводорода, азота, инертных элементов, двуокиси углерода и паров воды. Так, например, газ Ставропольского месторождения содержит 97,7% метана и 2,3% прочих газов, газ Саратовского месторождения — 93,4% метана, 3,6% этана, пропана, бутана и 3% негорючих газов.

К природным газам относятся и так называемые *попутные газы*, которые обычно растворены в нефти, и выделяются при ее добыче. В попутных газах меньше содержится метана, но зато больше этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Кроме того, в них присутствуют в основном те же примеси, что и в других природных газах, не связанных с залежами нефти, а именно: сероводород, азот, инертные элементы, пары воды, двуокись углерода.

Раньше попутные газы не находили применения и при добыче нефти сжигались факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как в качестве топлива, так и главным образом в качестве ценного химического сырья. Из попутных газов, а также газов крекинга нефти путем перегонки при низких температурах получают индивидуальные углеводороды. Из пропана и бутана путем дегидрирования (отщепления атомов водорода от исходного углеводорода при нагревании в присутствии катализатора) получают непредельные углеводороды — пропилен, бутилены и бутadiен, из которых затем синтезируют каучуки и пластмассы.

Природный газ широко используется как дешевое топливо с высокой теплотворной способностью (при сжигании 1 м³ выделяется до 54 400 кДж). Это один из лучших видов топлива для бытовых и промышленных нужд. Кроме того, природный газ служит ценным сырьем для химической промышленности.

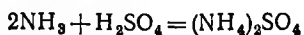
Разработано много способов переработки природных газов. Главная задача этой переработки — превращение предельных углеводородов в более активные — непредельные, которые затем переводят в синтетические полимеры (каучук, пластмассы). Кроме того, окислением углеводородов получают органические кислоты, спирты и другие продукты.

Однако при переработке природных и попутных газов наибольшее значение имеет полимеризация непредельных углеводородов.

В последние годы значительно возросло производство газов путем переработки каменных углей, торфа и сланцев. Уголь, так же как и природные газы и нефть, является источником энергии и ценным химическим сырьем.

Основной метод переработки каменного угля — *коксование* (сухая перегонка). При коксовании (нагревании до 1000—1200°C без доступа воздуха) получают различные продукты: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ. Примерный состав коксового газа: 60% водорода, 25% метана, 5% окиси углерода, 4% азота, 2% двуокиси азота, 2% этилена и 2% прочих газов.

Коксовый газ используется для обогрева коксовых печей (при сгорании 1 м³ выделяется около 18 000 кДж), но основные количества его подвергаются химической переработке. Из него выделяют водород для синтеза аммиака, из которого затем получают азотное удобрение — сульфат аммония:



Каменноугольная смола служит источником ароматических углеводородов. Ее подвергают ректификационной перегонке и получают бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также фенолы, азотсодержащие соединения и др. Пек — густая черная масса, оставшаяся после перегонки смолы, используется для приготовления электродов и кровельного толя.

Глава XVI

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К числу кислородсодержащих органических соединений, состоящих из атомов углерода, водорода и кислорода, относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры, углеводы и др. Их химические свойства определяются наличием функциональных групп.

Рассмотрим эти соединения.

§ 154. Спирты

Спиртами называются органические соединения, в молекулах которых содержатся одна или несколько гидроксильных групп — OH, соединенных с углеводородным радикалом.

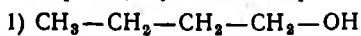
Их можно рассматривать как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

Названия спиртов производятся от названий радикалов. Они также образуются из названий углеводородов прибавлением окончания *-ол* (международные названия). Например:

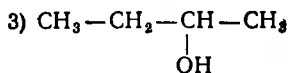
- CH₃OH — метиловый (древесный) спирт, или метанол
- C₂H₅OH — этиловый (винный) спирт, или этанол
- C₃H₇OH — пропиловый спирт, или пропанол
- C₄H₉OH — бутиловый спирт, или бутанол
- C₅H₁₁OH — амиловый (пентиловый) спирт, или пентанол
- C₆H₁₃OH — гексиловый спирт, или гексанол
- C₇H₁₅OH — гептиловый спирт, или гептанол

Эти спирты образуют гомологический ряд, так как они по составу молекул отличаются друг от друга на группу CH₂ (гомологическую разность). Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n+1}OH или R—OH, где R — углеводородный радикал.

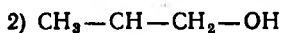
Изомерия у спиртов имеет место в большей степени, чем у соответствующих предельных углеводородов. Например, бутан имеет два изомера (нормальный бутан и изобутан, стр. 309), бутиловый спирт — четыре:



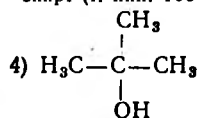
первичный нормальный бутиловый спирт (т. кип. 118°C)



вторичный бутиловый спирт (т. кип. 100°C)



первичный изобутиловый спирт (т. кип. 108°C)

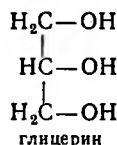
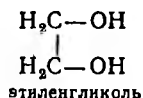
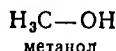


третичный бутиловый спирт (т. кип. 85°C)

Здесь словами первичный, вторичный и третичный определяется место гидроксильной группы.

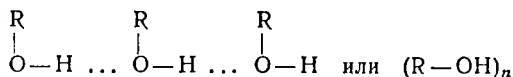
Число изомеров у спиртов зависит от строения радикалов и от положения гидроксильной группы.

Если в молекуле спирта содержится одна гидроксильная группа, то он называется одноатомным, две — двухатомным, три — трехатомным и т. д. Простейшими представителями одноатомных, двухатомных и трехатомных спиртов соответственно являются метиловый спирт, этиленгликоль и глицерин:



Свойства спиртов. Низшие спирты — жидкости; высшие с числом углеродных атомов больше 12 — твердые вещества. Все спирты легче воды. Растворимость их в воде уменьшается с ростом молекулярной массы. Метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых отношениях.

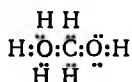
Молекулы спиртов ассоциированы вследствие возникновения между ними водородных связей (§ 28):



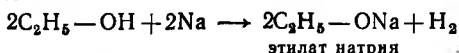
Этим объясняется то, что уже первые члены гомологического ряда спиртов — жидкости, которые имеют сравнительно высокие температуры кипения. Образованием водородных связей между молекулами спирта и ввиду объясняется их хорошая растворимость в воде. Уменьшение же растворимости у последующих членов гомологического ряда вызывается ростом углеводородного радикала. Водородные связи — непрочные ($17-22$ кДж/моль) и при испарении спиртов легко разрываются.

Спирты дают нейтральную реакцию — в их присутствии не изменяется цвет лакмуса или фенолфталеина. Они не диссоциируют на ионы.

Функциональная группа —ОН определяет общие химические свойства спиртов. Как видно из электронной формулы, например, этилового спирта



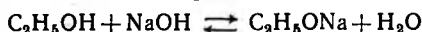
электронная пара, связывающая атом кислорода с атомом водорода, смещена к атому кислорода как к более электроотрицательному атому. Этот атом водорода отличается от остальных атомов водорода в молекуле спирта, у него связь с атомом кислорода менее прочная по сравнению со связью между углеродными и водородными атомами. Поэтому водород гидроксильной группы может легко замещаться металлом. Действительно, спирты энергично взаимодействуют с металлическим натрием или калием с выделением водорода и образованием так называемых *алкоголятов*:



Алкоголяты — вещества непрочные и водой разлагаются на спирт и щелочь:

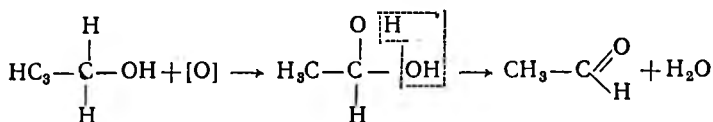


Со щелочами одноатомные спирты обратимо взаимодействуют:



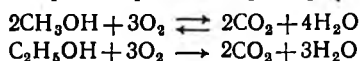
При этом равновесие практически полностью смещено влево. Однако при определенных условиях (например, при удалении воды) его можно сместить вправо. На этом основано промышленное получение этилата натрия.

Спирты сравнительно легко окисляются такими окислителями, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислородом воздуха в присутствии катализаторов (платины, меди). При этом сказывается влияние гидроксильной группы, а именно: кислород присоединяется к атому углерода, связанному с группой ОН:

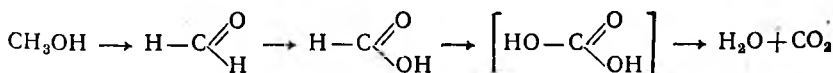


Промежуточным продуктом является спирт с двумя гидроксильными группами при одном атоме кислорода. Такие спирты неустойчивы и распадаются на альдегид и воду.

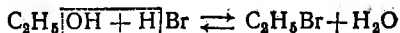
При поджигании спирты горят. Например:



Горение можно представить как предельное окисление. Тогда окисление метилового спирта можно выразить схемой:

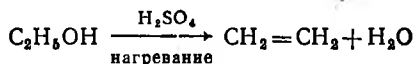


Спирты взаимодействуют с галогеноводородными кислотами

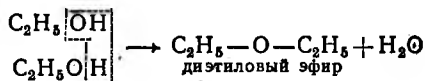


В этой реакции функциональная группа замещается на бром. Реакция обратима: в присутствии щелочи она смещается влево, в избытке кислоты — вправо.

Важное свойство спиртов — их способность к *дегидратации* (потеря воды). Дегидратация происходит при нагревании спирта с водоотнимающими веществами, например с концентрированной серной кислотой:



В этом случае молекула воды отщепилась от одной молекулы спирта. В других условиях (при избытке спирта и при более низкой температуре) молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, в результате чего образуется простой эфир:



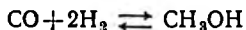
Простые эфиры — это органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: $R'-O-R''$, где R' и R'' — радикалы, которые могут быть различными или одинаковыми.

Диэтиловый, или серный, эфир* — хороший растворитель многих органических веществ, применяется для чистки тканей, а в медицине — как наркоз.

Из отдельных представителей одноатомных спиртов рассматриваются метанол, этанол; двухатомных — этиленгликоль; трехатомных — глицерин.

§ 155. Метанол и этанол

Метиловый спирт. Метиловый спирт (другие названия: метанол, карбинол, древесный спирт) — простейший одноатомный спирт, бесцветная легкоподвижная жидкость. Сильный яд (прием внутрь вызывает слепоту, при больших дозах — смерть). Современный метод получения — каталитический синтез из окиси углерода и водорода (температура 300—400°C, давление 250—500 атм, катализатор — окись цинка);

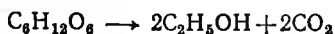


Получается также при сухой перегонке дерева. Применяется как растворитель и для различных органических синтезов — получение формальдегида, некоторых красителей, фотореактивов, фармацевтических препаратов.

* Название «серный» сохранилось от первоначального способа получения диэтилового эфира взаимодействием спирта с серной кислотой.

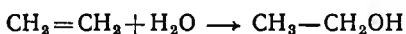
Этиловый спирт. Этиловый спирт, или этанол — бесцветная легкоподвижная жидкость. Кипит при 78,3°C, замерзает при —114°C. Им наполняют термометры, предназначенные для измерения низких температур. Горит слабо светящимся пламенем.

Этиловый спирт получают брожением сахаристых веществ в присутствии дрожжей. Сущность брожения заключается в том, что получаемая из крахмала глюкоза, или виноградный сахар $C_6H_{12}O_6$, под действием ферментов распадается на спирт и двуокись углерода:



Исходным материалом в производстве спирта служат природные продукты, богатые крахмалом: картофель, хлебные злаки и др. В настоящее время этиловый спирт получают не только из пищевых продуктов. Широко развито получение его из отходов древесины: она превращается в сахаристое вещество (см. стр. 370), а последнее — в спирт.

Большое значение имеет способ получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена, получаемого в больших количествах при крекинге нефти:



Реакция протекает при температуре 260—300°C, давлении 75—100 атм и в присутствии специальных катализаторов. В настоящее время заводы по прямой гидратации этилена в спирт имеются как в СССР, так и за границей. В будущем будет осуществлен полный переход на производство спирта из непищевого сырья — древесины и газов нефтепереработки.

Этиловый спирт — очень важный для нужд народного хозяйства продукт. В больших количествах он расходуется для получения синтетического каучука по способу С. В. Лебедева (уравнения реакций см. на стр. 328—329) и в производстве пластмасс.

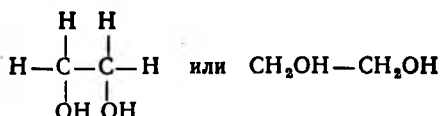
Этиловый спирт используется как растворитель при изготовлении одеколонов, духов, лекарств, лаков, а также для консервирования анатомических препаратов. Он применяется для получения многих органических веществ: диэтилового эфира, красителей, уксусной кислоты, бездымного пороха и др. Этиловый спирт применяется и как горючий материал для двигателей внутреннего сгорания. Очень часто его денатурируют, т. е. к спирту прибавляют ядовитые вещества и красители, чтобы сделать непригодным для употребления внутрь.

§ 156. Этиленгликоль и глицерин

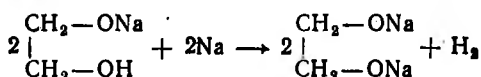
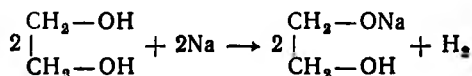
Этиленгликоль. Этиленгликоль — представитель предельных двухатомных спиртов — *гликолей*. Ряд гликолей начинается с этана, так как при одном атоме углерода больше одной гидроксильной группы находиться не может. Общая формула ряда $C_nH_{2n}(OH)_2$. Название гликоли получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда.

Этиленгликоль (по систематической номенклатуре 1,2-этандиол) — сиропообразная без запаха жидкость сладкого вкуса, ядовит. Хорошо

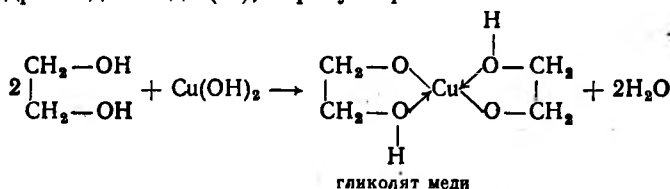
смешивается с водой и спиртом, весьма гигроскопичен. Его структурная формула:



Химические свойства этиленгликоля в основном соответствуют свойствам одноатомных спиртов. Только реакции протекают как по одной, так и по двум гидроксильным группам. Так, в реакции со щелочными металлами этиленгликоль образует неполный и полный гликолят

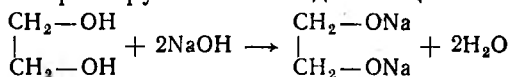


В отличие от одноатомных спиртов, этиленгликоль легко взаимодействует с гидроксидом меди (II), образуя ярко-синий гликолят меди:

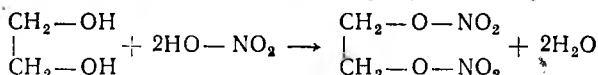


Гликолят меди — сложное (комплексное) соединение (стрелкой показано возникновение химических связей по донорно-акцепторному механизму, см. стр. 62). Способность гликоля образовывать гликоляты тяжелых металлов объясняется не только его повышенной кислотностью (результат взаимного влияния в молекуле гидроксильных групп), но и образованием комплексных соединений, обладающих особой устойчивостью.

Этиленгликоль реагирует также с едкими щелочами:

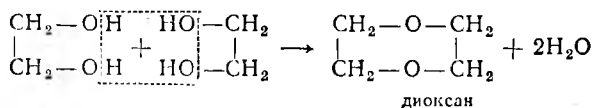


В реакции с азотной кислотой он образует динитрогликоль:



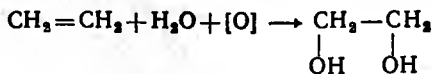
Динитрогликоль — сильно взрывчатое вещество, получается в промышленных масштабах и служит заменителем тринитроглицерина.

С карбоновыми кислотами этиленгликоль образует сложные эфиры. Из него также можно получить диоксан — циклический простой эфир:

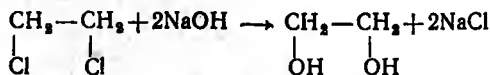


Диоксан — жидкость, кипящая при 100°C, прекрасный растворитель для многих органических веществ.

Этиленгликоль получают при окислении этилена раствором перманганата калия:



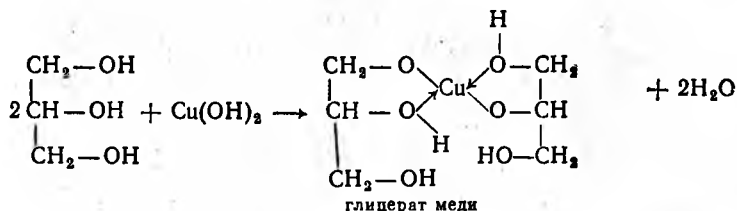
Его можно также получить при обработке дигалогенопроизводных углеводородов водным раствором щелочи:



Водные и спиртовые растворы этиленгликоля применяются как не замерзающие при низких температурах растворы, заменяющие воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимних условиях, — *антифризы*. Во многих случаях он может служить заменителем глицерина. В последнее время применяется также для получения лавсана — ценного синтетического волокна.

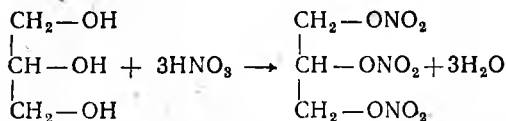
Глицерин. Глицерин — простейший представитель предельных трехатомных спиртов — глицеринов. Это бесцветная, вязкая, очень гигроскопичная жидкость сладкого вкуса. Смешивается с водой в любых отношениях. Хорошо растворяет многие вещества.

По химическим свойствам глицерин (по систематической номенклатуре 1, 2, 3-пропантриол) очень близок к этиленгликолю. Так, с гидроксидом меди (II) глицерин образует ярко-синий глицерат меди:



Это качественная реакция на многоатомные спирты — этиленгликоль, глицерин и их гомологи.

Большое значение имеет реакция взаимодействия глицерина с азотной кислотой с образованием нитроглицерина:

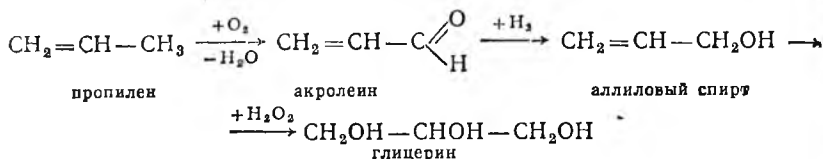


Нитроглицерин* — тяжелая маслянистая жидкость, сильно взрывчатое вещество (взрывается от легкого сотрясения и нагревания). Однако спиртовые растворы его не взрываются.

* Следует заметить, что названия нитроглицерин, а также динитрогликоль не правильны (см. стр. 371).

С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры — жиры и масла (стр. 361).

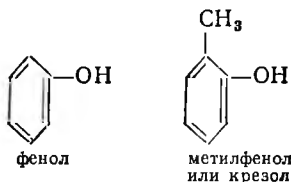
Получают глицерин из жиров, а также синтетическим путем — из газов крекинга нефти (пропилена), т. е. из непищевого сырья. В последнем случае промышленное производство можно представить схемой:



Глицерин применяется для производства нитроглицерина (взрывчатое вещество), приготовления антифризов. Применяется в косметике (смягчает кожу), в кожевенной промышленности. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина используется как лекарство при сердечных заболеваниях (расширяет кровеносные сосуды).

§ 157. Фенолы

Фенолы — это органические соединения, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром. Они являются производными ароматических углеводородов, например:



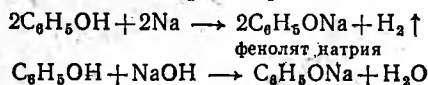
Фенолы с одной гидроксильной группой называют *одноатомными*, с двумя — *двухатомными*, с тремя — *трехатомными*.

Простейший фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ называется фенолом или карболовой кислотой. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом. При хранении он постепенно окисляется кислородом воздуха, приобретая розовую окраску. Фенол плавится при $42,3^\circ\text{C}$, кипит при 182°C ; частично растворяется в воде (6 г в 100 г воды); обладает сильными антисептическими свойствами, т. е. способностью убивать многие микроорганизмы, весьма ядовит. При действии на кожу обжигает ее, образуются волдыри и язвы.

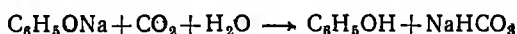
По химическим свойствам фенолы отличаются от спиртов. Это отличие вызвано взаимным влиянием в молекуле фенола гидроксильной группы и бензольного радикала, называемого *фенилом* (C_6H_5-). Сущность этого влияния сводится к тому, что π -электроны бензольного ядра частично вовлекают в свою сферу неподеленные электронные пары атома кислорода гидроксильной группы, в результате чего уменьшается электронная плотность у атома кислорода. Это в свою очередь вы-

зывает смещение электронной плотности связи O—H от водорода к кислороду, водород приобретает кислотные свойства, становится подвижным и реакционноспособным.

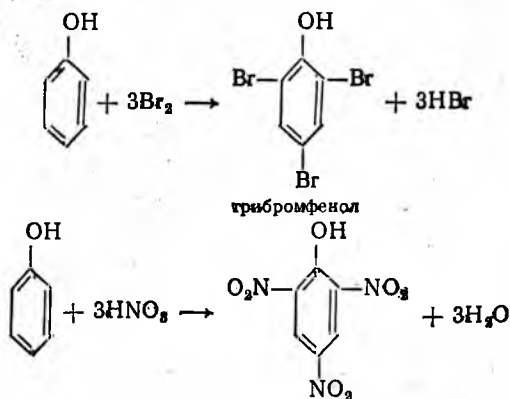
Таким образом, под действием фенила связь атома водорода с кислородом в гидроксильной группе ослабевает, что приводит к частичному отщеплению ионов водорода. Фенол проявляет свойства слабой кислоты (слабее угольной). Поэтому он легко взаимодействует не только с металлическим натрием и калием, но и с едкими щелочами *, образуя феноляты, устойчивые в водных растворах:



Поскольку кислотные свойства фенола выражены очень слабо, то феноляты (соли фенола) легко разлагаются минеральными кислотами, в том числе и угольной:



Влияние атомов в молекулах взаимно. Гидроксильная группа в свою очередь оказывает влияние на бензольное кольцо, в результате чего водородные атомы бензола становятся более подвижными и легко замещаются на другие атомы или радикалы. Так, например, фенол без нагревания и без катализаторов энергично взаимодействует с бромом и азотной кислотой, образуя сразу трехзамещенные производные:



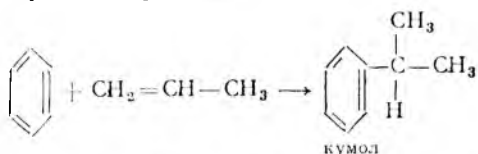
Бензол же с бромом и азотной кислотой взаимодействует лишь при нагревании и в присутствии катализаторов.

Под влиянием гидроксильной группы облегчается взаимодействие фенола с формальдегидом (см. стр. 353).

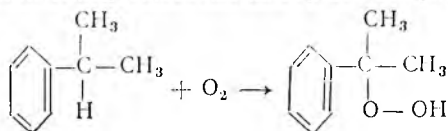
В больших количествах фенол добывается из каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке угля. Он также получается синтетическим путем из бензола и пропилена.

* В этих же условиях одноатомные предельные спирты практически не взаимодействуют со щелочами — равновесие сильно смещено влево (стр. 341).

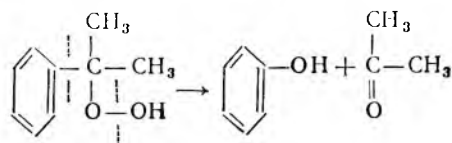
Синтетический путь получения фенола наиболее перспективен. Сначала из бензола и пропилена получают изопропилбензол (кумол):



Кумол — бесцветная жидкость, легче воды, т. кип. 152°C. Затем кумол подвергается жидкофазному каталитическому окислению кислородом воздуха:



Образующееся соединение (гидроперекись кумола) под действием серной кислоты расщепляется на фенол и ацетон:



Таким образом, из бензола и пропилена получают два ценных продукта — фенол и ацетон (см. стр. 354).

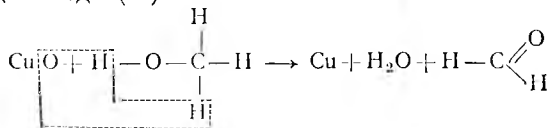
Кумол служит также исходным веществом для получения α -метилстирола, который используют для получения каучуков.

Фенол как сильный антисептик применяется в качестве дезинфицирующего вещества. Особенно много его расходуется для производства пластических масс — фенопластов (см. стр. 353). Фенол применяется для производства лекарственных веществ, фотографических проявителей и красителей.

§ 158. Альдегиды

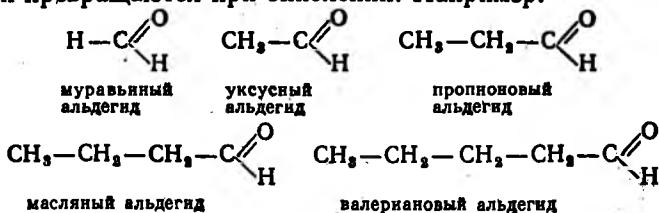
Альдегидами называются органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная альдегидная группа $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

Их можно рассматривать как продукты окисления спиртов. Так например, простейший альдегид получается окислением метилового спирта оксидом меди (II):

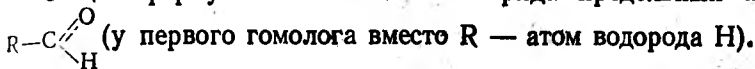


и молекула оксида меди (II) отнимает два атома водорода спирта.

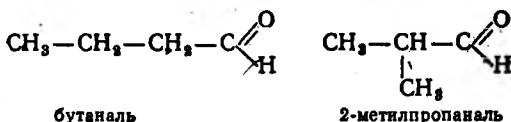
Названия альдегидов производятся от названий тех кислот, в которые они превращаются при окислении. Например:



Общая формула гомологического ряда предельных альдегидов



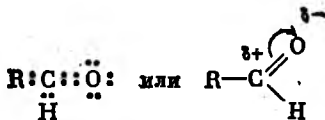
Изомерия альдегидов зависит только от изомерии радикалов, соединенных с альдегидной группой. Например, формулу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ могут иметь два альдегида:



Названия изомеров даны по систематической номенклатуре. Согласно этой номенклатуре, названия альдегидов производят от названий углеводородов с прибавлением окончание *-аль*.

Группа атомов >C=O называется *карбонильной группой* или *карбониллом*. Карбонил может связать два радикала, образуя *кетон*.

Химические свойства альдегидов объясняются их электронным строением, которое можно выразить формулами:



В молекуле альдегида связь между атомами углерода и кислорода осуществляется двумя парами электронов. Двойная связь между ними, как и в этилене (стр. 71), состоит из σ - и π -связи. Электронное облако π -связи смещено к кислороду, как более электроотрицательному атому, в результате чего он приобретает частичный отрицательный заряд (δ^-). В то же время карбонильный углерод в результате оттягивания им электронов приобретает частичный положительный заряд (δ^+). Обычно это изображают схемами: $\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{H}$ или $\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{H}$. Таким

образом, группа >C=O сильно поляризована, что обуславливает большую реакционную способность органических соединений, содержащих карбонильную группу: с одной стороны, атом кислорода оказывает сильное влияние на атом водорода, соединенный с карбонильной группой, в ре-

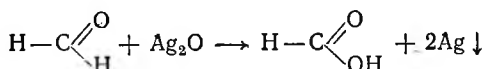
зультате чего он легко окисляется; с другой стороны, для карбонильной группы >C=O характерны реакции присоединения и полимеризации. Свойства альдегидов рассматриваются на примере их первых двух гомологов.

§ 159. Формальдегид и ацетальдегид

Формальдегид. Формальдегид — бесцветный газ с резким удушливым запахом, ядовит. Он хорошо растворим в воде. Водный 40%-ный раствор формальдегида называется *формалином*.

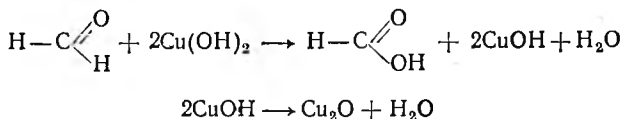
По химическим свойствам формальдегид — весьма реакционноспособное вещество. Для него характерны реакции окисления, присоединения и поликонденсации.

Реакции окисления протекают очень легко — альдегиды способны отнимать кислород от многих соединений. Так, при нагревании формальдегида с аммиачным раствором окиси серебра Ag_2O (в воде окись серебра нерастворима) происходит окисление формальдегида в муравьиную кислоту HCOOH и восстановление серебра:



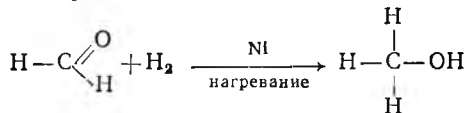
Серебро выделяется в виде тонкого налета на стенках сосуда, образуя зеркальный налет — так называемая *реакция серебряного зеркала*. Образование «серебряного зеркала» служит качественной реакцией на альдегидную группу.

Альдегиды восстанавливают гидроксид меди (II) до гидроксида меди (I), который затем превращается в оранжевый оксид меди (I). Реакция протекает при нагревании:



И эта реакция может быть использована для обнаружения альдегидов.

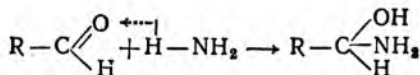
Реакции присоединения протекают за счет разрыва двойной связи карбонильной группы альдегида. Присоединение водорода, которое происходит при пропускании смеси формальдегида и водорода над нагретым катализатором — порошком никеля, приводит к восстановлению альдегида в спирт:



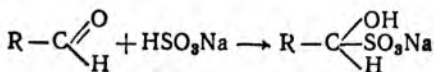
Формальдегид присоединяет также аммиак, гидросульфит натрия и другие соединения. При этом к кислороду карбонильной группы

всегда присоединяется атом водорода, а остальная часть молекулы присоединяется к атому углерода.

Присоединение аммиака можно выразить уравнением

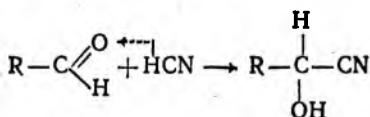


Присоединение гидросульфитов протекает по уравнению

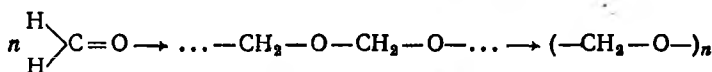


Образование гидросульфитных соединений характерно для альдегидов и метилкетонов. Эта реакция служит для выделения альдегидов и метилкетонов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде.

Присоединение синильной кислоты к альдегидам удлиняет углеродную цепь молекулы:



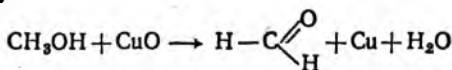
Полимеризация формальдегида протекает с образованием макромолекул линейной структуры:



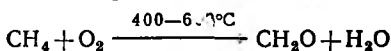
Изделия из полиформальдегида служат заменителями металлических деталей.

О реакции поликонденсации см. § 160.

В промышленности формальдегид получают из метанола, пропуская пары спирта вместе с воздухом над нагретым до 300°C медным катализатором. При этом медь сначала окисляется до оксида меди (II), а затем регенерируется:



Важным промышленным способом является также окисление метана воздухом при 400—600°C в присутствии небольшого количества оксидов азота в качестве катализатора:



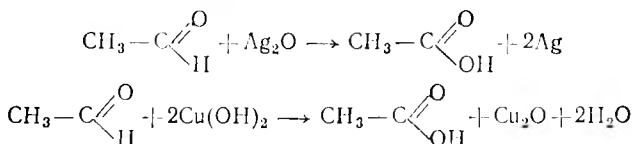
Формальдегид в больших количествах применяется для производства феноло-формальдегидных смол (см. ниже). Он служит исходным веществом для производства красителей, синтетического каучука, лекарственных веществ, взрывчатых веществ и др.

Действуя на белок, формалин (40%-ный водный раствор формальдегида) делает его плотным, нерастворимым в воде и, главное, предохраняет от гниения. Поэтому его применяют для выделки кож, а также для

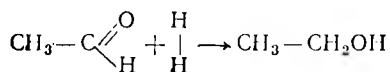
консервирования анатомических препаратов. Формалин употребляется в сельском хозяйстве для протравливания семян с целью уничтожения личинок вредителей. Он применяется также для дезинфекции помещений, хирургических инструментов.

Ацетальдегид. Ацетальдегид, или уксусный альдегид — бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворим в воде. Т. кип. 21°C.

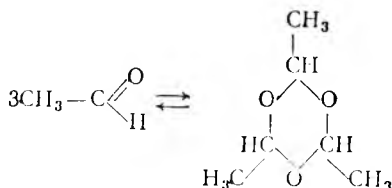
По химическим свойствам ацетальдегид аналогичен формальдегиду; для него также характерны реакции окисления и присоединения. Уравнение реакции образования серебряного зеркала и оксида меди (I) можно выразить уравнениями:



Присоединение водорода к ацетальдегиду протекает в тех же условиях, что и к формальдегиду:



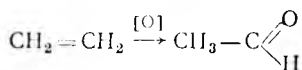
При действии кислот или при длительном стоянии ацетальдегид легко полимеризуется, переходя в тример — *паральдегид*:



Паральдегид — жидкость, застывает в кристаллическую массу при 12°C, а при нагревании переходит в ацетальдегид. Паральдегид обладает сильным сплотивным действием.

В промышленности ацетальдегид получают из ацетилена по реакции Кучерова (стр. 325).

Освоен также метод прямого окисления этилена в уксусный альдегид: реакция протекает в присутствии катализатора — смеси PdCl₂ и Cu₂Cl₂, при давлении 10 атм и температуре 100°C:



Уксусный альдегид применяется главным образом для получения уксусной кислоты, а также при некоторых органических синтезах.

Высшие альдегиды, содержащие в молекуле от 7 до 16 атомов углерода, широко применяются в парфюмерии, так как обладают приятным запахом.

§ 160. Реакции поликонденсации

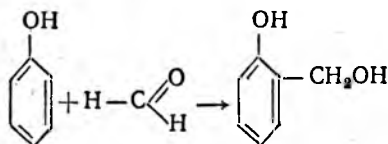
Поликонденсация — это процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, обычно сопровождающийся выделением побочных веществ (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

Как известно, при полимеризации в отличие от поликонденсации выделения побочных веществ не происходит. Продукты поликонденсации (исключая побочные вещества) так же, как и полимеризации, называются полимерами.

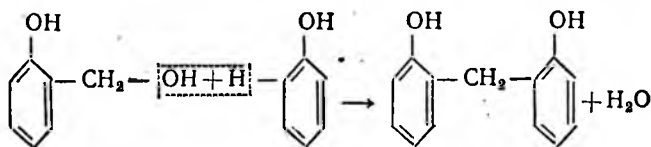
При реакциях поликонденсации цепь растет постепенно: сначала взаимодействуют между собой исходные молекулы, затем образовавшееся соединение поочередно реагирует с молекулами тех же мономеров, образуя в итоге полимерное соединение.

Примером реакции поликонденсации может служить образование феноло-формальдегидных смол, употребляемых для изготовления пластических масс. Реакция протекает при нагревании в присутствии катализатора (кислоты или щелочи).

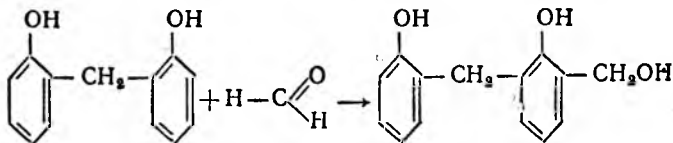
Поскольку в молекуле фенола атомы водорода подвижны, а карбонильная группа альдегида $\text{C}=\text{O}$ способна к реакциям присоединения, то сначала фенол и формальдегид взаимодействуют между собой:



Образовавшееся соединение взаимодействует далее с фенолом с выделением молекулы воды:



Новое соединение взаимодействует с формальдегидом:



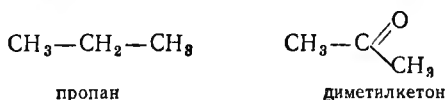
Это соединение конденсируется с фенолом, затем снова с формальдегидом и т. д.

В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов (кислот, щелочей и др.) образуются феноло-формальдегидные смолы, из которых получают пластмассы — фенопласты (бакелиты).

Фенопласты — важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Из них изготавливается большое количество изделий широкого потребления, электроизоляционные материалы и строительные детали.

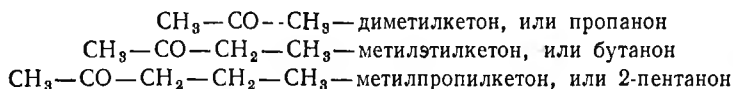
§ 161. Кетоны

Кетонами называются органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу >C=O , связанную с двумя углеводородными радикалами. Их можно рассматривать как производные углеводов, в которых два атома водорода у вторичного атома углерода замещены на кислород. Например:



Общая формула кетонов: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{R}' \end{array}$. Радикалы R и R' могут быть различными и одинаковыми.

Названия кетонов производятся от названий радикалов, входящих в их молекулу, с прибавлением слова *кетон* или от названий соответствующих углеводов с прибавлением окончания *-он*. Например;

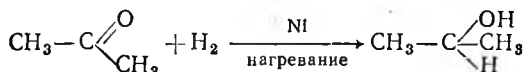


Свойства кетонов рассматриваются на примере их первого гомолога — диметилкетона, или ацетона.

Ацетон. Ацетон (диметилкетон, пропанон) — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом. Т. кип. $56,2^\circ\text{C}$. Хорошо растворим в воде, спирте и эфире. Он лучший органический растворитель, хорошо растворяет жиры, смолы и многие другие органические вещества.

Ацетон, как и все кетоны, не дает реакции «серебряного зеркала», не полимеризуется. В этом его отличие от формальдегида (и альдегидов вообще).

При тех же условиях, что и формальдегид, ацетон присоединяет водород



И в этом случае водород присоединяется вследствие разрыва двойной связи карбонильной группы. Ацетон присоединяет также гидросульфит натрия и синильную кислоту.

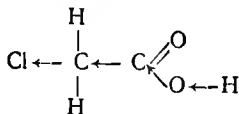
Как растворитель ацетон применяется во многих отраслях промышленности (производство искусственного шелка, бездымного пороха, кинолентки, лаков, лекарств и др.). Он служит исходным веществом для синтеза многих органических соединений.

Ацетон получают в больших количествах различными методами: при сухой перегонке дерева, разложением ацетата кальция, окислением изопропилового спирта, гидратацией ацетиленом водяным паром. В последнем способе реакция протекает при $400-460^\circ\text{C}$ над катализатором, содержащим оксиды железа и марганца:



Из перечисленных последние два синтетических способа наиболее экономически выгодны.

Очевидно, радикалы, содержащие хлор или бром, должны влиять на кислотность карбоксильной группы. И действительно, хлоруксусная кислота диссоциирует на ионы примерно в 10 раз больше, чем уксусная, а трихлоруксусная кислота по силе близка к соляной или серной. В этом случае ослабление связи водорода в гидроксильной группе можно изобразить схемой:



Характерным свойством карбоновых кислот является взаимодействие их со спиртами с образованием сложных эфиров.

Важное значение имеют высокомолекулярные кислоты: пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — твердые вещества, а также жидкая непредельная олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Остатки этих одноосновных кислот входят в состав жиров и масел (см. § 165).

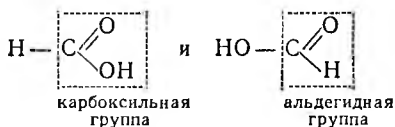
Общий способ получения карбоновых кислот сводится к окислению органических соединений. Окислением первичных спиртов получают альдегиды, а окислением альдегидов — соответствующие кислоты.

Более детальное рассмотрение свойств кислот проводится на примере муравьиной и уксусной.

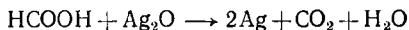
§ 163. Муравьиная и уксусная кислоты

Муравьиная кислота. Муравьиная кислота HCOOH — бесцветная жидкость с резким запахом, кипит при 101°C . Растворяется в воде в любых соотношениях. Вызывает ожоги на коже. Содержится в выделениях желез муравьев, а также в некоторых растениях (например, в листьях крапивы).

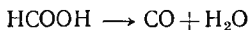
По химическим свойствам муравьиная кислота наиболее реакционноспособная из всех карбоновых кислот. Это объясняется тем, что ее карбоксильная группа связана с водородом, а не с углеводородным радикалом. Благодаря присутствию в молекуле альдегидной группы муравьиная кислота обладает свойствами альдегида



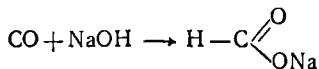
т. е. проявляет восстановительные свойства (дает реакцию «серебряного зеркала»):



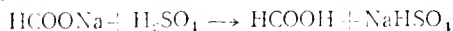
При нагревании она разлагается на оксид углерода (II) и воду:



Раньше муравьиную кислоту получали, вымачивая муравьев в воде с последующей перегонкой раствора. В настоящее время ее получают из оксида углерода (II) и едкого натра:



Из образующейся соли действием серной кислоты вытесняют, а потом отгоняют муравьиную кислоту:



Ввиду легкой окисляемости муравьиной кислоты общие способы получения кислот для нее мало применимы.

Муравьиная кислота широко применяется в химической промышленности в качестве восстановителя при синтезе органических веществ, а также для получения щавелевой кислоты; в пищевой промышленности — в качестве дезинфицирующего и консервирующего средства; в текстильной промышленности — при крашении тканей; в медицине — как средство для растирания при ревматизме.

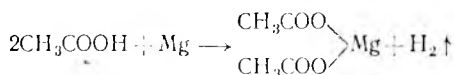
Уксусная кислота. Уксусная кислота при обычной температуре — бесцветная жидкость с резким характерным запахом. При температуре ниже $+16,6^\circ\text{C}$ она затвердевает в виде кристаллов, похожих на лед, вследствие чего получила название ледяной уксусной кислоты. Уксусная кислота в воде растворяется в любых соотношениях. 3—5%-ный водный раствор ее известен под названием *уксуса*, который применяется как приправа к пище. 70—80%-ная уксусная кислота называется *уксусной эссенцией*.

По химическим свойствам уксусная кислота подобна минеральным кислотам. В водных растворах она диссоциирует на ионы:

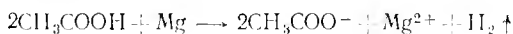


Кислотный остаток CH_3COO^- называется ацетат-ионом. Поскольку уксусная кислота относится к слабым электролитам, то ионов водорода и ацетат-ионов образуется мало. Ионы водорода уксусной кислоты, как и любой кислоты, окрашивают лакмус в красный цвет.

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, замещают водород карбоксильной группы, образуя соли:



или в ионной форме:



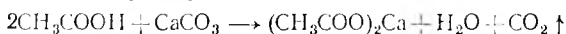
Уксусная кислота вступает в реакцию нейтрализации с основаниями. Например,



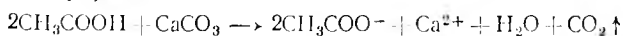
или в ионной форме:



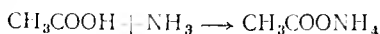
Она легко взаимодействует с солями, вытесняя более слабые и более летучие кислоты. Например,



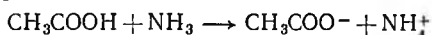
или в ионной форме:



Уксусная кислота легко взаимодействует с аммиаком, образуя соль — ацетат аммония:

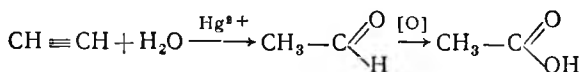


или в ионной форме:

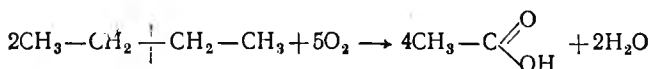


Взаимодействием уксусной кислоты с основаниями, оксидами и солями пользуются для получения ее солей.

Современный синтетический способ получения уксусной кислоты основан на окислении уксусного альдегида, который в свою очередь получается из ацетиленов по реакции М. Г. Кучерова (ацетилен получается из очень доступного природного сырья — метана):



Большое значение приобретает новый способ получения уксусной кислоты, основанный на окислении бутана:

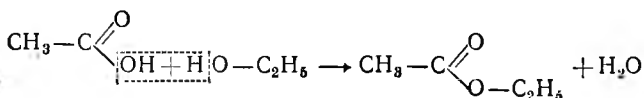


В то время как получение уксусной кислоты из метана является многостадийным (метан → ацетилен → уксусный альдегид → уксусная кислота), то окисление бутана в уксусную кислоту сокращает эту стадию, что дает большой экономический эффект при производстве многотоннажных веществ.

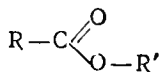
Применение уксусной кислоты весьма разнообразно. В химической промышленности она используется для получения пластических масс, различных красителей, лекарственных веществ, искусственного волокна (ацетатного шелка), невоспламеняющейся киноплёнки и т. д. В качестве протравы для крашения тканей применяются соли уксусной кислоты — алюминиевые, хромовые и железные. Уксусная кислота применяется как приправа к пище, а также для консервирования овощей.

§ 164. Сложные эфиры

При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами образуются сложные эфиры. Например, из уксусной кислоты и этилового спирта в присутствии катализатора (концентрированной серной или соляной кислоты) получают сложный эфир — этилацетат:



Общая формула сложных эфиров

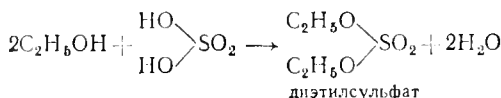


где R и R' — углеводородные радикалы. Сложные эфиры можно рассматривать как производные кислот, у которых водород в гидроксиле

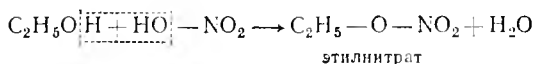
замещен на радикал. Однако в сложных эфирах муравьиной кислоты вместо R атом водорода.

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации («этер» — эфир).

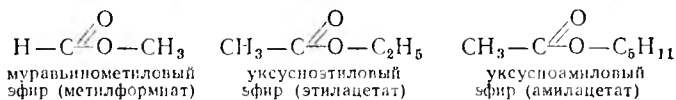
Реакции этерификации подвергаются не только карбоновые, но и минеральные кислоты. Например, при взаимодействии этилового спирта с серной кислотой образуется сложный эфир — диэтилсульфат:



Из азотной кислоты и спирта образуется этилнитрат:



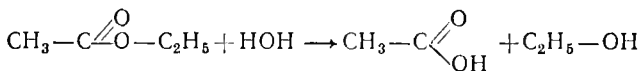
Название сложных эфиров чаще всего производят от названия кислот и спиртов, остатки которых входят в их состав, с добавлением слова эфир или образуют названия по типу названия солей. Например:



Сложные эфиры карбоновых кислот — обычно жидкости с плотностью меньше единицы. Мало растворимы в воде, но хорошо растворяются в спирте и эфире. Особое строение молекул сложных эфиров (у них нет, например, гидроксильных групп) приводит к отсутствию водородных связей, а значит, и к отсутствию ассоциированных молекул, характерных для спиртов и кислот. Поэтому сложные эфиры кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты.

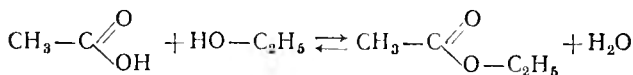
Многие сложные эфиры обладают приятным фруктовым запахом. Так, муравьиноамиловый эфир обладает запахом вишни, муравьиноэтиловый — рома, уксусноамиловый — бананов, масляноэтиловый — абрикосов, маслянобутиловый — ананасов, изовалерианоэтиловый — запахом яблок.

Сложный эфир, взаимодействуя с водой, снова превращается в кислоту и спирт. Например:



Реакция взаимодействия сложного эфира с водой, приводящая к образованию спирта и кислоты, называется омылением или гидролизом. Она обратна реакции этерификации.

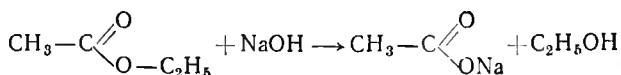
Очевидно, процесс этерификации обратимый:



и при наступлении химического равновесия в реагирующей смеси будут находиться как исходные, так и конечные вещества.

Катализатор — ионы водорода (минеральные кислоты) — одинаково ускоряет прямую и обратную реакции (этерификации и гидролиза), т. е. ускоряет достижение равновесия. Чтобы сместить его вправо, т. е. в сторону образования эфира, исходные кислоту или спирт следует

брать в избытке. Тот же результат будет достигнут, если удалять один из продуктов реакции из сферы взаимодействия: отгонять эфир или связывать образующуюся воду водоотнимающими веществами. Ионы OH^- усиливают гидролиз сложных эфиров: реакция смещается влево и становится практически необратимой, так как получающаяся карбоновая кислота с щелочью образует соль (уходит из сферы реакции):



Взаимодействие сложных эфиров с водой — их важнейшее химическое свойство (простые эфиры гидролизу не подвергаются).

Получают сложные эфиры реакцией этерификации, используя кислые катализаторы (хлороводород или серную кислоту) и обеспечивая смещение равновесия в нужном направлении.

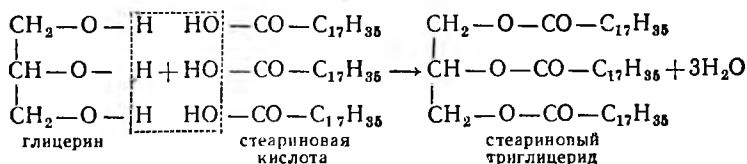
Многие сложные эфиры находят применение как хорошие растворители нитроцеллюлозы и других органических веществ. Их широко используют для приготовления фруктовых эссенций. Некоторые сложные эфиры применяются в медицине: изоамилнитрит ослабляет приступы при грудной жабе, этилнитрит расширяет периферические кровеносные сосуды.

§ 165. Жиры

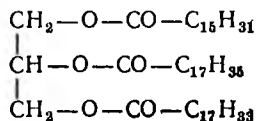
Жиры являются сложными эфирами глицерина и высших одноосновных жирных кислот, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты) и олеиновой (ненасыщенная кислота). Общее название сложных эфиров глицерина и высокомолекулярных карбоновых кислот — *глицериды*.

Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных глицеридов.

Образование одного из глицеридов, например, глицерида стеариновой кислоты, можно изобразить уравнением:



В состав молекул глицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров:



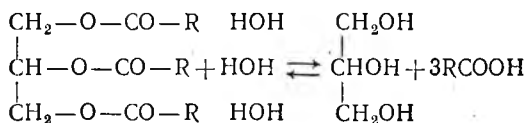
Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, четыреххлористом углероде, сероуглероде, дихлорэтано. Жиры на ощупь. Хорошо впитываются бумагой, кожей и другими волокнистыми и пористыми веществами. Жиры встречаются во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются *маслами*.

Твердые жиры (говяжий, бараний и др.) состоят главным образом из глицеридов предельных (твердых) кислот, жидкие (подсолнечное масло и др.) — из глицеридов непредельных (жидких) кислот.

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (присоединения водорода). Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи в углеводородных радикалах молекул жиров.

Реакция протекает при нагревании под давлением и в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля. Продукт гидрогенизации — твердый жир (искусственное сало), называемый *саломасом*, — идет на производство мыла, стеарина и глицерина. *Маргарин* — пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизованных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и некоторых других веществ (соли, сахара, витаминов и др.).

Важное химическое свойство жиров, как и всех сложных эфиров — способность подвергаться гидролизу (омылению). Гидролиз легко протекает при нагревании в присутствии катализаторов — кислот, щелочей, оксидов магния, кальция, цинка:



Реакция гидролиза жиров обратима. Однако при участии щелочей она доходит практически до конца — щелочи превращают образующиеся кислоты в соли и тем самым устраняют возможность взаимодействия кислот с глицерином (обратную реакцию).

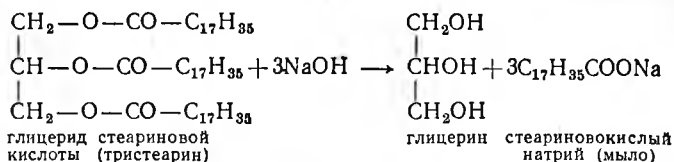
Возможно синтетическое получение жиров, но оно экономически невыгодно. Их впервые синтезировал французский химик М. Бертелло в 1854 г. реакцией этерификации глицерина.

Жиры — необходимая составная часть пищи. Они широко используются в промышленности (получение глицерина, жирных кислот, мыла).

§ 166. Мыла

Мыла — это соли высших карбоновых (жирных) кислот. Обычные мыла состоят главным образом из смеси солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот, причем натриевые соли образуют твердые мыла, калиевые соли — жидкие мыла.

Мыла получают при гидролизе жиров щелочами (щелочное омыление, см. выше):



Отсюда реакция, обратная этерификации, получила название реакции *омыления*.

Омыление жиров может протекать и в присутствии серной кислоты (кислотное омыление). При этом получают глицерин и высшие карбоновые кислоты. Последние действием щелочи или соды переводят в мыла.

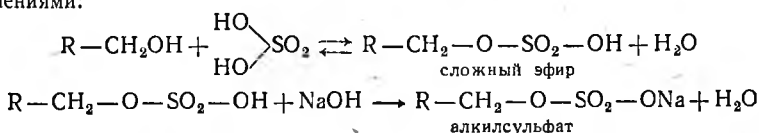
Исходным сырьем для получения мыла служат растительные масла (подсолнечное, хлопковое и др.), животные жиры, а также едкий натр или кальцинированная сода. Растительные масла предварительно подвергают гидрогенизации, т. е. превращают их в твердые жиры (см. стр. 362). Применяются также заменители жиров — синтетические карбоновые жирные кислоты с большой молекулярной массой.

Производство мыла достигло очень больших размеров. Поэтому поставлена задача получения мыла из непищевого сырья. Эта задача успешно решается.

Необходимые для производства мыла карбоновые кислоты получают окислением парафина. Нейтрализацией кислот, содержащих от 10 до 16 углеродных атомов в молекуле, получают туалетное мыло, а из кислот, содержащих от 17 до 21 атомов углерода, — хозяйственное мыло и мыло для технических целей.

Как синтетическое мыло, так и мыло, получаемое из жиров, плохо моют в жесткой воде (см. § 124).

Поэтому наряду с мылом из синтетических кислот производят моющие средства других типов, например из алкилсульфатов — солей сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. В общем виде образование таких солей можно изобразить уравнениями:



Эти соли содержат в молекуле от 12 до 14 углеродных атомов и обладают очень хорошими моющими средствами. В то же время их кальциевые и магниевые соли растворимы в воде, а потому такие мыла моют и в жесткой воде. Алкилсульфаты содержатся во многих стиральных порошках.

Синтетические моющие средства высвобождают сотни тысяч тонн пищевого сырья — растительных масел и жиров.

§ 167. Углеводы

Углеводы — это органические соединения, состоящие из трех элементов — углерода, водорода и кислорода, причем в большинстве случаев водород и кислород находятся в таком же соотношении, как и в воде.

Их общая формула $C_n(H_2O)_m$ (как будто бы это соединения углерода с водой). Например, $C_6H_{12}O_6$ — глюкоза, $C_{12}H_{22}O_{11}$ — сахароза, $(C_6H_{10}O_5)_n$ — крахмал.

Термин «углеводы» — неточный. Известны такие соединения, как например, уксусная кислота $C_2H_4O_2$, формальдегид CH_2O , которые содержат водород и кислород в такой же пропорции, но их нельзя поместить в одну группу с глюкозой, сахарозой, крахмалом. Известны также соединения, относящиеся к углеводам, но в них не соблюдается указанное соотношение атомов водорода и кислорода, например сахар рамноза $C_6H_{12}O_6$.

Углеводы очень распространены в растительном и животном мире. Зеленые растения обладают способностью синтезировать углеводы из двуокиси углерода и воды при действии света (фотосинтез).

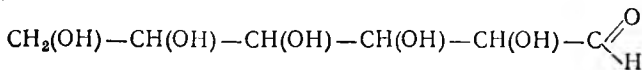
В растениях углеводы составляют до 80% сухого вещества, в организме человека и животных — до 2%. Они играют важную роль в физиологических процессах, протекающих в живых организмах. Пища человека примерно на 70% состоит из углеводов.

Углеводы по степени сложности обычно делятся на следующие три основные группы: моносахариды (монозы), дисахариды (диозы) и полисахариды (полиозы). Ниже приводятся краткие сведения о некоторых представителях каждой группы углеводов.

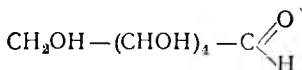
Глюкоза. Первым из моносахаридов следует привести глюкозу, которую иначе называют *виноградным сахаром*. Это белое кристаллическое вещество сладкого вкуса, хорошо растворимое в воде.

Глюкоза встречается в растительных и животных организмах. В большом количестве она содержится в виноградном соке (отсюда и название — виноградный сахар), меде, а также в спелых фруктах и ягодах.

Глюкоза является *альдегидоспиртом*. Ее молекула имеет следующее строение:



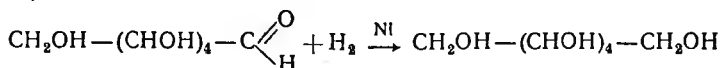
или



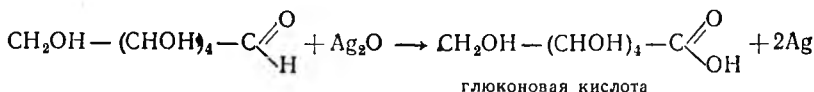
Такое строение выведено на основе изучения химических свойств глюкозы. Так, глюкоза проявляет свойства, присущие спиртам: образует с металлами алкоголяты (сахараты), образует сложный уксуснокислый эфир состава $C_6H_7O(OOCCN_3)_5$. Но поскольку в уксуснокислом эфире глюкозы содержится пять кислотных остатков, то и молекула глюкозы содержит пять гидроксильных групп; следовательно, она является многоатомным спиртом. Присутствие альдегидной группы доказывается тем, что глюкоза с аммиачным раствором оксида серебра дает реакцию «серебряного зеркала». В молекуле глюкозы альдегидная группа может находиться только в конце углеродной цепи (см. гомологический ряд альдегидов).

Важнейшие химические свойства глюкозы можно объяснить ее строением как *альдегидоспирта*. Как альдегид она восстанавливается

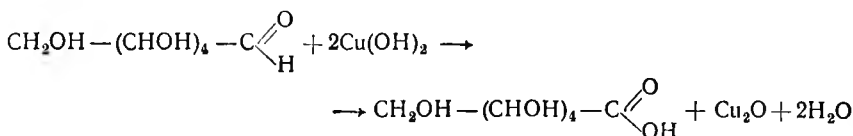
водородом в присутствии никелевого катализатора в шестиатомный спирт *сорбит*:



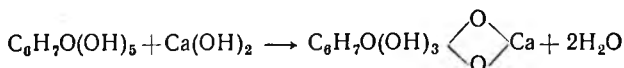
и окисляется в соответствующую поликислоту раствором оксида серебра при слабом нагревании (реакция «серебряного зеркала»):



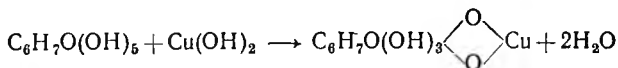
Окисляется глюкоза и при кипячении ее с гидроксидом меди (II):



Как многоатомный спирт глюкоза взаимодействует с раствором гашеной извести, образуя сахарат кальция:



Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди (II) в щелочной среде при обычной температуре приводит к образованию сахарата меди — вещества синего цвета



Эта реакция используется для обнаружения сахара в моче.

Глюкоза под действием органических катализаторов — ферментов дрожжей (зимазы) — подвергается спиртовому брожению, в результате которого образуется этиловый спирт и двуокись углерода (стр. 343):

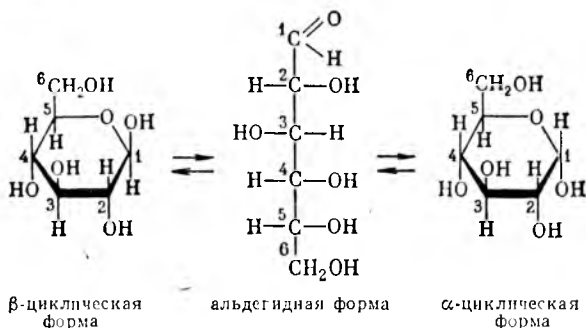


Спиртовое брожение глюкозы — ее важное химическое свойство.

Известны и другие виды брожения глюкозы, в результате которых она может превращаться в уксусную или масляную кислоту, изопропиловый спирт, ацетон и т. д.

Однако не все свойства глюкозы согласуются с ее строением как альдегидоспирта. Так, глюкоза не дает некоторых реакций альдегидов, один гидроксил из пяти характеризуется наибольшей реакционной способностью и замещение в нем водорода на метильный радикал приводит к исчезновению альдегидных свойств вещества. Все это привело к выводу, что наряду с альдегидной формой существует циклическая форма строения молекулы глюкозы. При этом полагают, что циклическое строение молекулы глюкоза имеет в кристаллическом состоянии, в водных

же растворах она существует в обеих формах, взаимно превращающихся друг в друга:

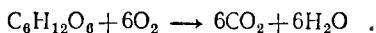


Образование циклической формы можно представить так. В изогнутой молекуле глюкозы карбонильная группа близко подходит к пятому атому углерода, при этом происходит разрыв двойной связи карбонильной группы >C=O и присоединение к атому кислорода атома водорода оксигруппы от пятого углеродного атома. Затем происходит соединение свободных валентностей атома углерода карбонильной группы и атома кислорода гидроксильной группы, в результате в шестичленное кольцо замыкаются пять атомов углерода и один атом кислорода. В такой форме альдегидная группа отсутствует. Циклическая форма передает как порядок соединения атомов, так и их пространственное расположение. У α -формы гидроксильные группы при первом и втором углеродных атомах расположены по одну сторону кольца, у β -формы — по разные стороны кольца. Гидроксильная группа, стоящая у первого углеродного атома, наиболее реакционноспособная.

Циклической формой сахаров (углеводов) объясняются их многие химические свойства.

В промышленном масштабе глюкозу получают гидролизом крахмала (в присутствии кислот). Освоено также ее производство из древесины (целлюлозы).

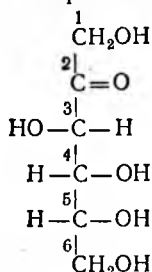
Глюкоза — ценное питательное вещество. При окислении ее в тканях освобождается энергия, необходимая для нормальной жизнедеятельности организмов. Реакцию окисления можно выразить суммарным уравнением:



Как лечебное средство глюкоза широко применяется в медицине — для приготовления лечебных препаратов, консервирования крови, внутривенного вливания и т. д. Она широко применяется в кондитерском производстве, в производстве зеркал и игрушек (серебрение). Ею пользуются при крашении и аппретировании (придание блеска) тканей и кож.

Фруктоза — изомер глюкозы, содержится вместе с глюкозой в сладких плодах и меде. Она слаще глюкозы и сахарозы.

Фруктоза является кетонспиртом. Строение ее молекулы можно выразить формулой:



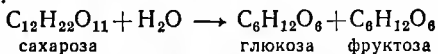
Имея гидроксильные группы, фруктоза, как и глюкоза, способна образовывать сахараты и сложные эфиры. Однако вследствие отсутствия альдегидной группы, она в меньшей степени подвержена окислению по сравнению с глюкозой. Фруктоза, так же как и глюкоза, не подвергается гидролизу.

Сахароза. Из группы дисахаридов наибольшее значение имеет сахароза, которая иначе называется *свекловичным* или *тростниковым сахаром*. Эмпирическая формула сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Очень много сахарозы в сахарной свекле и в стеблях сахарного тростника. Она содержится также в соке березы, клена, во многих плодах и овощах.

Сахароза (обыкновенный сахар) — белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза, хорошо растворимое в воде.

Важное химическое свойство сахарозы — способность подвергаться гидролизу (при нагревании в присутствии ионов водорода). При этом из одной молекулы сахарозы образуются молекула глюкозы и молекула фруктозы:



Ионы водорода катализируют процесс гидролиза.

Сахароза не дает реакции «серебряного зеркала» и не обладает восстановительными свойствами. В этом ее отличие от глюкозы. Молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы в их циклической форме и соединены они между собой посредством атома кислорода.

Реакция гидролиза послужила основой для классификации углеводов. Глюкоза и фруктоза, которые не подвергаются гидролизу, названы *моносахаридами*, или *монозами*. Если из одной молекулы углевода образуется две молекулы моносахарида, то такие углеводы называются *дисахаридами* или *диозами*; если из одной молекулы углевода образуется много молекул моносахаридов, то они называются *полисахаридами* или *полиозами*.

В Советском Союзе сахарозу получают из сахарной свеклы, содержащей до 20% сахарозы.

Крахмал. Крахмал, а также целлюлоза (см. ниже) относятся к третьей группе углеводов — полисахаридам.

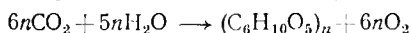
Их простейшая формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (по результатам химического анализа). Однако поскольку молекулярная масса этих соединений точно не установлена, но известно, что она очень велика (порядка 100 000 у. е.)

и для разных образцов может быть различна, формулу полисахаридов изображают в виде $(C_6H_{10}O_5)_n$. Для каждого полисахарида n имеет различные значения.

Крахмал относится к высокомолекулярным веществам. Это безвкусный белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде набухает, образуя клейстер.

Крахмал широко распространен в природе. Он содержится в различных растениях в виде крахмальных зерен и является для них запасным питательным материалом. Наиболее богаты крахмалом зерна злаков: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 24%). В клубнях картофеля крахмальные зерна плавают в клеточном соке, в злаках они плотно склеены белковым веществом клейковиной. Крахмал является одним из продуктов фотосинтеза, который, как показал К. А. Тимирязев, протекает с участием зеленого пигмента листьев — хлорофилла и солнечной энергии.

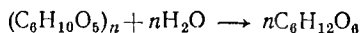
Суммарно процесс фотосинтеза можно выразить уравнением



В действительности этот процесс протекает очень сложно, через ряд промежуточных стадий.

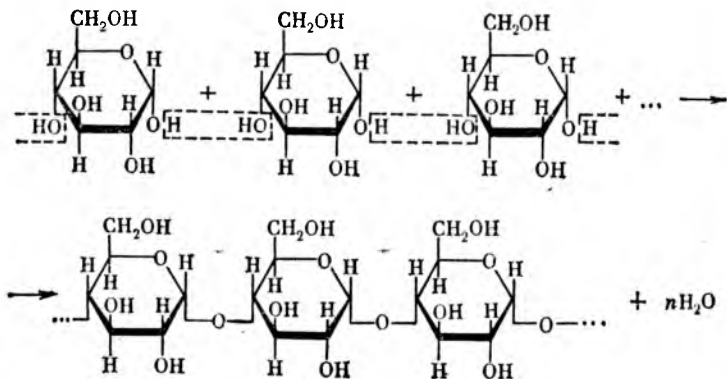
Из растений крахмал извлекают путем разрушения клеток и отмывания водой. В промышленном масштабе его получают главным образом из клубней картофеля (в виде картофельной муки), а также из кукурузы.

При действии ферментов или при нагревании с кислотами (ионы водорода служат катализатором) крахмал, как и все сложные углеводы, подвергается гидролизу. При этом сначала образуется растворимый крахмал, затем менее сложные вещества — декстрины. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза. Суммарное уравнение реакции можно выразить так:



Гидролиз крахмала — его важное химическое свойство.

Крахмал не дает реакции «серебряного зеркала», однако ее дают продукты его гидролиза. Очевидно, макромолекулы крахмала состоят из многих молекул циклической α -глюкозы. Тогда процесс образования крахмала можно представить так:



Из этой схемы видно, что соединение молекул глюкозы происходит с участием наиболее реакционноспособных гидроксильных групп, а исчезновение последних исключает возможность образования альдегидных групп, и они в молекуле крахмала отсутствуют. Так химические свойства крахмала объясняются его строением.

Раствор иода окрашивает крахмал в синий цвет. При нагревании это окрашивание исчезает, при охлаждении вновь появляется. Раствор иода используется для обнаружения крахмала, а раствор крахмала (клейстер) — для обнаружения иода.

Применение крахмала различное. Он является основным углеводом пищи человека — хлеба, круп, картофеля. В значительных количествах перерабатывается крахмал на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в кондитерском производстве. Из крахмала, содержащегося в картофеле и зернах злаков, получают этиловый спирт. Крахмал используется как клеящее средство, применяется для отделки тканей, крахмаления белья. В медицине на основе крахмала готовят мази, присыпки и т.п.

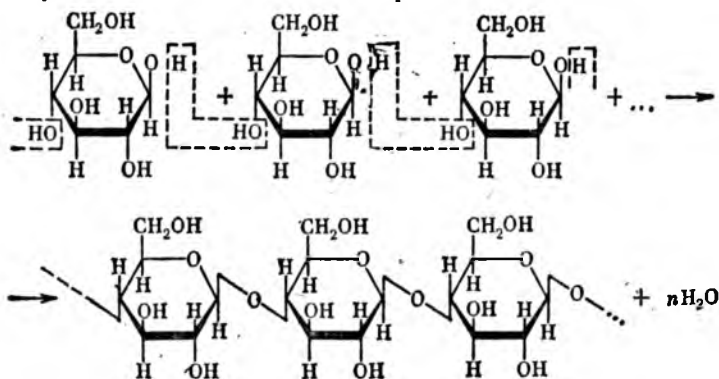
Целлюлоза. Целлюлоза, или клетчатка — еще более распространенный углевод, чем крахмал. Из него состоит главная масса стенок растительных клеток. В древесине содержится до 60% целлюлозы, в вате и фильтровальной бумаге — до 90%.

Чистая целлюлоза — белое твердое волокнистое вещество, нерастворимое в воде и в обычных органических растворителях.

Но она хорошо растворима в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (реактиве Швейцера). Из этого раствора кислоты осаждают целлюлозу в виде волокон (гидратцеллюлоза).

Состав целлюлозы, так же как и крахмала, выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Величина n в некоторых видах целлюлозы достигает 40 тыс., а молекулярная масса доходит до нескольких миллионов у. е. Молекулы ее имеют линейное (неразветвленное) строение, вследствие чего целлюлоза легко образует волокна. Молекулы же крахмала имеют как линейную, так и разветвленную структуру. В этом основное отличие крахмала от целлюлозы.

Имеются различия и в строении этих веществ: макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул α -глюкозы, а макромолекулы целлюлозы — из остатков молекул β -глюкозы. Процесс образования макромолекулы целлюлозы можно изобразить схемой:



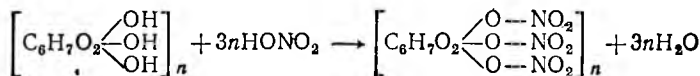
Небольшие различия в строении молекул обуславливают значительные различия в свойствах полимеров: крахмал — продукт питания человека, целлюлоза для этой цели не пригодна.

Целлюлоза не дает реакции «серебряного зеркала» (нет альдегидной группы), но с кислотами она вступает в реакции этерификации. Это дает основание рассматривать каждое звено $C_6H_{10}O_5$ как остаток глюкозы, содержащий три гидроксильные группы. Последние часто выделяют в формуле целлюлозы:



За счет гидроксильных групп целлюлоза может образовывать простые и сложные эфиры.

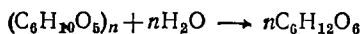
При взаимодействии целлюлозы с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства образуется сложный эфир — тринитрат целлюлозы:



Тринитрат целлюлозы — сильное взрывчатое вещество, применяется для приготовления порохов.

При обычной температуре целлюлоза взаимодействует лишь с концентрированными кислотами.

Подобно крахмалу, целлюлоза при нагревании с разбавленными кислотами подвергается гидролизу. В итоге гидролиза образуется глюкоза:



Это очень важное свойство целлюлозы. Гидролиз целлюлозы, иначе называемый осахариванием ее, позволяет получить из древесных опилок и стружек глюкозу, а сбраживанием последней — этиловый спирт. Этиловый спирт, полученный из древесины, называется гидролизным.

На гидролизных заводах из 1 т древесины получают до 200 л этилового спирта, что позволяет заменить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

Сырая глюкоза, полученная из древесины, может служить кормом для скота.

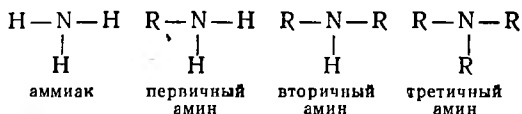
Это только отдельные примеры применения целлюлозы. Целлюлоза в виде хлопка, льна и пеньки идет на изготовление хлопчатобумажных и льняных тканей. Большие количества ее расходуются на производство бумаги. Дешевые сорта бумаги изготовляют из древесины хвойных пород, лучшие сорта — из льняного и хлопчатобумажного тряпья.

Подвергая целлюлозу химической переработке, получают несколько видов искусственного шелка, пластмассы, негорючую киноленту, бездымный порох, лаки и многое другое.

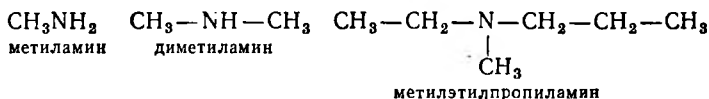
§ 169. Амины

Аминами называются производные аммиака, в котором один, два или все три атома водорода замещены органическими радикалами.

В зависимости от числа радикалов различают амины первичные (с одним радикалом), вторичные (с двумя) и третичные (с тремя). Общие формулы аминов:



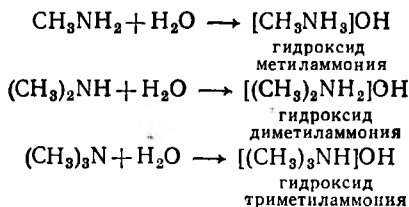
Названия аминов обычно производят от названия радикалов, входящих в их молекулу, с добавлением окончания *-амин*. Например:



Диамины — это органические соединения, содержащие две аминогруппы. Например: этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, применяемый для получения синтетического волокна *найлона*.

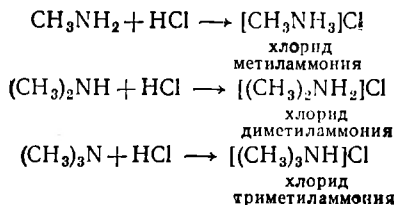
Амины повторяют химические свойства аммиака, поскольку они являются его производными. Низшие амины (метиламин, диметиламин, триметиламин) при обычных условиях — газы, имеющие запах аммиака, средние члены ряда аминов — жидкости со слабым запахом, высшие — твердые вещества без запаха.

Подобно аммиаку, растворяясь в воде, амины образуют основания:

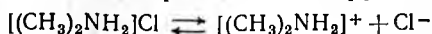


Поскольку амины обладают основными свойствами (присоединяют протон), их часто называют *органическими основаниями*.

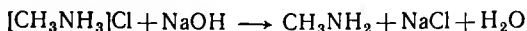
Так же, как и аммиак, амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



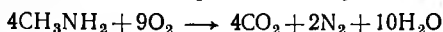
Соли аминов, как и соли аммония, представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде. Водные растворы их проводят электрический ток, так как хорошо диссоциируют на ионы:



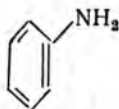
При действии на соли аминов щелочей выделяются амины:



В отличие от аммиака, амины горят на воздухе:



Простейшим представителем первичных ароматических аминов является *анилин* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Его можно рассматривать как производное бензола, в молекуле которого атом водорода замещен аминогруппой, или как производное аммиака, в молекуле которого один атом водорода замещен радикалом фенилом. Структурная формула анилина такова:



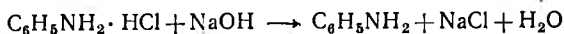
Анилин — бесцветная маслянистая жидкость со слабым характерным запахом. Он немного тяжелее воды и в ней мало растворим, но хорошо растворяется в спирте, эфире и бензоле. Сильно ядовит.

На воздухе анилин быстро буреет вследствие окисления. Легко взаимодействует с другими окислителями, образуя вещества разнообразной окраски. Так, при взаимодействии анилина с хлорной известью появляется характерное фиолетовое окрашивание. Это одна из наиболее чувствительных качественных реакций на анилин. При взаимодействии анилина с хромовой смесью (смесь концентрированной серной кислоты и дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) образуется черный осадок, называемый *черным анилином*. Последний применяется как прочный краситель (для окраски тканей и меха в черный цвет). Обычно ткань сначала пропитывают раствором окислителя. Образующийся черный анилин откладывается в порах волокна. Он нерастворим в воде и весьма устойчив к мылу и свету.

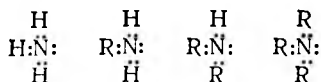
Анилин проявляет основные свойства, однако они выражены слабее, чем у аминов предельного ряда и аммиака. Например, раствор анилина не окрашивает лакмус в синий цвет, но при взаимодействии с сильными кислотами анилин образует соли (подобно аминам предельного ряда):



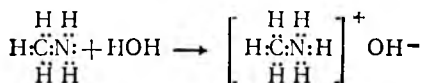
Солянокислый анилин хорошо растворим в воде. Если к такому раствору добавить достаточное количество раствора щелочи, то анилин снова выделится в свободном виде:



Сходство свойств аммиака и аминов объясняется их электронным строением. Как известно, молекулы аммиака и аминов содержат азот со свободной неподеленной электронной парой:



При растворении в воде между атомом азота и протоном воды возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму (см. стр. 225—226):

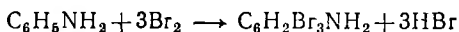


Так объясняется образование оснований и солей аминов.

Поскольку азот более электроотрицательный элемент, чем углерод, то связующее электронное облако смещено к азоту, в результате электронная плотность на азоте возрастает и он прочнее удерживает протон. В этом случае связь гидроксильной группы ослабевает, она становится более подвижной, что приводит к усилению основных свойств аминов по сравнению с аммиаком. По силе основности метиламины и аммиак располагаются в ряд: $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$.

В случае анилина сказывается влияние бензольного ядра. π -Электроны бензольного ядра, вступая во взаимодействие с неподеленной электронной парой азота, вовлекают ее в свою сферу и оттягивают на себя. Как следствие этого, на азоте уменьшается электронная плотность, слабее связывается протон и меньше образуется свободных гидроксильных ионов. Поэтому анилин проявляет очень слабые основные свойства. У трифениламина влияние π -электронов трех бензольных ядер настолько сильно, что он не проявляет основных свойств. По силе основности ароматические амины и аммиак располагаются в ряд: $\text{NH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$.

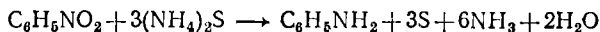
Существенное влияние на бензольное ядро оказывает аминогруппа. Это сказывается на увеличении подвижности водородных атомов по сравнению с бензолом. Так, анилин легко взаимодействует с бромной водой при обычных условиях — без катализатора и нагревания:



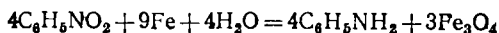
По этой же причине, как уже отмечалось, анилин, в отличие от бензола, легко окисляется различными окислителями.

Анилин и другие первичные ароматические амины получены с помощью реакции, открытой еще в 1842 г. знаменитым русским химиком профессором Казанского университета Н. Н. Зининым. Реакция Зинина — это метод получения ароматических аминов (в том числе и анилина) восстановлением нитросоединений. Следует подчеркнуть, что восстановление нитросоединений является общим, но не единственным способом получения аминов.

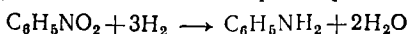
В качестве восстановителя Н. Н. Зинин применял сульфид аммония:



Однако впоследствии в качестве восстановителя стали применять водород. В настоящее время основным промышленным способом получения анилина является восстановление нитробензола чугунными стружками в присутствии небольшого количества соляной кислоты (ее обычно заменяют хлоридом аммония). Этот процесс можно представить уравнением



В последние годы и этот способ постепенно вытесняется более перспективным контактным способом — пропусканием смеси паров нитробензола и водорода над катализатором при 300°C:



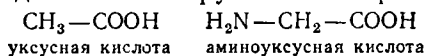
Реакцией Н. Н. Зинина анилин получают в больших количествах. Таким же способом получают и другие ароматические амины, например толуидины из нитротолуолов. Анилин и толуидины являются исходными веществами для получения анилиновых красителей, лекарственных веществ и многих других ценных соединений.

Открытое Зининым превращение ароматических нитросоединений в амины дало начало новой эпохе в химической промышленности и явилось толчком для бурного развития промышленности органического синтеза, особенно анилокрасочной и фармацевтической промышленности. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии», — так закончил свою речь, посвященную памяти Н. Н. Зинина, в 1880 г. президент немецкого химического общества, основатель немецкой анилокрасочной промышленности А. В. Гофман.

§ 170. Аминокислоты

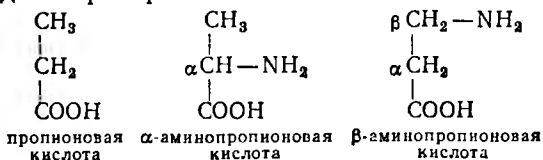
Аминокислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа —NH₂ и карбоксильная группа —COOH.

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале аминогруппами. Например:

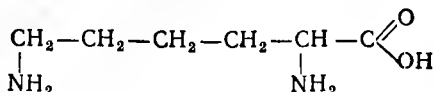


Названия аминокислот производятся от названий соответствующих кислот с добавлением приставки *амино-*. Однако аминокислоты, входящие в состав белков, имеют также исторически сложившиеся практические названия, например аминоуксусная кислота иначе называется гликоколом или глицином, аминопропионовая — аланином и т. д.

Изомерия аминокислот зависит от расположения аминогруппы и строения углеводородного радикала. По расположению аминогруппы (по отношению к карбоксилу) различают: α-аминокислоты (аминогруппа находится у первого атома углерода, считая от карбоксильной группы), β-аминокислоты (аминогруппа находится у второго атома углерода), γ-аминокислоты (аминогруппа находится у третьего атома углерода) и т. д. Например:

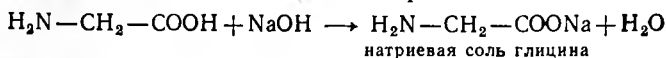


имеет слабокислую реакцию (преобладает количество карбоксильных групп), а водный раствор лизина

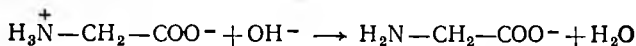


слабощелочную (преобладают аминогруппы).

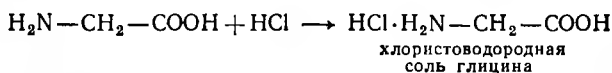
Амфотерный характер аминокислот подтверждается взаимодействием их со щелочами и кислотами с образованием солей. Например:



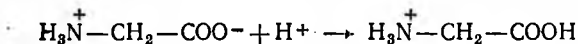
или в ионной форме:



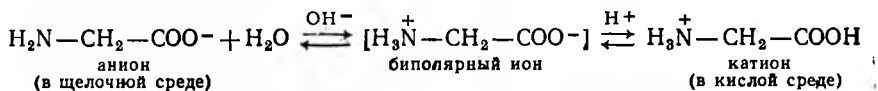
и



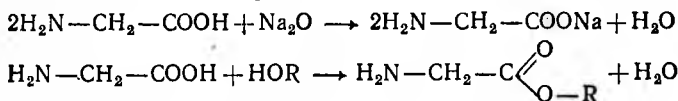
или



Таким образом, при повышении концентрации ионов OH^- аминокислоты реагируют в форме аниона (как кислота), а при повышении концентрации ионов H^+ — в форме катиона (как основание), т. е.

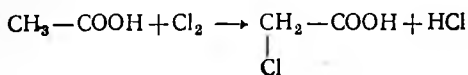


Аминокислоты взаимодействуют с металлами, оксидами металлов, образуя соли, а также со спиртами, образуя сложные эфиры. Например:

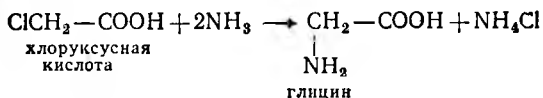


Аминокислотам свойственны многие специфические реакции, которые рассматриваются в специальной литературе.

Аминокислоты получают при гидролизе белков. Это конечные продукты гидролиза. Однако они могут быть получены и синтетически, например при взаимодействии аммиака с галогензамещенными кислотами. Последние получают путем хлорирования:

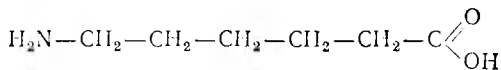


и далее

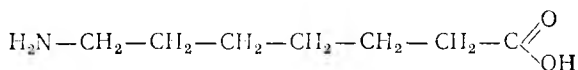


Поскольку аминокислоты необходимы для построения белков организма, то человек и животные получают их в составе белковой пищи. Многие из них применяются в медицине как лечебные средства, а некоторые — в сельском хозяйстве для подкормки животных. Неразветвленные аминокислоты, как бифункциональные (содержащие две функциональные группы) мономеры, используются для производства синтетических волокон, в том числе капрона и энанта.

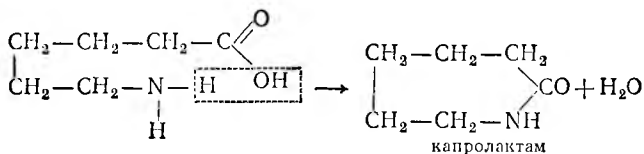
Рассмотрим получение полимера, из которого производят капроновое волокно. Первым этапом является поликонденсация ϵ -аминокапроновой кислоты:



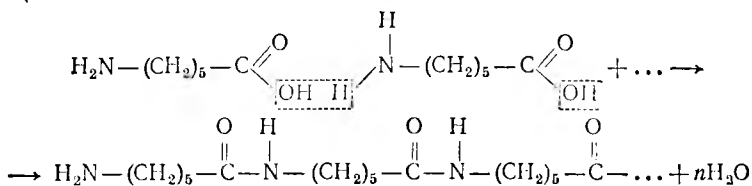
а в случае энанта — поликонденсация ω -аминоэнантовой кислоты:



В производстве капронового волокна применяют не непосредственно ϵ -аминокапроновую кислоту, а ее производное — капролактam, являющийся продуктом взаимодействия функциональных групп молекулы кислоты:

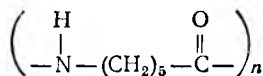


При синтезе под влиянием воды молекулы капролактама превращаются в молекулы ϵ -аминокислоты, которые подвергаются поликонденсации:



Как видно из формулы, молекула образующегося полимера состоит из многократно повторяющихся остатков ϵ -капроновой кислоты, а связи между остатками возникают в результате отщепления молекул воды.

Строение полученного полимера можно выразить формулой



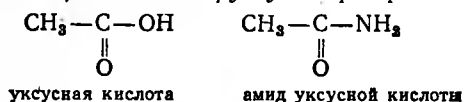
Он имеет вид смолы. Для получения волокон смолу плавят, пропускают через фильеры, затем волокна подвергают специальной обработке,

после чего скручивают в нити. Изделия из капрона нашли широкое применение в быту.

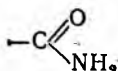
Капроновая смола используется для изготовления прочных и износостойчивых деталей машин и механизмов.

§ 171. Амиды кислот

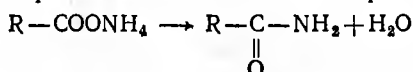
Амидами карбоновых кислот называются производные этих кислот, в которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу. Например:



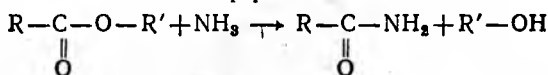
Общая формула амидов RCONH_2 , функциональная группа



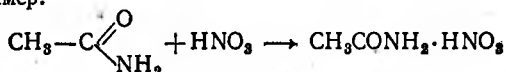
Названия амидов производят от названий кислот, из которых они образовались. Амиды получают нагреванием аммонийных солей карбоновых кислот:



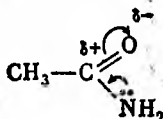
или действием аммиака на сложные эфиры:



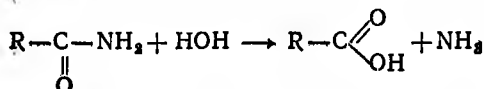
Амид муравьиной кислоты — жидкость, амиды всех других кислот — белые кристаллические вещества. Низшие амиды хорошо растворимы в воде. Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус. Амиды проявляют лишь очень слабые основные свойства и образуют соли при взаимодействии только с сильными кислотами: Например:



Уменьшение основных свойств аминогруппы в амидах по сравнению с аминами объясняется смещением электронной пары азота в сторону карбонильной группы, в результате чего уменьшается способность атома азота присоединять протон:

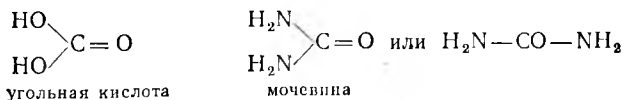


Важнейшее свойство амидов — способность их к гидролизу в присутствии кислот и щелочей, при этом образуются кислота и аммиак:

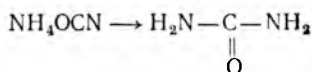


К амидам кислот относится мочевина. Это конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных, который образуется при распаде белков и выделя-

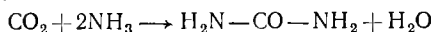
ется вместе с мочой. Мочевину можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:



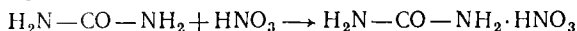
Мочевина, или карбамид — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Впервые была получена немецким ученым Велером в 1828 г. из цианово-кислого аммония:



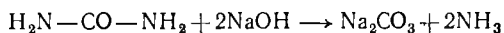
Это первое органическое соединение, полученное синтетическим путем. В промышленности ее получают из двуокиси углерода и аммиака при нагревании (150°C) и высоком давлении (450 атм):



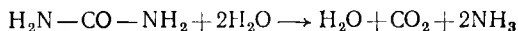
С сильными минеральными кислотами мочевина образует соли, при этом к молекуле мочевины присоединяется только одна молекула кислоты:



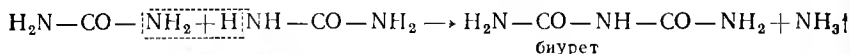
При щелочном гидролизе мочевины образуются соль угольной кислоты и аммиак:



Гидролиз происходит и при нагревании с растворами кислот:



При нагревании мочевины образуется биурет и выделяется аммиак:



В щелочном растворе биурета при добавлении раствора медного купороса появляется фиолетовая окраска. Это *биуретовая реакция*. Биуретовая реакция характерна для всех белков.

Мочевина — ценное высококонцентрированное азотное удобрение (46,6% N), широко используется на всех почвах и под все культуры. Как источник азота, ее добавляют в корм скоту. Применяется также как исходное вещество для получения мочевино-формальдегидных смол и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.).

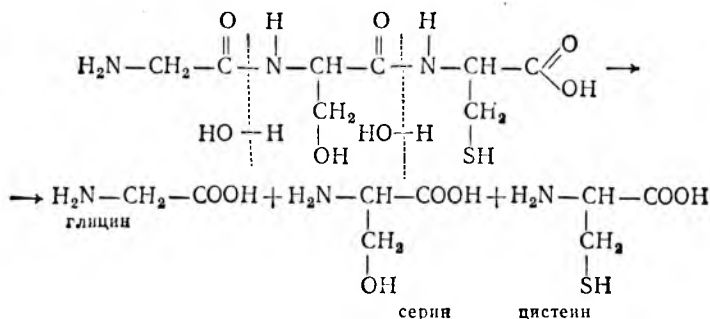
§ 172. Белки

Белки — это сложные высокомолекулярные природные соединения, построенные из α-аминокислот. По современным представлениям, в белках α-аминокислоты соединены между собой пептидными (амидными) связями (—NH—CO—) в пептидные цепи. Образование пептидных связей происходит в результате взаимодействия карбоксила одной аминокислоты с аминогруппой другой. При этом из двух α-аминокислот с выделением одной молекулы воды образуются пептиды — неполные ан-

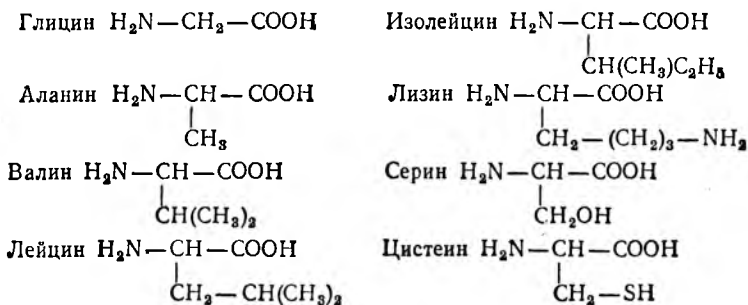
Русский ученый-биохимик А. Я. Данилевский на основании своих опытов в 1888 г. впервые высказал гипотезу о пептидной связи между остатками аминокислот в белковой молекуле. Позже в начале XX в. немецкий ученый Э. Фишер экспериментально подтвердил существование пептидной связи. Ему удалось синтезировать полипептид, состоящий из 19 остатков аминокислот.

Число аминокислотных остатков, входящих в макромолекулы отдельных белков, весьма различно: в инсулине их 51, в миоглобине — около 140. Поэтому и молекулярная масса белков колеблется в очень широких пределах — от 10 000 у. е. до нескольких миллионов. На основе определения молекулярной массы и элементного анализа установлена эмпирическая формула белковой молекулы — гемоглобина крови — $(C_{738}H_{1166}O_{208}S_2Fe)_4$.

Сведения о составе и строении белков получены при изучении продуктов их гидролиза. Гидролиз происходит при нагревании белков с растворами кислот или щелочей или при действии ферментов. Конечными продуктами гидролиза являются α -аминокислоты. Так, например, полный гидролиз одного трипептида приводит к образованию трех аминокислот:



В настоящее время установлено, что большинство белков состоит из 22 качественно различных α -аминокислот. Отсюда следует, что в белковых макромолекулах отдельные остатки аминокислот должны многократно повторяться в самых различных сочетаниях. Этим объясняется существование огромного числа различных белков. Приводим строение некоторых важнейших α -аминокислот, выделенных из белков.



щелочей, этилового спирта, солей тяжелых металлов, радиация, нагревание, сильное встряхивание и некоторые другие.

Известны характерные реакции на белки, с помощью которых их обнаруживают. К ним относятся:

1. *Биуретовая реакция* — образование фиолетового окрашивания при действии на белок щелочи и нескольких капель медного купороса. Биуретовую реакцию дает также мочеви́на (стр. 380).

2. *Ксантопротеиновая реакция* — появление желтого окрашивания при действии на белок, содержащий бензольное кольцо, концентрированной азотной кислотой. При добавлении щелочи желтый цвет переходит в оранжевый.

3. *Цистиновая реакция* — образование черного осадка сульфида свинца при кипячении белков, содержащих серу, со щелочью и приливании ацетата свинца.

4. *Миллонова реакция* — образование красного окрашивания при кипячении белка с миллоновым реактивом (раствор нитрата ртути, содержащий азотистую кислоту).

Белки нельзя отнести к какому-либо одному классу органических соединений, так как они содержат разнообразные функциональные группы. Это более высокая форма развития органических соединений и наиболее важная составная часть организмов. Белки являются материальными носителями жизни. «Жизнь есть способ существования белковых тел», — точно определил Ф. Энгельс.

§ 173. Решение типовых задач

• **Задача 1.** При сгорании 4,2 г вещества образуется 13,2 г двуокиси углерода и 5,4 г воды. Плотность паров этого вещества по воздуху (при н. у.) составляет 2,9. Определить состав молекулы углеводорода.

Решение. Определяем количество углерода и водорода, содержащихся соответственно в 13,2 г CO_2 и 5,4 г H_2O :

$$\begin{array}{l} 44 \text{ г } \text{CO}_2 \text{ содержат } 12 \text{ г углерода} \\ 13,2 \text{ » } \text{CO}_2 \text{ » } x \text{ » } \end{array}$$

$$x = \frac{12 \cdot 13,2}{44} = 3,6 \text{ г (C)},$$

$$\begin{array}{l} 18 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ содержат } 2 \text{ г водорода} \\ 5,4 \text{ » } \text{H}_2\text{O} \text{ » } y \text{ » } \end{array}$$

$$y = \frac{2 \cdot 5,4}{18} = 0,6 \text{ г (H)}.$$

Следовательно, сожженное вещество состояло только из углерода и водорода, так как

$$3,6 + 0,6 = 4,2 \text{ г.}$$

Простейшая формула вещества — C_xH_y . Отсюда уже известным способом (см. стр. 35) находим:

$$x:y = \frac{3,6}{12} : \frac{0,6}{1},$$

$$x:y = 0,3:0,6 = 1:2.$$

Простейшая формула — CH_2 , а соответствующая ей молекулярная масса — 14.
Находим молекулярную массу исходного вещества:

$$M = 29D_B = 29 \cdot 2,9 = 84,1$$

и далее:

$$\frac{84,1}{14} \approx 6,$$

т. е. для получения истинной формулы надо число атомов простейшей формулы увеличить в 6 раз. Следовательно, формула вещества $(\text{CH}_2)_6$ или C_6H_{12} .

Решим эту задачу, используя в расчетах грамм-молекулярные и грамм-атомные массы (второй способ):

$$13,2 \text{ г } \text{CO}_2 \text{ составляют } \frac{13,2}{44} = 0,3 \text{ моля } \text{CO}_2$$

$$5,4 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \quad \text{з} \quad \frac{5,4}{18} = 0,3 \text{ моля } \text{H}_2\text{O}$$

В 0,3 моля CO_2 содержится 0,3 г-атом С, в 0,3 моля H_2O содержится $0,3 \cdot 2 = 0,6$ г-атом Н.

Таким образом, в состав исходного вещества углерод и водород входили в следующих количествах: С—0,3 г-атом и Н—0,6 г-атом. Других элементов в веществе не было, так как

$$12 \cdot 0,3 + 1 \cdot 0,6 = 4,2 \text{ и } 4,2 - 4,2 = 0.$$

Тогда в формуле C_xH_y $x:y = 0,3:0,6$, или $x:y = 1:2$. Простейшая формула CH_2 ($M=14$). Легко найти истинную формулу:

$$M = 29 \cdot 2,9 = 84,1.$$

$$\frac{84,1}{14} \approx 6.$$

Формула вещества: $(\text{CH}_2)_6$ или C_6H_{12} .

« Задача 2. В результате сжигания 28 мл газа получено 84 мл двуокиси углерода и 67,5 мг воды. Плотность газа по водороду составляет 21 (н. у.). Найти молекулярную формулу газа.

Решение. Эта задача отличается от предыдущей тем, что количество исходного вещества и одного продукта реакции дано в объемных единицах.

Определяем молекулярную массу исходного газа:

$$M = 2D_{\text{H}} = 2 \cdot 21 = 42.$$

Вычисляем массу газа:

$$22,4 \text{ мл газа весят } 42 \text{ мг}$$

$$28 \text{ » » » } x \text{ »}$$

$$x = \frac{42 \cdot 28}{22,4} = 52,5 \text{ мг.}$$

Определяем количество углерода в 84 мл CO_2 :

$$22,4 \text{ мл } \text{CO}_2 \text{ содержат } 12 \text{ мг углерода}$$

$$84 \text{ » } \text{CO}_2 \text{ » } y \text{ » »}$$

$$y = \frac{12 \cdot 84}{22,4} = 45 \text{ мг.}$$

Определяем количество водорода в 67,5 мг воды:

$$18 \text{ мг } \text{H}_2\text{O} \text{ содержат } 2 \text{ мг водорода}$$

$$67,5 \text{ » } \text{H}_2\text{O} \text{ » } z \text{ » »}$$

$$z = \frac{2 \cdot 67,5}{18} = 7,5 \text{ мг.}$$

Суммарная масса углерода и водорода составляет

$$45 + 7,5 = 52,5 \text{ мг,}$$

т. е. исходное вещество других элементов не содержит. Формула вещества

$$x:y = \frac{45}{12} : \frac{7,5}{1} = 3,75:7,5 = 1:2.$$

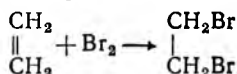
Простейшая формула: CH_2 ($M=14$);

$$42:14 = 3.$$

Истинная формула вещества $(\text{CH}_2)_3$ или C_3H_6 .

е **Задача 3.** В сосуде емкостью 10 л находится газообразная смесь, содержащая этилен. При пропускании этой смеси через бромную воду в реакцию вступило 16 г брома. Вычислить объемный процент этилена в газовой смеси.

Решение. Составляем уравнение реакции



Определяем объем этилена, вступившего в реакцию:

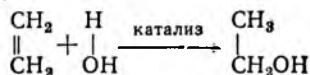
$$\begin{array}{l} 160 \text{ г } \text{Br}_2 \text{ поглощают } 22,4 \text{ л } \text{C}_2\text{H}_4 \\ 16 \text{ » } \text{Br}_2 \text{ » } x \text{ » } \text{C}_2\text{H}_4 \end{array}$$
$$x = \frac{22,4 \cdot 16}{160} = 2,24 \text{ л.}$$

Находим объемный процент этилена в газовой смеси

$$\begin{array}{l} 10 \text{ л} - 100\% \\ 2,24 \text{ »} - y \end{array}$$
$$y = \frac{100 \cdot 2,24}{10} = 22,4\%.$$

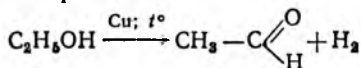
Задача 4. Как перейти от этилена к сложному эфиру — этилацетату? Написать уравнения соответствующих реакций.

Решение. Классы органических соединений находятся между собой в генетической связи (связи по происхождению), а потому из веществ одних классов можно получить вещества других классов. В задаче исходным веществом является непредельный углеводород этилен, конечным — сложный эфир. Очевидно, надо этилен превратить в этиловый спирт, спирт окислить в уксусный альдегид и затем в уксусную кислоту, после чего произвести этерификацию спирта кислотой. Переход от этилена к спирту осуществляется гидратацией этилена:

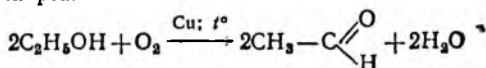


Переход от спирта к альдегиду возможен двумя путями:

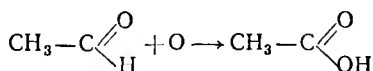
а) дегидрогенизацией спирта:



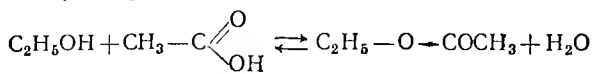
б) окислением спирта:



Переход от альдегида к кислоте осуществляется с помощью различных окислителей, в том числе и кислорода воздуха:



Этилацетат получаем реакцией этерификации:

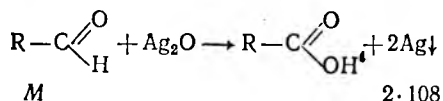


Реакция этерификации протекает медленно (быстро протекают ионные реакции). К тому же она обратима. Обратный процесс называется гидролизом (омылением). Ионы водорода (например, из H_2SO_4 , HCl) ускоряют прямую и обратную реакции. Избыток соответствующего вещества смещает равновесие в нужном направлении: избыток воды благоприятствует гидролизу, избыток спирта или кислоты — этерификации.

Подобные задачи по органической химии являются наиболее типичными. Для осуществления переходов от одних классов веществ к другим надо хорошо знать свойства классов соединений и их представителей.

♦ **Задача 5.** При окислении 10,8 г вещества аммиачным раствором окиси серебра выделилось 32,4 г серебра. Вычислить молекулярную массу полученного вещества, а также написать структурные формулы возможных изомеров.

Решение. Реакцию «серебряного зеркала» дают альдегиды (функциональная группа $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$). Составляем уравнение реакции:



Определяем молекулярную массу альдегида:

$$\begin{array}{l} 32,4 \text{ г Ag выделилось} \\ 2 \cdot 108 \text{ » Ag} \end{array} \quad \begin{array}{l} 10,8 \text{ г вещества} \\ M \text{ »} \end{array}$$

$$M = \frac{10,8 \cdot 2 \cdot 108}{32,4} = 72.$$

Определяем молекулярную массу кислоты:

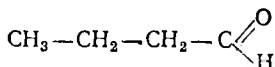
$$72 + 16 = 88.$$

Находим число атомов углерода в радикале R. Молекулярная масса $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ равна 88 или $M_{\text{R}} + 45 = 88$; отсюда $M_{\text{R}} = 43$.

Число атомов углерода с учетом связанного с ними водорода равно

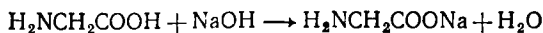
$$\frac{43}{12} \approx 3.$$

Исходный альдегид:



Молекулярная масса карбида кальция равна 64. Его взято 6,4 г или $6,4:64=0,1$ моля. Из этого количества, как следует из уравнений синтеза, образовалось 0,1 моля аминокусусной кислоты.

Уравнение нейтрализации



показывает, что на 0,1 моля аминокусусной кислоты расходуется 0,1 моля или $0,1 \cdot 40 = 4$ г NaOH. Тогда 10%-ного раствора NaOH требуется

$$\frac{4 \cdot 100}{10 \cdot 1,1} = 36,4 \text{ мл.}$$

§ 174. Задачи для самостоятельного решения*

1. При сгорании 4,8 г органического вещества образовалось 6,6 г двуокси углерода и 5,4 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду равна 16. Определить молекулярную формулу вещества.

2. При сжигании 5,6 л газа получено 16,8 л двуокси углерода и 13,5 г воды. 1 л газа весит 1,875 г (н. у.). Какова молекулярная формула газа?

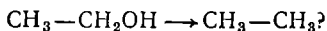
3. Сколько кубических метров кислорода израсходовано на сжигание 1 м³ смеси, состоящей по объему на 50% из водорода и на 50% из окиси углерода?

4. Сколько граммов брома может быть поглощено 5,6 л углеводорода, плотность которого по воздуху равна 1,45?

5. Какой углеводород ряда этилена был взят для бромирования, если 3,5 г его присоединяют 20 г брома?

6. Смесь пропана и пропилена в количестве 4,3 г поглощает 8 г брома. Вычислить, сколько молекул пропана приходится в этой смеси на 1 молекулу пропилена.

7. Как осуществить следующее превращение:



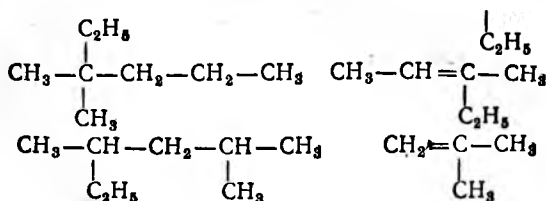
8. Непредельный углеводород прореагировал с хлором, в результате чего получился продукт, плотность паров которого по водороду (при н. у.) равна 63,5. Какой углеводород реагировал с хлором? Написать его структурную формулу.

9. Сколько граммов брома могут присоединить 5л смеси, состоящей из 32,8% метана, 22,4% ацетилен и 44,8% этилена (по объему)?

10. Природный газ одного из месторождений состоит из 85% метана, 8% этана, 2% пропана, 2% азота и 3% двуокси углерода. Вычислить, сколько кубических метров воздуха необходимо для сжигания 2 м³ этого газа? Объемное содержание кислорода в воздухе принять равным 20%.

* К главам XV, XVI, XVII.

11. Дать названия следующим соединениям:



12. Написать формулы соединений по их названиям: 2,4-диметилгексан; 3-метил-2-гексен; 2,5-диметил-4-этилгептан; 3-метилпентан; 2,2-диметилбутан.

13. 2,1 г углеводорода ряда этилена присоединяют 1,12 л хлора при н. у. Определить молекулярную массу этого углеводорода.

14. Написать способы получения винилхлорида и 1,2-дихлорэтана из: а) неорганических веществ; б) древесины.

15. При взаимодействии 1,15 г спирта с металлическим натрием выделилось 214,6 мл водорода (н. у.). Определить молекулярную формулу спирта и написать структурные формулы возможных изомеров.

16. Вычислить, сколько этилацетата можно получить из 30 г уксусной кислоты и 46 г спирта, если выход его составляет 85% от теоретического.

17. Определить объем водорода, выделившегося при взаимодействии 9,2 г металлического натрия со 100 мл 96%-ного этилового спирта (пл. 0,8 г/см³). Вычислить процентную концентрацию веществ в растворе после реакции.

18. При нейтрализации 20 г водного раствора уксусной кислоты и фенола потребовалось 95,2 мл 6,4%-ного раствора едкого натра (пл. 1,05 г/см³), а при действии на такое же количество раствора бромной воды выпало 20 г осадка. Найти процентную концентрацию уксусной кислоты и фенола в растворе.

19. Какое количество технического карбида кальция, содержащего 80% CaC₂, необходимо израсходовать, чтобы получить 60 кг уксусной кислоты?

20. В 2 л жесткой воды содержится 3 г гидрокарбоната кальция, 0,29 г гидрокарбоната магния и 1,4 г сульфата кальция. Сколько натриевого мыла (соли стеариновой кислоты) будет перерасходовано при использовании 50 л такой воды за счет ее жесткости?

21. При брожении глюкозы образовалось 460 г спирта. Вычислить объем выделившейся при этом двуокиси углерода (при н. у.).

22. Написать структурные формулы следующих соединений: 2-метилбутанол-2, 2-метилпентаналь, 2-метилбутановая кислота.

23. Вывести формулу одноатомного спирта, если известно, что из 7,4 г этого спирта натрий вытесняет 1,12 л водорода (при н. у.).

24. При окислении 5,75 г неизвестного кислородсодержащего органического соединения образовалась уксусная кислота. Для полной нейтрализации газа, образовавшегося при полном сжигании этой кислоты, потребовалось 80 мл 28%-ного раствора гидроксида калия

(пл. 1,25 г/см³). Какое вещество было взято для окисления и сколько граммов образовалось уксусной кислоты?

25. Сколько граммов жира, представляющего собой чистый триолеат, было взято, если для гидрирования образовавшейся в результате его полного гидролиза кислоты потребовалось 6,74 л водорода (н. у.)?

26. Вычислить выход анилина в процентах, если 74,4 г его получено при восстановлении 123 г нитробензола.

27. К 400 мл раствора анилина добавлен в избытке бром. Масса осадка составила 6,6 г. Вычислить процентную концентрацию раствора.

28. Из 40 г мелконарезанной ваты (95% клетчатки) получено 19 г глюкозы. Вычислить выход глюкозы в процентах.

29. Написать схемы образования глицил-аланил-валина и лейцил-аланил-глицина.

30. 18 мл бензольного раствора фенола и анилина (пл. 1 г/см³) последовательно обработаны водным раствором щелочи, а затем соляной кислотой. При этом масса раствора уменьшилась на 7,2 и 10,8 г соответственно. Вычислить количественный состав раствора органических соединений.

Ответы

Глава I

1. а) 10; б) 30. 2. 35%. 3. 499,6 кг. 4. 81,66%. 5. $12,04 \cdot 10^{27}$. 6. CaCO_3 . 7. 3 мл O_2 . 8. 335 мл. 9. 0,9 г. 10. 43 г. 11. 448 г. 12. 10,7 г; 0,6 г NH_3 . 13. 8. 14. 12,12. 15. 101,6; 2. 16. 22,4 л. 17. 6 г. 18. 3,2 л CO и 11,8 л CO_2 . 19. C_2H_6 . 20. 93,8% FeS_2 . 21. 365 кг. 22. 11,2 л. 23. H_2S . 24. 2800 мл. 25. 396,9 кг. 26. $\text{Li} + \frac{1}{2}\text{F}_2 = \text{LiF}$; аналогично (б) и (в). 27. а) ZnCl_2 ; б) XeO_4 ; в) LiH . 28. Не существует KNe . 29. NaBr , MgBr_2 , Al_2Br_6 , SiBr_4 , PBr_5 , S_2Br_2 , BrCl . 30. а) $\text{Cu}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$; б) $2\text{FeS}_2 + \frac{11}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$; в) $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$. 31. а) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ или $2\text{Al} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$; б) $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; в) $8\text{Cu} + \text{S}_8 = 8\text{CuS}$. 32. Реакции (а), (б). 33. $\text{NH}_3(\text{г}) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г}) - 46,2 \text{ кДж}$ или $\text{NH}_3(\text{г}) + 46,2 \text{ кДж} = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г})$. 34. $\text{C}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г})$, $\Delta H = -110,6 \text{ кДж/моль}$. 35. 234,4 г. 36. 2,45 г. 37. C_2H_6 . 38. 1. 39. 75%. 40. 44 кг.

Глава II

1. 3 и 4. 6. $^{79}\text{Br} - 54,2\%$; $^{81}\text{Br} - 45,8\%$. 7. 20,2. 8. 138,92 у.е. 9. Валентность 4; степени окисления +2, -4, 0, -2, +4. 10. +3, +4. 18. +2, +4, +6, +5, +6, +6, + $\frac{8}{3}$. 23. +6, +2, +2,5.

Глава III

7. Са. 8. 50,45%; 22,53%. 9. Германий. 10. 6,5 г; 73. 11. Сера. 12. 20,2 у.е. 17. Кг. 18. Na^+ , $\text{Mg}^{2+} - 1s^2 2s^2 2p^6$.

Глава IV

1. Уменьшилась в 4 раза. 2. на 66,4°. 3. Увеличится в 4 раза. 4. Возрастет в 27 раз. 5. 81 моль/(л·сек). 6. на 60°. 7. Увеличится в 125 раз. 8. Уменьшится в 16 раз. 9. а) Не влияет; б) сместится вправо. 10. Увеличение концентрации исход-

ных веществ, увеличение давления, уменьшение температуры; при добавлении кислорода $[\text{SO}_2]$ уменьшится, а $[\text{SO}_3]$ — возрастет. 15. Они одинаковы. 16. На равновесие не влияет, влияет на скорость достижения равновесия. 18. Уменьшится в 81 раз. 19. 4,13. 20. В 5 раз. 21. Возрастет в 8 раз. 22. Возрастет в 64 раза. 23. В 16 раз. 24. Одинаковы. 25. Первая.

Глава V

1. 16,66%. 2. 1,25 кг. 3. 50 г вода и 450 г спирта. 4. 38,8%. 5. 15%. 12. $61,4 \cdot 10^{21}$. 13. 7,5% и 4,8%. 14. 222,2 г. 15. 30,5%. 16. 9,18 г. 17. 27%; 37 г. 18. 510,2 г. 19. 3,3 объема раствора NaOH на 1 объем раствора HCl. 20. а) Сместится вправо; б) влево. 22. 6,03 M HCl. 23. 171 г. 24. 250 мл. 25. 1,68 M. 26. 13,84 мл. 27. 7,4%. 28. 0,1 моль NaOH. 29. 0,3 н.; 0,012 г/мл. 30. 37,5 мл. 31. 0,364 г-ионов. 32. 2 г Ca^{2+} ; 3,55 г Cl^- . 33. 0,1 н. 34. 150 мл. 35. 0,00654 г/мл. 36. 1,324 г. 37. pH 12. 38. $[\text{H}^+] = 8,9 \cdot 10^{-13}$ г-ион/л; $[\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. 39. 1,79. 40. В 1000 раз.

Глава VI

1. 5 моль NaOH и 5,4 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 2. 10 молекул. 3. 284 кг. 6. 240 г NaHSO_4 . 7. 0,98 г. 8. Перетянет с Zn. 9. 10 молекул. 10. 6,4 г. 11. а) можно; б, в) — нет. 12. 10,72%. 13. 1,08 г. 14. $[\text{NH}_4^+] = 0,02$ г-ион/л; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$ г-ион/л. 15. $[\text{K}^+] = 2$ г-ион/л; $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,5$ г-ион/л; $[\text{Cl}^-] = 1$ г-ион/л.

Глава VII

15. 4,8 г SO_2 ; 50,4 г соли; 21,6 мл. 16. 2,68 А; 17,75 г. 19. 38,63 г. 20. 1 мг H_2 (на катоде) и 8 мг O_2 (на аноде); 108 мг Ag и 8 мг O_2 ; 31,8 мг Cu и 35,5 мг Cl_2 . 21. 0,54 г Cu и $8,4 \cdot 10^{-3}$ моль кислоты. 22. 32,2 мин. 23. 275 000 Кл. 24. 22,8 мин. 25. 0,032 г; 11,2 мл.

Глава XI

1. 8 л. 2. 200 мл. 3. 6,02 л. 4. 44,8% Cl_2 и 55,2% H_2 . 5. 3,56 г. 6. 15%. 7. 0,096 г. 8. 53,5 мл. 9. 612 кг. 10. 14,2 г. 11. 2,24 л. 12. 0,03%. 13. 25%. 14. Na_2CO_3 ; 35%. 15. 101,5 кг поташа, 65,4 кг мела и 222,9 кг песка. 16. X — KMnO_4 ; A — O_2 ; B — Cl_2 . 17. 8 кг. 18. а) возрастает; б) возрастает; в) уменьшится; г) не изменится. 20. 216,9 г. 21. 3,06 г; Na_2CO_3 . 22. 2,24 л; 23,9 г PbS. 23. 134,4 л H_2 ; 44,8 л N_2 ; 232 мл. 24. а) 252 г; б) 1,188 л. 25. 10,6 г Na_2CO_3 ; 17 г NaNO_3 ; 14,2 г Na_2SO_4 .

Глава XIV

3. 82,4%. 4. 2. 5. 1,12. 6. 16 и 84 г. 7. 20 г-ион Ca^{2+} . 9. 520 г Na_2CO_3 . 10. 94%. 11. 0,03 M. 12. 2,8 г; 3,32 мл. 13. 36% Al, 48% Mg и 16% SiO_2 . 14. 5,5 г Fe и 2,5 г Mg. 15. 32% Cu и 68% Al. 17. 340 кг Cu и 160 кг Zn. 18. 5,3%. 19. 3,36 г Fe и 1,3 г Zn. 20. 0,59 B. 23. 1,62 кг. 24. 138 г. 25. 2,24 л H_2 ; 14,3 мл. 26. 1,38 атм. 27. Al и Cu. 28. 8,4 г Fe; 2,7 г Al и 3,975 г CuO. 29. Ni; 1,5 л. 30. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 15,5 мл.

Глава XVII

1. CH_2OH . 2. C_2H_6 . 3. 0,5 м³. 4. 40 г. 5. Этилен. 6. 1 молекула. 8. Бутилен. 9. 32 г. 10. 20,8 м³. 13. 42. 15. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$. 16. 37,4 г. 17. 4,48 л H_2 ; 75% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 17% $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; 8% NaOH. 18. 12,9%; 55%. 19. 80 кг. 20. 564,1 г. 21. 224 л. 23. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. 24. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 7,5 CH_3COOH . 25. 88,4 г. 26. 80%. 27. 0,5%. 28. 45%. 30. 50% бензола, 20% фенола и 30% анилина.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Предмет и задачи химии	5
§ 2. Значение химии	6
§ 3. Химия в СССР	7

Часть I

Общая химия

Глава I. Основные понятия и законы химии	10
§ 4. Атомно-молекулярное учение в химии	10
§ 5. Химические элементы	11
§ 6. Простые и сложные вещества. Аллотропия	12
§ 7. Атомная масса	12
§ 8. Молекулярная масса	13
§ 9. Грамм-атом и грамм-молекула	14
§ 10. Химические знаки, формулы и уравнения	14
§ 11. Валентность. Составление формул по валентности	16
§ 12. Графическое изображение формул	18
§ 13. Химические реакции и их классификация	19
§ 14. Закон сохранения массы веществ	23
§ 15. Закон постоянства состава	24
§ 16. Понятие об эквиваленте. Закон эквивалентов	25
§ 17. Закон кратных отношений	27
§ 18. Закон Авогадро. Мольный объем газа	28
§ 19. Решение типовых задач	31
§ 20. Задачи для самостоятельного решения	41
Глава II. Строение атома и химическая связь	43
§ 21. Экспериментальные доказательства сложности атомов	44
§ 22. Ядерная модель строения атомов	46
§ 23. Состав атомных ядер. Изотопы	47
§ 24. Строение электронных оболочек атомов	49
§ 25. Свойства атомов	55
§ 26. Ковалентная связь	59
§ 27. Ионная связь	64
§ 28. Другие виды химической связи	67
§ 29. Структурные формулы	72
§ 30. Валентность с точки зрения строения атомов	73
§ 31. Степень окисления	77
§ 32. Решение типовых задач	81
§ 33. Задачи для самостоятельного решения	83
Глава III. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	84
§ 34. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона	84
§ 35. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	87
§ 36. Теоретическое обоснование периодической системы	89
§ 37. Периодический закон в свете учения о строении атомов	91
§ 38. Значение периодического закона	95
§ 39. Решение типовых задач	96
§ 40. Задачи для самостоятельного решения	98
Глава IV. Закономерности протекания химических реакций	99
§ 41. Скорость химических реакций	99
§ 42. Понятие о катализе	103
§ 43. Химическое равновесие	105
§ 44. Решение типовых задач	107
§ 45. Задачи для самостоятельного решения	109

Глава V. Растворы. Электролитическая диссоциация 110

§ 46. Растворимость веществ в воде 111
§ 47. Способы выражения концентрации растворов 112
§ 48. Тепловые явления при растворении 115
§ 49. Электролитическая диссоциация 116
§ 50. Гидратация ионов 118
§ 51. Степень диссоциации 119
§ 52. Сильные и слабые электролиты 121
§ 53. Ионные уравнения реакций 121
§ 54. Водородный показатель 123
§ 55. Коллоидные растворы 125
§ 56. Решение типовых задач 128
§ 57. Задачи для самостоятельного решения 134

Глава VI. Важнейшие классы неорганических соединений 136

§ 58. Оксиды 136
§ 59. Кислоты 139
§ 60. Основания 142
§ 61. Соли 145
§ 62. Гидролиз солей 150
§ 63. Составление уравнений гидролиза солей 153
§ 64. Связь между классами неорганических соединений 155
§ 65. Номенклатура неорганических соединений 156
§ 66. Решение типовых задач 158
§ 67. Задачи для самостоятельного решения 161

Глава VII. Окислительно-восстановительные реакции 162

§ 68. Теория окислительно-восстановительных реакций 163
§ 69. Восстановители и окислители 165
§ 70. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций 168
§ 71. Влияние среды на характер реакций 174
§ 72. Эквиваленты окислителя и восстановителя 177
§ 73. Классификация окислительно-восстановительных реакций 178
§ 74. Сущность электролиза 179
§ 75. Электролиз водных растворов электролитов 180
§ 76. Количественные соотношения при электролизе 184
§ 77. Решение типовых задач 185
§ 78. Задачи для самостоятельного решения 189

Часть II

Неорганическая химия

Глава VIII. Водород. Галогены 192

§ 79. Общий обзор неметаллов 192
§ 80. Водород 194
§ 81. Вода 197
§ 82. Общая характеристика галогенов 199
§ 83. Хлор и его свойства 200
§ 84. Хлороводород и соляная кислота 203
§ 85. Кислородные соединения хлора 205
§ 86. Фтор, бром, иод 207

Глава IX. Подгруппа кислорода 208

§ 87. Общая характеристика подгруппы кислорода 208
§ 88. Кислород и его свойства 209
§ 89. Сера и ее свойства 211
§ 90. Сероводород и сульфиды 213
§ 91. Оксиды серы 215
§ 92. Серная кислота 217

Глава X. Подгруппа азота	221
§ 93. Общая характеристика подгруппы азота	221
§ 94. Азот и его свойства	222
§ 95. Аммиак. Соли аммония	224
§ 96. Оксиды азота	227
§ 97. Азотная кислота	229
§ 98. Фосфор и его свойства	232
§ 99. Оксиды и кислоты фосфора	234
§ 100. Минеральные удобрения	235
Глава XI. Подгруппа углерода	238
§ 101. Общая характеристика подгруппы углерода	238
§ 102. Углерод и его свойства	238
§ 103. Оксиды углерода	242
§ 104. Угольная кислота и ее соли	244
§ 105. Твердое, жидкое и газообразное топливо	245
§ 106. Кремний и его свойства	247
§ 107. Двуокись кремния и кремниевые кислоты	248
§ 108. Получение стекла и цемента	251
§ 109. Решение типовых задач	252
§ 110. Задачи для самостоятельного решения	255
Глава XII. Общие свойства металлов	257
§ 111. Физические свойства металлов	257
§ 112. Сплавы и их свойства	258
§ 113. Химические свойства металлов	259
§ 114. Электрохимический ряд напряжений	260
§ 115. Способы получения металлов	263
§ 116. Коррозия металлов и борьба с ней	266
Глава XIII. Металлы главных подгрупп (натрий, калий, кальций, алюминий)	270
§ 117. Общая характеристика щелочных металлов	270
§ 118. Натрий и калий	270
§ 119. Едкие щелочи	272
§ 120. Натриевые соли. Калийные удобрения	273
§ 121. Общая характеристика подгруппы бериллия	274
§ 122. Кальций	275
§ 123. Известняк, негашеная и гашеная известь	275
§ 124. Жесткость воды и способы ее устранения	277
§ 125. Общая характеристика подгруппы бора	279
§ 126. <u>Алюминий</u>	280
§ 127. Оксид и гидроксид алюминия	282
§ 128. Техническое значение алюминия. Аллюминотермия	283
Глава XIV. Металлы побочных подгрупп (хром, железо)	284
§ 129. Общая характеристика подгруппы хрома	284
§ 130. <u>Хром</u>	285
§ 131. Оксиды и гидроксиды хрома	286
§ 132. Соли хромовых кислот	289
§ 133. Общая характеристика семейства железа	290
§ 134. Железо	291
§ 135. Соединения железа	293
§ 136. Доменный процесс	295
§ 137. Чугун и стали	297
§ 138. Решение типовых задач	299
§ 139. Задачи для самостоятельного решения	303

БЕСПЛАТНЫЕ УЧЕБНИКИ ВРЕМЕН СССР

**БОЛЬШАЯ БИБЛИОТЕКА
НА САЙТЕ
«СОВЕТСКОЕ ВРЕМЯ»**

SOVIETIME.RU

СКАЧАТЬ