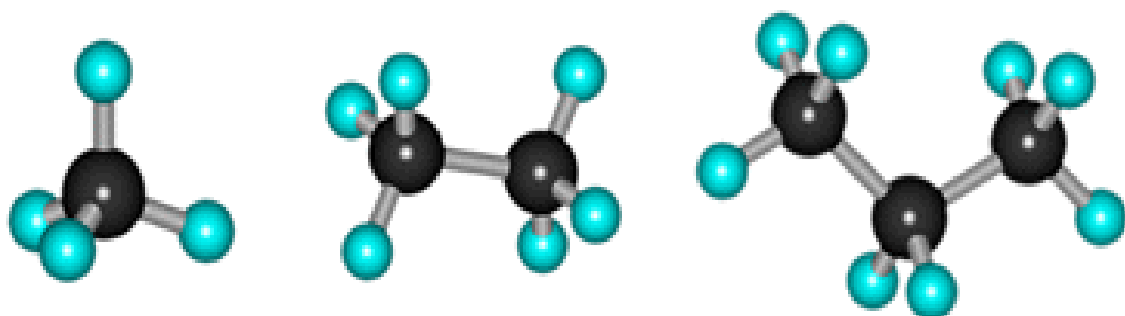


И.И. ГАРИБЯН



ХИМИЯ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования Республики Узбекистан в качестве
учебника для студентов нехимических специальностей
высших учебных заведений*



УДК 54 (075)

Г 203

Гарибян И.И. Химия. Учебник. Т.: 2011 – 644 с.

Учебник «Химия» написан в соответствии с требованиями типовых программ курсов «Неорганическая химия», «Органическая химия», утверждённых Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан, объединяет учебное пособие – «Общая и неорганическая химия» и учебник «Органическая химия» (сертификаты МВССО Республики Узбекистан имеются) и предназначен для бакалавров хлопковой, текстильной, лёгкой и полиграфической промышленности. В учебнике изложены теоретические вопросы, необходимые для изучения курса химии, даны методические указания к решению основных типов задач с примерами. После каждой главы приведены вопросы, задачи, упражнения для закрепления, а также тесты для самоконтроля знаний, решение которых позволит студентам проверить уровень и качество усвоения изучаемого материала. Имеется глоссарий химических терминов, приложение. Учебник будет полезен и учащимся школ, лицеев, колледжей, а также широкому кругу лиц, желающих самостоятельно изучить основы химии.

Textbook "Chemistry" is written in accordance with the requirements of standard programs courses "Inorganic Chemistry", "Organic Chemistry", approved by the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan, integrates textbook - "General and Inorganic Chemistry" and the textbook "Organic Chemistry" (certificates MHSSE Uzbekistan available) and is intended for bachelors cotton, textile, light industry and printing industry. The textbook presents the theoretical issues necessary for studying the chemistry course, given guidelines to address the major types of problems with the examples. After each chapter are questions, problems, exercises to consolidate, as well as tests for self-knowledge, a decision which will allow students to check the level and quality of mastering the material being studied. A glossary of chemical terms, annex. The textbook will be useful to students and schools, high schools, colleges, as well as a wide range of individuals who wish to explore the basics of chemistry.

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й
академика АН Республики Узбекистан, профессора, доктора
химических наук **М. А. Аскарова**

Р е ц е н з е н т ы:

Н.А.Парпиев	академик АН Республики Узбекистан, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии Национального Университета имени Мирзо Улугбека
И. И. Исмаилов	д.х.н., профессор кафедры «Общая химия» Ташкентского государственного политехнического университета
А.Р.Тулаганов	к.х.н., доцент кафедры «Химия» Ташкентского института текстильной и лёгкой промышленности
И.Т. Бадельбаева	к.х.н., доцент кафедры «Общая и неорганическая химия» Ташкентского химико-технологического института

© Гарибян И.И., 2011

© ТИТЛП, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди дисциплин, составляющих базовую подготовку специалистов хлопковой, текстильной, легкой и полиграфической промышленности, важное место занимает химия – одна из естественных наук, изучающих материальный мир во всём многообразии его существования.

Учебник написан в соответствии с типовой программой по курсам «Неорганическая химия» и «Органическая химия», утверждённой МВССО Республики Узбекистан и предназначен для бакалавров нехимических специальностей ТИТЛП. В учебнике изложены теоретические вопросы, необходимые для усвоения курса химии. Материал учебника сведён в три части: I часть – Общая химия, II часть – Неорганическая химия, III часть – Органическая химия. В первую часть включены основные понятия и законы химии, вопросы строения веществ, важнейшие положения химической термодинамики и химической кинетики, растворы, окислительно–восстановительные и электрохимические процессы, коррозия металлов и способы защиты. Освещены дисперсные системы, коллоидные и истинные растворы, большое внимание уделено растворам электролитов, гидролизу солей. Во второй части приведён общий обзор неметаллов, металлов и их соединений, получение, свойства и применение. В третьей части – освещены вопросы номенклатуры и изомерии органических веществ, теория химического строения А.М.Бутлерова, изложены общие закономерности протекания органических реакций. Дан обзор предельных, непредельных, ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, оксикислот, жиров, углеводов, аминосоединений, азо- и диазосоединений, аминокислот, белков, их получение, физические и химические свойства. Учебник имеет 56 таблиц, 29 рисунков. Структура учебника построена на логической взаимосвязи всех глав. Работа с учебником сопровождается решением 103 типовых задач. В конце каждой главы помещены вопросы, задачи и упражнения для самоконтроля знаний, а также тесты, выполнение которых даёт возможность студенту проверить уровень и качество усвоения изучаемого материала. Тем самым прививается навык самостоятельной работы с химической литературой, что способствует лучшему пониманию и закреплению материала курса. Всё это даёт будущему специалисту лучше узнать особенности химических соединений, которые будут встречаться в его практической деятельности.

Автор выражает искреннюю благодарность главному редактору учебника академику Аскаркову М.А., рецензентам – академику Парпиеву Н.А., проф. Исмаилову И.И., доц. Тулаганову А.А., доц. Бадельбаевой И.Т., а также д.х.н., проф. кафедры «Химия» ТИТЛП Рафикову А.С. за полезные советы и замечания по учебнику.

Автор надеется, что учебник будет полезным для учителей и учащихся школ, лицеев, колледжей, а также для всех желающих самостоятельно изучить основы химии. С наилучшими пожеланиями и больших успехов! Желаю удачи!

Автор

ВВЕДЕНИЕ.

Национальная программа по подготовке кадров направлена на коренную модернизацию структуры и содержания системы непрерывного образования. Государственная политика в области подготовки кадров предусматривает становление разносторонне развитой личности через систему непрерывного образования. Особое место в системе непрерывного образования занимает высшее образование, которое на базе общего среднего, среднего специального, профессионального образования, является самостоятельным видом непрерывного образования и осуществляется в соответствии с законом Республики Узбекистан «Об образовании» и «Национальной программой по подготовке кадров». Среди дисциплин, составляющих базовую подготовку специалистов хлопковой, текстильной и лёгкой промышленности, важное место занимает химия.

• **Химия** – это наука о веществах, их свойствах и превращениях, а также явлениях, сопровождающих эти превращения. Основными задачами химии являются: изучение веществ и их свойств; получение веществ с заранее заданными свойствами; развитие и интенсификация химической промышленности, разработка экологически безопасных и безотходных технологий. Химия изучает, из каких веществ состоит тот или иной предмет; почему и как ржавеет железо, и почему олово не ржавеет; что происходит с пищей в организме; почему раствор соли проводит электрический ток, а раствор сахара – нет; почему одни химические изменения происходят быстро, а другие – медленно.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых: общая, неорганическая и органическая химия будут рассмотрены в этом учебнике.

Общая химия – рассматривает основные химические понятия, а также важнейшие закономерности, связанные с химическими превращениями.

Неорганическая химия – изучает химические элементы и образуемые ими простые и сложные неорганические (минеральные) вещества, их свойства и превращения.

Органическая химия – изучает получение, физические и химические свойства органических веществ.

Велика роль химии в практической деятельности человека, в развитии техники. Глубокое знание химии необходимо специалистам: наряду с физикой, математикой и информатикой она составляет основу профессиональной подготовки специалистов высокой квалификации. В настоящее время невозможно представить себе жизнь без химии и химической промышленности. Развитие хлопковой, текстильной, лёгкой и полиграфической промышленности тесно связано с химией. Химические методы, такие как, катализ (ускорение процессов), химическая обработка металлов, защита металлов от коррозии, химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Их использование позволяет резко повысить производительность труда и качество продукции, получить новые материалы.

Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.

1.1. АТОМНО – МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ В ХИМИИ

Теоретическую основу химии составляет учение о строении веществ или атомно - молекулярное учение. Его развил и впервые применил в химии великий русский учёный М.В.Ломоносов (1741г.). Окончательно учение утвердилось как научная теория в середине XIX в. В настоящее время основные положения атомно – молекулярного учения формулируются так:

- **Все вещества состоят из атомов, молекул или ионов.**

- **Молекула** – это наименьшая частица вещества, обладающая определённой массой и всеми химическими свойствами этого вещества. Молекула способна к самостоятельному существованию.

Молекулы веществ построены из атомов (одинаковых или разных).

- **Атом** – это наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Атомы входят в состав простых и сложных веществ

Химические свойства элемента определяются строением его атома. Атом имеет определённую массу и размер, а также сложное строение. Современное определение: **атом - это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.**

- **Ионы** - это электрически заряженные одно- или многоатомные частицы, образующиеся в результате отрыва (присоединения) электронов от атома или молекулы с образованием энергетически устойчивых электронных оболочек. Положительно заряженные частицы называются катионами, отрицательно заряженные – анионами. При физических превращениях ионы не изменяются.

- **Молекулы, атомы и ионы находятся в непрерывном движении.**

Вещество, например, сахар, можно размолоть, и все равно каждая крупинка будет состоять из огромного количества одинаковых молекул сахара и сохранит все известные нам свойства этого вещества. Даже если раздробить вещество на отдельные молекулы, как это происходит при растворении сахара в воде, то вещество продолжает существовать и проявлять свои свойства. Но, если продолжить дробление дальше, то придется разрушить молекулы. А, разрушив молекулы или даже отняв у них по паре атомов, мы уже разрушаем само вещество. Конечно, атомы никуда не исчезают - они начинают входить в состав каких-то других молекул. Но сахар как вещество при этом перестает существовать - он превращается в другие вещества. Вещества не вечны, потому что не вечны их молекулы, зато атомы практически вечны.

Атомно – молекулярное учение позволило объяснить основные понятия и законы химии.

1.2 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ.

Химический элемент. С точки зрения атомно – молекулярного учения каждый отдельный вид атомов называется химическим элементом. Важнейшей характеристикой атома является положительный заряд, численно равный порядковому номеру. Это позволяет дать полное определение понятия элемента:

● **Химический элемент** - это определённый вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра (по-гречески элемент – составная часть).

В настоящее время известно 118 видов атомов или 118 химических элементов, тогда как простых веществ – около 400, а сложных – уже несколько миллионов. Объекты живой и неживой природы в основном состоят из этих элементов. Каждый химический элемент имеет своё название и свой **химический знак**, например, H – химический знак водорода, Cu – химический знак меди, P – химический знак фосфора, N – химический знак азота и т. д. Все элементы условно делят на металлы и неметаллы. Более подробно свойства неметаллов и металлов рассмотрены во II части.

По их распространённости в земной коре на первом месте стоит кислород - 47,2%, затем кремний - 27,6%, алюминий - 8,8%, железо - 5,1%, кальций - 3,6%, натрий – 2,64%, калий – 2,6%, магний - 2,1% и водород - 0,15%. В космосе наиболее распространены самые лёгкие элементы - водород и гелий. По предложению шведского химика Й.Я.Берцелиуса (1779-1848) химические элементы обозначают символами – первыми буквами их латинского названия. Если же буква уже занята другим элементом, то добавляется вторая буква.

Пользуясь химическими знаками, составляют **химические формулы**.

● **Химическая формула** – это условная запись состава вещества с помощью символов элементов и подстрочных индексов. **Индекс** обозначает число атомов данного элемента в молекуле.

Она обозначает одну молекулу, один моль вещества. По химической формуле можно дать название вещества, определить его качественный и количественный состав, его относительную молекулярную и молярную массу.

Различают несколько видов химических формул:

Эмпирические формулы – они показывают **качественный** (из каких элементов состоит вещество) и **количественный состав** вещества (сколько атомов каждого элемента входит в состав одной молекулы вещества), но не показывают порядок связи частиц в веществе, т.е. его структуру.

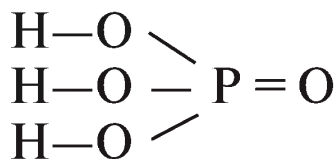
Графические формулы - отражают порядок соединения частиц, т.е. связи между ними, но не даёт представления об их пространственном расположении.

Структурные формулы – показывают состав и строение структурных единиц вещества, отражают пространственное расположение частиц, т.е. геометрическую форму молекулы.

Например, молекула ортофосфорной кислоты состоит из трёх атомов водорода (H), одного атома фосфора (P) и четырёх атомов кислорода (O) и выражается формулой H_3PO_4 (эмпирическая формула). Цифра, стоящая справа

внизу около химического знака, называется индексом. Индекс показывает число атомов элемента в молекуле вещества.

Структурная формула ортофосфорной кислоты



Формулами обозначаются и молекулы простых веществ – H_2 , O_2 , Cl_2 .

Количественный состав сложного вещества можно отразить с помощью соотношения числа атомов в истинной формуле (например, $2\text{H}:1\text{O}$ для воды H_2O) или массовой доли (ω) элемента в веществе.

• **Массовая доля элемента** $\omega_{(\text{э})}$ в данном веществе показывает, какую часть составляет масса данного элемента от всей массы вещества. Она равна отношению относительной атомной массы данного элемента, умноженной на число его атомов молекуле, к относительной молекулярной массе вещества:

$$\omega_{(\text{э})} = \frac{n \cdot Ar_{(\text{э})}}{Mr}$$

где $\omega_{(\text{э})}$ – массовая доля элемента,

Ar – относительная атомная масса элемента,

n – число атомов данного элемента в молекуле вещества,

Mr – молекулярная масса вещества

Массовая доля обычно выражается в процентах:

$$\omega_{(\text{э})} = \frac{n \cdot Ar_{(\text{э})}}{Mr} \cdot 100 \%$$

Рассчитаем, например, массовые доли водорода, азота и кислорода в молекуле азотной кислоты HNO_3 :

$$\omega(\text{H}) = \frac{1 \cdot 1}{1 + 14 + 48} \cdot 100 \% = 1,59 \%$$

$$\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 1}{1 + 14 + 48} \cdot 100 \% = \frac{14}{63} \cdot 100 = 22,22 \%$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{16 \cdot 3}{1 + 14 + 48} \cdot 100 \% = \frac{48}{63} \cdot 100 = 76,19 \%$$

Зная количественный элементный состав соединения, можно установить его простейшую молекулярную формулу:

1. Обозначают формулу соединения $A_x B_y C_z$ (или $A_x B_y$)
2. Рассчитывают отношение $x : y : z$ через массовые доли элементов:

$$\omega_{(\text{A})} = (x \cdot A_{r(\text{A})}) / M_r(A_x B_y C_z)$$

$$\omega_{(B)} = (y \cdot A_{r(B)}) / M_r(A_x B_y C_z)$$

$$\omega_{(C)} = (z \cdot A_{r(C)}) / M_r(A_x B_y C_z)$$

$$x = (\omega_{(A)} \cdot M_r) / A_{r(A)}$$

$$y = (\omega_{(B)} \cdot M_r) / A_{r(B)}$$

$$z = (\omega_{(C)} \cdot M_r) / A_{r(C)}$$

$$x : y : z = (\omega_{(A)} / A_{r(A)}) : (\omega_{(B)} / A_{r(B)}) : (\omega_{(C)} / A_{r(C)})$$

3. Полученные цифры делят на наименьшее из чисел для получения целых чисел x, y, z .

4. Записывают формулу соединения.

Сумма массовых долей всех элементов, входящих в соединение, равна 1 или 100%.

Пример. Определить эмпирическую формулу вещества следующего состава $H_x C_y O_z$, зная массовые доли элементов, входящих в формулу: $\omega(H) = 0,032$, $\omega(C) = 0,194$ и $\omega(O) = 0,774$

Д а н о:

$$\omega(H) = 0,032$$

$$\omega(C) = 0,194$$

$$\omega(O) = 0,774$$

Формула = ?

Решение.

Атомные массы водорода, углерода и кислорода равны соответственно 1, 12 и 16, поэтому

$$x : 12 y : 16 z = 0,032 : 0,194 : 0,774$$

$$x : y : z = \frac{0,032}{1} : \frac{0,194}{12} : \frac{0,774}{16} = 32 : 16 : 48 = 2 : 1 : 3$$

Из этого следует, что формула вещества H_2CO_3

Относительная и абсолютная атомная масса. Абсолютные значения массы атома очень малы. В настоящее время в физике и химии принята система измерения на массе атома углерода. Атомная единица массы равна 1/12 массы изотопа углерода ^{12}C

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}C) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Например, абсолютная масса одного из наиболее тяжёлых атомов урана равна $39,54 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, а самого лёгкого атома водорода $1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, атома кислорода $2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, атома углерода $19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Эти значения неудобны для расчётов и поэтому для измерения масс атомов в химии пользуются относительной атомной массой элемента.

● **Относительная атомная масса химического элемента** (обозначается A_r) - это безразмерная величина, показывающая, во сколько раз атомная масса элемента больше 1/12 атомной массы элемента углерода.

Относительная атомная масса является количественным показателем элемента, значения относительных атомных масс приводятся в периодической системе Д.И.Менделеева. Например, $A_r(H) = 1$; $A_r(O) = 16$.

Относительная молекулярная масса. Размеры молекул также малы, как и размеры атомов. Например, масса одной молекулы воды составляет $28,948 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, поэтому используют относительную молекулярную массу.

• **Относительная молекулярная масса вещества** (обозначается M_r) – это безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс атомов, входящих в состав молекулы с учётом количества каждого из них в соединении. Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

$$M_r = \sum A_r(\text{э}).$$

Примеры.

$$M_r[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 2A_r(\text{Fe}) + 3A_r(\text{S}) + 12A_r(\text{O}) = 2 \cdot 56 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 400$$

$$M_r(\text{B}_2\text{O}_3) = 2 \cdot A_r(\text{B}) + 3 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 11 + 3 \cdot 16 = 70$$

$$M_r(\text{NH}_3) = 14 + 1 \cdot 3 = 17$$

Простые и сложные вещества. В зависимости от состава все вещества условно разделяются на две основные группы – вещества простые и сложные.

• **Простые вещества** – это вещества, молекулы которых состоят из атомов одного и того же химического элемента.

В некоторых простых веществах атомы одного элемента соединяются друг с другом и образуют молекулы. Такие простые вещества имеют молекулярное строение. К ним относятся: водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 , фтор F_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 , йод I_2 . Все эти вещества состоят из двухатомных молекул. (обратите внимание, что названия простых веществ совпадают с названиями элементов!).

Другие простые вещества имеют атомное строение, т.е. состоят из атомов, между которыми существуют определённые связи (их характер мы рассмотрим в разделе «Химическая связь и строение вещества»). Примерами таких простых веществ являются металлы (железо **Fe**, медь **Cu**, натрий **Na** и т.д.) и некоторые неметаллы (углерод **C**, кремний **Si** и т.д.). Не только названия, но и формулы этих простых веществ совпадают с символами элементов.

Существует также группа простых веществ, которые называются благородными газами. К ним относятся: гелий **He**, неон **Ne**, аргон **Ar**, криптон **Kr**, ксенон **Xe**, радон **Rn**. Эти простые вещества состоят из несвязанных друг с другом атомов.

Простые вещества, в свою очередь, подразделяются на металлы и неметаллы. Каждое простое вещество характеризуется определёнными физическими и химическими свойствами.

Каждый элемент образует как минимум одно простое вещество. Некоторые элементы могут образовывать не одно, а два или несколько простых веществ. Это явление называется аллотропией.

• **Аллотропия** – это явление образования нескольких простых веществ одним элементом, различающихся по строению и свойствам.

Образующиеся при этом различные простые вещества называются **аллотропными видоизменениями**, или **модификациями**.

Явление аллотропии может быть вызвано двумя причинами:

- разным числом атомов в молекуле;

- образованием различных кристаллических форм.

Например, молекула фосфора в газообразном состоянии состоит из четырёх атомов фосфора (P_4) (P_2 при температуре выше $1400^{\circ}C$). Твёрдый фосфор образует несколько аллотропных модификаций, наиболее известны из которых - белый, красный и чёрный фосфор, структура, физические и химические свойства которых сильно различаются. Элемент кислород встречается в виде трёх аллотропных видоизменений - атомарный кислород, молекулярный кислород O_2 и озон O_3 , отличающиеся различным числом атомов в молекуле. Углерод может образовывать такие простые вещества, как алмаз, графит, карбин (линейный полимер углерода) и фуллерен, отличающиеся строением их кристаллов. Сера образует такие простые вещества, как ромбическая и пластическая сера, кристаллическая и атомная сера. Олово – серое, или α – олово, - неметалл, а белое олово, или β – олово, - металл.

- **Сложные вещества** – это вещества, которые состоят из атомов разных элементов.

Примеры сложных веществ: HCl , H_2O , $NaCl$, CO_2 , H_2SO_4 , $Cu(NO_3)_2$, $C_6H_{12}O_6$ и т.д. Так, например, вода H_2O образована атомами двух элементов - водорода и кислорода, молекула поваренной соли $NaCl$ – атомами натрия и хлора, молекула марганцовки $KMnO_4$ - атомами калия, марганца и кислорода. Сложные вещества часто называют **химическими соединениями**. В химических соединениях свойства простых веществ, из которых образуются эти соединения, не сохраняются. **Свойства сложного вещества отличаются от свойств простых веществ, из которых оно образуется.**

Следует различать понятие “простое вещество” от понятия “химический элемент”. Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии. Оно характеризуется определённой плотностью, растворимостью, температурой плавления и температурой кипения. Эти свойства для разных простых веществ различны.

Химический элемент характеризуется определённым положительным зарядом (порядковым номером), степенью окисления, изотопным составом.

Чистые вещества и смеси. Все вещества, являющиеся объектом изучения химии, подразделяются на смеси и чистые вещества.

- Вещества, имеющие одинаковый состав и свойства во всём объёме, называются **чистыми веществами**.

В природе, как правило, нет абсолютно чистых веществ, все они находятся в виде смеси. Любая смесь состоит из двух или большего числа веществ, которые называются **компонентами смеси**.

Например, воздух представляет собой смесь нескольких газообразных веществ: кислорода (21% по объёму), азота (78%), углекислого газа и др. Смесями являются растворы многих веществ, сплавы некоторых металлов и т.д.

Например, в воде содержится множество растворённых солей и газов, поэтому для очищения воды от примесей, производят её перегонку (дистилляцию), (рис. 1)

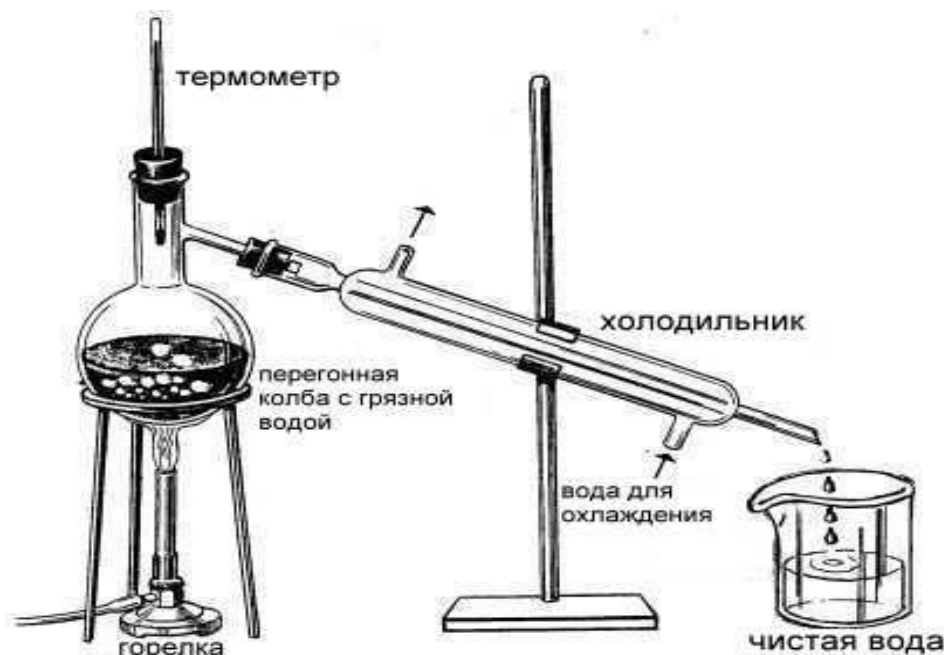


Рис.1. Устройство для перегонки воды.

- **Смеси** состоят из нескольких веществ, каждое из которых сохраняет свои свойства и может быть выделено в чистом виде.

Смеси имеют неодинаковый состав и физическими методами могут быть разделены на отдельные чистые вещества. Вещества, составляющие смесь, могут быть простыми и сложными.

Примером чистого вещества может служить медная проволока, а к смесям относятся поваренная соль, мел, молоко, растительные масла.

Смеси веществ бывают **гомогенными** (однородными) и **гетерогенными** (неоднородными).

- **Гомогенные смеси** – это смеси, в которых между компонентами нет поверхности раздела.

Гомогенными являются *смеси газов* (в частности, воздух), *жидкие растворы* (например, раствор сахара в воде)

- **Гетерогенные смеси** – это смеси, в которых между компонентами есть поверхность раздела.

К гетерогенным смесям относятся: *смеси твёрдых веществ* (песок + порошок мела), *смеси нерастворимых друг в друге жидкостей* (вода + масло), *смеси жидкостей и нерастворимых в них твёрдых веществ* (вода + мел).

Важнейшие отличия смесей от химических соединений:

1. В смесях свойства отдельных веществ (компонентов) сохраняются.
2. Состав смесей не является постоянным.

- **Валентность элемента** - это способность его атомов соединяться с другими атомами в определённых соотношениях

В настоящее время понятие "валентность" связывают с природой химической связи между атомами в соединениях. Поэтому валентность определяют числом неспаренных электронов, способных участвовать в образовании химических связей с другими атомами. За единицу измерения валентности элементов принята валентность атома водорода. Водород в соединениях с другими элементами всегда одновалентен, т.к. его атом никогда не присоединяет к себе более одного атома других элементов. Хлор, бром в соединениях с водородом (HCl, HBr) – одновалентны, в аммиаке NH₃ – азот трёхвалентен. Во всех соединениях кислород двухвалентен. Если атом элемента присоединяет два или три атома водорода, то он соответственно двух-трёхвалентен и т.д. Так, в соединении CaO – кальций двухвалентен, а в соединении Al₂O₃ – алюминий трёхвалентен.

Валентность бывает постоянной и переменной. Постоянную валентность в своих соединениях имеют: металлы I группы главной подгруппы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), водород – они всегда одновалентны (атомы этих одновалентных элементов всегда образуют только одну химическую связь), металлы II группы главной подгруппы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) – двухвалентны, алюминий Al, бор B, индий I – трёхвалентны, цинк Zn и кадмий Cd, кислород O – двухвалентны. Большинство элементов имеют переменную валентность.

- Элементы с переменной валентностью – это элементы, которые в разных соединениях могут иметь различные значения валентности.

Следовательно, атомы этих элементов в разных соединениях могут образовывать различное число химических связей (табл. 1).

Таблица 1

Наиболее характерные значения валентности некоторых элементов

Элементы	Наиболее характерные валентности
Cl, Br, I	I, III, V, VII
S	II, IV, VI
C, Si, Sn, Pb	II, IV
P	III, V
Ag, Au	I, III
Cu	I, II
Fe	II, III
Cr	II, III, VI
Mn	II, III, IV, VI, VII

Например, атом железа в соединении FeO двухвалентен, а в соединении Fe₂O₃ – трёхвалентен, сера с водородом и металлами двухвалентна (H₂S, Na₂S), а в соединениях с кислородом (SO₂ и SO₃) является четырёх – и шестивалентной соответственно. Для каждого элемента существует максимальная валентность, которая равна номеру группы, в которой находится элемент (это не относится к фтору, кислороду, элементам 1Б и VIII групп, кроме осмия)

Валентность обычно обозначается римскими цифрами либо над знаком элемента, либо указывается в скобках рядом с химическим знаком элемента или его названием: Fe(II), Fe(III). При названии веществ с переменной валентностью обязательно в скобках указывается его валентность. Например, P₂O₅ - оксид фосфора (V).

Для определения валентности таких элементов в каком - либо данном соединении можно использовать **правило валентности**:

Согласно этому правилу,

- В большинстве бинарных соединениях типа A_mB_n, произведение валентности одного элемента A (a) на число его атомов (m) равно произведению валентности другого элемента B (b) на число его атомов (n).

$$\overset{a}{A}_m \overset{b}{B}_n \quad a \cdot m = b \cdot n$$

Рассмотрим на примере образования молекулы, состоящей из фосфора и кислорода. Будем составлять в соответствии с алгоритмом:

1. Записываем рядом символы химических элементов:



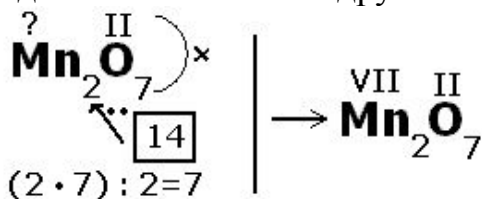
2. Ставим над химическими элементами их валентности римскими цифрами, у фосфора она равна V, у кислорода равна II:



3. Находим наименьшее общее кратное, то есть наименьшее число, которое делится без остатка на 5 и на 2. Это число 10. Делим это число на валентности данных элементов 10:5=2, 10:2=5, эти числа (2 и 5) будут индексами у символов соответствующих элементов в формуле соединения, т.е. соответственно у фосфора и кислорода. Подставляем индексы



Зная валентность одного химического элемента, можно по формуле определить валентность другого.



Количество вещества. Количество вещества характеризуется числом атомов, молекул или других формульных единиц данного вещества. В

международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль.

• **Моль** – это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (атомов, молекул или других), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода ^{12}C .

Зная массу одного атома углерода ($19,93 \cdot 10^{-27}$ кг), можно вычислить число атомов в 0,012 кг углерода.

$$\frac{0,012}{1,993 \cdot 10^{-26}} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Полученное число $6,02 \cdot 10^{23}$ называется **числом Авогадро** или **постоянной Авогадро** и обозначается N_A . Имеет размерность $[N_A] = \text{моль}^{-1}$.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ означает, что один моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных частиц. Такое же число молекул содержится в 1 моль любого вещества с молекулярной структурой. Например, 1 моль молекулы азотной кислоты равен $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул азотной кислоты, 1 моль атомов водорода равен $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов водорода, 1 моль ионов NO_3^- равен $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул ионов NO_3^- .

Количество вещества обозначается латинской буквой **n** (эн) или греческой буквой **v** (ню). По известному количеству вещества можно вычислить: $N_0 = N_A \cdot v$; где N_0 – число структурных частиц, v – количество вещества, моль.

$$v = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow m = \frac{N \cdot M}{N_A}$$

Определённому количеству вещества соответствует определённая масса.

Молярная масса. Для удобства расчетов, проводимых на основании химических реакций и учитывающих количества исходных реагентов и продуктов взаимодействия в молях, вводится понятие *молярной массы вещества*. Молярная масса связывает количество вещества с его массой.

• **Молярная масса вещества** – величина, равная отношению массы вещества (m) к его количеству (v).

$$M = \frac{m}{v}$$

Это масса одного моля вещества. В соответствии с Международной системой единиц (СИ) она измеряется в кг/моль, но для химических расчётов удобнее использовать молярные массы, выраженные в г/моль. Обозначают

молярную массу буквой M . Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе этого вещества.

Молярная масса может быть выражена через число молекул (или атомов) в одном веществе N_A и массы отдельной молекулы (или атома) m_a

Задача 1. Какое количество вещества содержит $1,2 \cdot 10^{23}$ молекул воды?

Д а н о: $N(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \cdot 10^{23}$ молекул	Решение. $\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{1,2 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,2$
$\nu(\text{H}_2\text{O}) = ?$	<u>Ответ:</u> 0,2 моль

Задача 2. Вычислите массу гидроксида натрия количеством вещества 2 моль

Д а н о: $\nu(\text{NaOH}) = 2$ моль	Решение. Молярная масса гидроксида натрия $M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$ г/моль $m = M \cdot \nu$ Масса вещества NaOH количеством 2 моль составляет $m(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 80 \text{ г}$ <u>Ответ:</u> 80 г
$m(\text{NaOH}) = ?$	

Задача 3. Вычислите объём 3 моль диоксида углерода

Д а н о: $\nu(\text{CO}_2) = 3$ моль	Решение. Молярный объём $V_m = 22,4$ л/моль $V = V_m \cdot \nu$ $V(\text{CO}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 67,2 \text{ л}$ <u>Ответ:</u> $V(\text{CO}_2) = 67,2 \text{ л}$
$V(\text{CO}_2) = ?$	

Химические и физические явления.

Вещества, взаимодействующие друг с другом, подвергаются различным изменениям и превращениям.

- **Физические явления** - явления, при которых не происходит превращений одних веществ в другие, а изменяются их форма или агрегатное состояние вещества, или же образуются новые атомы.

Примеры: плавление льда, вытягивание проволоки, измельчение гранита, испарение воды, ядерные реакции.

- **Химические явления** - явления, при которых одни вещества превращаются в другие, имеющие новый состав и свойства; состав ядер при этом не меняется.

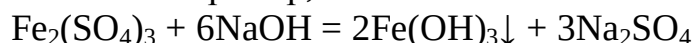
Примеры: окисление на воздухе, горение дров, почернение меди, ржавление железа.

Характерными признаками, по которым можно судить о том, что имеет место химические явления (реакции), являются изменение цвета и запаха, образование осадка, выделение газа, теплоты или света. Химические явления всегда сопровождаются физическими.

Химические уравнения. Химические реакции веществ выражаются посредством химических уравнений. Каждое уравнение химической реакции состоит из двух частей, соединённых знаком равенства (=). Формулы веществ, вступающих в реакцию (реагенты), пишутся слева от знака равенства, а формулы веществ, образующихся в результате протекания реакции (продукты реакции или конечные вещества) – справа. Любое химическое уравнение должно быть правильно составлено в соответствии с законом сохранения массы веществ, т.е. число атомов в составе веществ, вступающих в реакцию, должно быть равно числу атомов в составе образовавшихся веществ, так как в результате реакции число атомов остаётся неизменным.

• **Химическое уравнение** – это условная запись химической реакции с помощью химических и знаков и формул в стехиометрических соотношениях.

В общем виде химическая реакция изображается уравнением: $aA + bB = cC + dD$, где А и В - вещества, вступающие в реакцию, а С и D - вещества, образующиеся в результате протекания реакции, а, b, c, d – стехиометрические коэффициенты. Число атомов в составе веществ, вступающих в реакцию, должно быть равно числу атомов в составе образовавшихся веществ, так как в результате реакции число атомов остаётся неизменным. Например,



Уравнение этой реакции показывает, что с каждым молем сульфата железа (III) взаимодействует шесть молей гидроксида натрия и, что при этом образуются два моля гидроксида железа (III) и три моля сульфата натрия. По химическим формулам и уравнениям производят различные расчёты.

Часто в уравнениях над или под стрелкой записывают условия реакции: сведения о катализаторе, температуре или давлении.

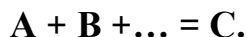
Химические реакции. Химические реакции, или химические явления, – это процессы, в результате которых из одних веществ образуются другие, отличающиеся от исходных по составу или строению.

Наиболее характерными признаками химической реакции являются следующие внешние изменения реакционной среды: 1) выделение газа, 2) образование осадка, 3) изменение окраски, 4) выделение или поглощение теплоты.

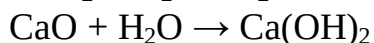
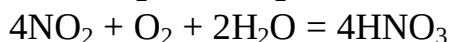
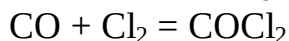
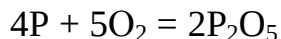
Химические реакции классифицируются различными способами в зависимости от вступающих в реакцию исходных веществ (реагентов), количества образующихся продуктов реакции и выделения или поглощения энергии:

1. По типу взаимодействия:

● **Реакции соединения** – это такие реакции, при которых из двух или более исходных веществ образуется одно новое сложное вещество:

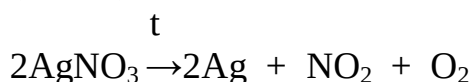
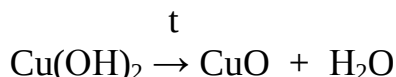
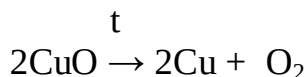


Исходные вещества могут быть как простыми, так и сложными. Примерами реакций такого типа могут служить горение фосфора, образование дихлорооксида углерода (фосгена), получение азотной кислоты из оксида азота (V), взаимодействие оксида кальция с водой (гашение извести):



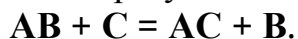
● **Реакции разложения** – это такие реакции, в результате которых из одного исходного вещества образуются два или более продукта: $C = A + B + \dots$

Исходное вещество в реакции такого типа должно быть сложным, а образующиеся вещества могут быть как простыми, так и сложными, например, разложение оксида меди (II), гидроксида меди (II), малахита, нитрата серебра:

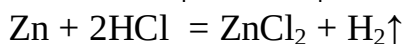
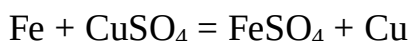


Реакции разложения обычно протекают при нагревании веществ и являются эндотермическими реакциями. Как и реакции соединения реакции разложения могут протекать с изменением и без изменения степеней окисления элементов.

● **Реакции замещения** – это такие реакции, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, при этом образуются новые простые и сложные вещества:

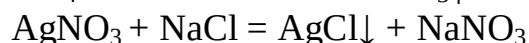
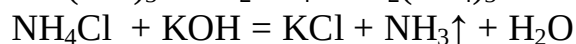
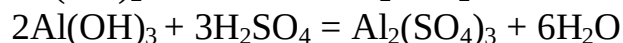


Поскольку в реакциях замещения в качестве одного из реагентов обязательно участвует простое вещество, поэтому все реакции такого типа являются окислительно–восстановительными. Примеры реакций замещения могут иллюстрировать некоторые химические свойства металлов и неметаллов: замещение меди железом в сернокислой меди и водорода цинком в молекуле соляной кислоты:



● **Реакции обмена** – это такие реакции, при которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества: $AB + CD = AD + BC.$

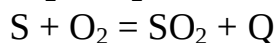
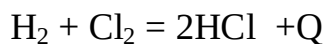
Реакции обмена, протекающие в растворах электролитов, принято называть реакциями ионного обмена. Такие реакции возможны лишь в том случае, если одно из образующихся веществ является слабым электролитом, выделяется из сферы реакции в виде газа или малорастворимого веществ (правило Бертолле):



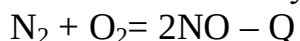
2. По тепловому эффекту:

Количество выделяемой или поглощаемой во время химической реакции энергии называется **тепловым эффектом (Q)**

- **Экзотермические реакции** – это реакции, сопровождающиеся выделением тепла (энергии). В этих реакциях тепловой эффект изображается знаком плюс (+Q):

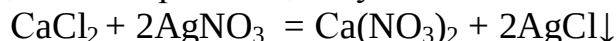


- **Эндотермические реакции** – это реакции, сопровождающиеся поглощением тепла (энергии). В этих реакциях тепловой эффект изображается знаком минус (-Q):

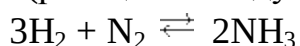


3. По направлению протекания процесса:

- **Необратимые реакции**, которые протекают только в прямом направлении и завершаются полным превращением реагентов в продукты реакции, т.е. это реакции, идущие до конца:



- **Обратимые реакции**, которые протекают одновременно в прямом и обратном направлении, при этом реагенты превращаются в продукты лишь частично (реакции не идут до конца):



4. По изменению степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Различают реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов и с изменением степеней окисления атомов (**окислительно–восстановительные**). Все эти реакции освещены в данном учебнике в последующих главах.

1.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ.

• Закон сохранения массы.

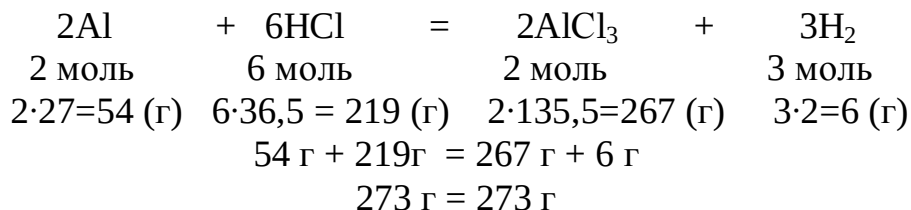
Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

$$\sum m_{\text{исходн. веществ}} = \sum m_{\text{продуктов}}$$

М.В. Ломоносов впервые сформулирован этот закон в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжигания металлов в запаянных сосудах в 1756 г. Несколько позже (1789 г.) был независимо от Ломоносова установлен французским химиком А.Л. Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

С точки зрения атомно–молекулярного учения закон сохранения массы веществ объясняется тем, что при химических реакциях атомы сохраняются: не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка, т.е. химическое превращение. Это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получают молекулы продуктов реакции. А поскольку атомная масса каждого элемента остаётся без изменения, то и общая масса веществ не изменяется.

Проверим выполнение закона сохранения массы для данной реакции:

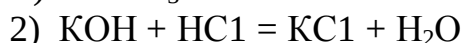
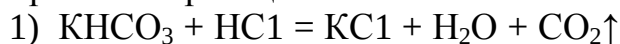


Закон сохранения массы является одним из основных стехиометрических законов химии. **Стехиометрия** – раздел химии, изучающий объёмные и массовые соотношения между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление химических реакций.

Большинство задач в курсе химии связано с расчётами по уравнениям химических реакций, которые основаны на законе сохранения массы веществ.

Задача 4. При обработке смеси гидроксида и гидрокарбоната калия избытком раствора соляной кислоты образовался хлорид калия массой 22,35 г и выделился газ объёмом 4,48 л (н.у.). Рассчитайте состав исходной смеси (в, %).

Решение: Уравнения реакций:



$M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$; $M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}$; $M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$.

По условию задачи объем газа (CO_2) по реакции (1) равен 4,48 л или 0,2 моль. Тогда из уравнения реакции (1) следует, что исходное количество в смеси гидрокарбоната калия составляет 0,2 моль или $0,2 \cdot 100 = 20$ г и образуется такое же количество 0,2 моль KC1 или $0,2 \cdot 74,5 = 14,9$ г.

Зная общую массу KC1 , образующегося в результате реакций (1 и 2) можно определить массу KC1 , образующуюся по реакции (2).

Она составит $22,35 - 14,9 = 7,45$ г или $7,45/74,5 = 0,1$ моль.

На образование 0,1 моль KC1 по реакции (2) потребуется такое же количество KOH , то есть 0,1 моль или $0,1 \cdot 56 = 5,60$ г.

Следовательно, содержание исходных компонентов в смеси составит:

$5,6 \cdot 100/25,6 = 21,9$ % KOH и $20,0 \cdot 100/25,6 = 78,1$ % KHCO_3 .

Ответ: состав исходной смеси: 21,9 % KOH и 78,1 % KHCO_3 .

Если в условии задачи даны массы или объёмы нескольких реагентов, то расчёт массы остальных веществ ведут по тому из веществ, которое находится в недостатке.

Задача 5. Сколько граммов осадка сульфата бария образуется при слиянии растворов, содержащих 20,8 г хлорида бария и 18,0 г сульфата натрия?

Д а н о:

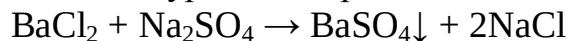
$m(\text{BaCl}_2) = 20,8$ г

$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 18,0$ г

$m(\text{осадка}) = ?$

Решение.

1. Напишем уравнение реакции



Расчет количества продукта реакции ведут по исходному веществу, взятому в недостатке

2. Предварительно определяем, какое из двух исходных веществ находится в избытке, а какое - в недостатке. Обозначим количество граммов Na_2SO_4 — через x , тогда:

208 г (1моль) BaCl_2 реагирует с 132 г (1 моль) Na_2SO_4 ;

20,8 г — с x г

$x = (20,8 \cdot 132) / 208 = 13,2$ (г) Na_2SO_4

Таким образом, на реакцию с 20,8 г BaCl_2 затратится 13,2 г Na_2SO_4 , а дано 18,0 г. Отсюда, сульфат натрия взят в реакцию в избытке и дальнейшие вычисления следует вести по BaCl_2 , взятому в недостатке.

3. Определяем количество граммов выпавшего осадка BaSO_4 .

208 г (1 моль) BaCl_2 образует 233 г (1 моль) BaSO_4 ;

20,8 г _____ у г

$y = (233 \cdot 20,8) / 208 = 23,3$ (г)

Ответ: $m(\text{осадка}) = 23,3$ г

Достаточно часто при протекании химических реакций происходят «потери» веществ или имеет место неполное превращение исходных веществ в продукты реакции, в результате чего практически образующаяся масса (объём) того или иного продукта реакции оказывается меньше, чем теоретически рассчитанная по уравнению реакции. В этом случае говорят о практическом выходе, или просто выходе продукта реакции, который обозначается греческой буквой η .

● **Выходом реакции** называют отношение практической массы продукта ($m_{\text{практ.}}$) к теоретически возможной ($m_{\text{теор.}}$), выраженное в долях единицы или в процентах.

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \eta = \frac{V_{\text{практ.}}}{V_{\text{теор.}}} \cdot 100\%,$$

где: $m_{\text{практ.}}$ – практически образующаяся масса продукта,

$m_{\text{теор.}}$ – теоретически рассчитанная масса продукта,

$V_{\text{практ.}}$ и $V_{\text{теор.}}$ – соответствующие объёмы продукта реакции.

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, то реакция протекает количественно, т.е. согласно стехиометрическим расчётам и выход реакции принимают за 100%.

Задача 6. Сколько граммов меди образуется при восстановлении 8 г оксида меди (II) водородом, если выход реакции составляет 82% от теоретического?

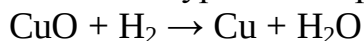
Д а н о:
 $m(\text{CuO}) = 8,0 \text{ г}$

$\eta = 82\%$

$m(\text{Cu}) = ?$

Решение.

1. Напишем уравнение реакции



2. Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции:

по условию 80 г _____ 64 г

по реакции 8 г _____ x x = 6,4 г

3. Определим, сколько граммов меди образуется при 82%-ном выходе продукта

$$m_{\text{практ.}} = \frac{m_{\text{теор.}} \cdot \eta}{100} = \frac{6,4 \cdot 82}{100} = 5,25(\text{г})$$

Ответ: $m(\text{Cu}) = 5,25 \text{ г}$

Для проведения химических реакции во многих случаях берутся не чистые вещества, а вещества, содержащие те или иные примеси. Массовая доля чистого вещества (или массовая доля примесей) указывается в условии задачи или определяется по имеющимся в условии данным.

Задача 7. Какой объём углекислого газа CO_2 (н.у.) может быть получен при разложении 10 г мела, содержащего 9,7% карбоната кальция? Уравнение реакции
 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

Д а н о:

$m(\text{мела}) = 10 \text{ г}$

$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$

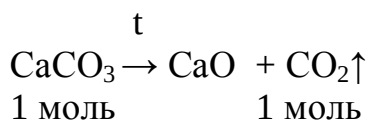
$V(\text{CO}_2) = ?$

Решение.

1. Рассчитаем массу CaCO_3 в 10 г мела, содержащего примеси:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{мела})} \cdot 100\%$$

2. По уравнению реакции рассчитаем объём образующегося углекислого газа



$V_m(\text{CO}_2) = 22,4 \text{ л/моль}$

Из 100 г CaCO_3 образуется 22,4 л CO_2

Из 9,7 г _____ х л CO_2

$$x = \frac{9,7 \cdot 22,4}{100} = 2,17 \text{ л}$$

Ответ: $V(\text{CO}_2) = 2,17 \text{ л}$

• **Закон постоянства состава** (фр. учёный Ж.Л.Пруст, 1808).

Любое чистое вещество независимо от места нахождения и способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Так, например, оксид меди (II) можно получить:



Независимо от того, каким способом оксид меди был получен, его состав один и тот же. Оксид меди состоит из меди и кислорода (качественный состав), причём массовая доля кальция всегда составляет 80% и кислорода 20% (количественный состав).

Однако уже в начале XIX в. К.Л.Бертолле показал, что элементы могут соединяться друг с другом в разных соотношениях в зависимости от массы реагирующих веществ. Стало очевидным, что закон постоянства состава справедлив только для молекулярных соединений, соединений с ковалентной

связью, жидких и газообразных веществ. *Вещества постоянного состава называют дальтонидами* в честь английского физика и химика Дж. Дальтона. Это вещества молекулярного строения (обычно газообразные вещества), а *вещества переменного состава называют – бертоллидами* в честь французского химика К.Л. Бертолле. К ним относится большинство твёрдых веществ, имеющих кристаллическое строение («сухой лёд», йод).

Состав дальтонилов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например, H_2O , CO_2 , H_2S . Состав бертоллилов изменяется. Например, состав оксида урана (IV) обычно выражается формулой UO_3 . На самом деле он имеет состав от $\text{UO}_{2,5}$ до UO_3 . Бертоллиды встречаются среди оксидов, гидрилов, сульфидов, нитрилов, карбидов (соединения металлов с углеродом), силицилов (соединения металлов с кремнием) и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру.

Современная формулировка закона постоянства состава:

Состав соединений молекулярной структуры является постоянным независимо от способа получения; состав же соединений с немолекулярной структурой (атомной, ионной или металлической решётками) не является постоянным и зависит от способа получения.

● Закон объёмных отношений газов (Ж.Л. Гей-Люссак, 1808 г.)

При постоянном давлении и температуре объёмы реагирующих между собой газов, а также объёмы газообразных продуктов реакции, относятся между собой, как их стехиометрические коэффициенты.

Этот закон используют для количественных расчётов газообразных участников реакции.

Пусть некоторая химическая реакция описывается уравнением: $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$. В том случае, если веществ А и В представляют собой газы, математическое выражение этого закона имеет вид:

$$V_{\text{A}} : V_{\text{B}} : V_{\text{C}} : V_{\text{D}} = a : b : c : d$$

Например, в реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ отношение объёмов равно

$$V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) = 2:1:2$$

● Закон кратных отношений (англ. учёный Дж. Дальтон, 1803 г.)

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Дальтон придерживался атомной теории строения вещества.

Действие этого закона можно проиллюстрировать на примере оксидов азота (табл. 2)

Таблица 2

Отношения масс кислорода в оксидах азота

Название и формула оксида азота	Масса кислорода, приходящаяся на 1 г азота	Отношение масс кислорода, приходящихся на 1 г азота
Оксид азота (I), N_2O	$(1 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 1,5714$	1:1
Оксид азота (II), NO	$(1 \cdot 16):(1 \cdot 14) = 1,1428$	2:1
Азотистый ангидрид, N_2O_3	$(3 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 1,7143$	3:1
Диоксид азота, NO_2	$(2 \cdot 16):(1 \cdot 14) = 2,2857$	4:1
Азотный ангидрид, N_2O_5	$(5 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 2,8571$	5:1

Элементы, входящие в состав химических соединений, находятся между собой в определённых и постоянных отношениях их масс. Эти отношения соответствуют их эквивалентам.

- **Эквивалент – значит равноценный**
- **Эквивалентом элемента** называется такое его количество, которое может при химических реакциях присоединять или замещать одну часть массы атома водорода или восемь частей массы атома кислорода
- **Эквивалентная масса** – это масса одного эквивалента элемента. Эквивалент водорода равен 1, эквивалент кислорода равен 8.

Пример 8. Определить эквивалент и эквивалентные массы элементов брома Br, кислорода O и фосфора P в соединениях HBr, H_2O и PH_3

Решение: В указанных соединениях с 1 молем атома водорода соединяется 1 моль атомов брома, 1/2 моля атомов кислорода и 1/3 моля атомов азота. Следовательно, согласно определению, эквиваленты брома, кислорода и азота равны соответственно 1 молю, 1/2 и 1/3 моля. Исходя из мольных масс атомов этих элементов, находим, что эквивалентная масса брома равна 79,9 г/моль, кислорода – $16 \cdot 1/2 = 8$ г/моль, фосфора – $31 \cdot 1/3 = 10,33$ г/моль.

Химический эквивалент не является постоянной величиной, а зависит от валентности элемента в том или ином соединении.

Многие элементы, связываясь между собой в различных соотношениях, образуют ряд соединений. Значит, в зависимости от количества элемента в соединении его эквивалент и эквивалентная масса могут принимать различные значения. Например, в соединениях SO_2 , SO_3 и H_2S сера соответственно четырёх-, шести- и двухвалентна и её эквивалентная масса будет равна соответственно $64/4 = 16$ г/моль, $80/6 = 13,3$ г/моль, $34/2 = 17$ г/моль. Отсюда вытекает, что вещества реагируют между собой согласно их эквивалентам.

- **Закон эквивалентов.** (И.В.Рихтер, 1792 г., У. Волластон, 1807 г.).

Массы (объёмы) веществ, вступающих в химическую реакцию, прямо пропорциональны их эквивалентным массам (объёмам).

Математически закон эквивалентов может быть выражен следующей формулой:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$$

где: m_1 - масса первого элемента,
 $\mathcal{E}_1$ - эквивалент первого элемента,
 m_2 - масса второго элемента,
 $\mathcal{E}_2$ - эквивалент второго элемента.

Иными словами, с одним эквивалентом одного вещества взаимодействует один эквивалент другого. Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то для расчёта эквивалента в выражение закона эквивалентов вместо единицы массы можно подставить единицы объёма. Поэтому

$$\frac{m_{me}}{\mathcal{E}_{me}} = \frac{V}{V_{\mathcal{E}}}$$

где $V_{\mathcal{E}}$ – эквивалентный объём газа, л

- **Эквивалентный объём** – это объём, занимаемый одним эквивалентом вещества в газообразном состоянии (эквивалентный объём водорода - 11,2 л/моль, кислорода – 5,6 л/моль).

Следует различать эквиваленты простого и сложного веществ.

- **Эквивалент элемента** равен отношению атомной массы элемента к его валентности

$$\mathcal{E} = \frac{A}{B}$$

Например,

$$\mathcal{E}_{Mg} = \frac{24}{2} = 12 \quad \mathcal{E}_{Al} = \frac{27}{3} = 9$$

Если элемент обладает переменной валентностью, то меняется и его эквивалент. Например, железо может иметь валентность II и III, при этом в первом случае его эквивалент будет равен 28, а во втором – 18,67.

- **Эквивалент кислоты** равен отношению молярной массы кислоты к её основности, т.е. к числу атомов водорода в кислоте.

$$\mathcal{E}_{\text{кислот}} = \frac{M_r}{n(H)}$$

Например, $\mathcal{E}HCl = (1 + 36,5)/1 = 36,5$

$\mathcal{E}H_2SO_4 = (2 + 32 + 64)/2 = 98/2 = 49$

● **Эквивалент основания** равен отношению молярной массы основания к его кислотности, т.е. к числу гидроксогрупп в молекуле основания.

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_r}{n(OH)}$$

Например, $\mathcal{E}NaOH = (23 + 16 + 1)/1 = 40$

$\mathcal{E}Ca(OH)_2 = (40 + 34)/2 = 37$

● **Эквивалент соли** равен отношению молярной массы соли к произведению числа атомов металла в молекуле соли на валентность этого металла.

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_r}{B_{\text{ме}} \cdot n_{\text{ме}}}$$

По этой же формуле определяется **эквивалент оксида металла**.

Например,

$\mathcal{E}Al_2(SO_4)_3 = 342/6 = 57$

$\mathcal{E}KCl = (39 + 35,5)/1 = 74,5$

$\mathcal{E}CaO = (40 + 16)/2 = 28$

Задача 9. Окислением 1,4 г кадмия Cd получили 1,6 г его оксида CdO. Вычислить эквивалент кадмия -?

Д а н о:

$m(Cd) = 1,4 \text{ г}$

$M(CdO) = 1,6 \text{ г}$

$\mathcal{E}(Cd) = ?$

Решение.

По закону эквивалентов

$$\frac{m_{Cd}}{m_o} = \frac{\mathcal{E}_{Cd}}{\mathcal{E}_o}, \quad m_o = 1,6 - 1,4 = 0,2$$

$$\mathcal{E}_o = \frac{A}{E} = \frac{16}{2} = 8$$

$$\text{отсюда, } \mathcal{E}_{Cd} = \frac{1,4 \cdot 8}{0,2} = 56$$

Ответ: $\mathcal{E}(Cd) = 56$

Задача 10. Вычислить атомную массу двухвалентного металла, если известно, что при взаимодействии этого металла массой 8 г с кислотой выделился водород (при н.у.) объёмом 4,48 л

Д а н о:	<i>Решение.</i>
$m(\text{металла}) = 8,0 \text{ г}$	Эквивалент металла определим по формуле
$V(\text{H}_2) = 4,48 \text{ л}$	$\frac{m_{\text{ме}}}{\mathcal{E}_{\text{ме}}} = \frac{V}{V_{\mathcal{E}}}$
$B(\text{металла}) = 2$	где $V_{\mathcal{E}}$ – эквивалентный объём водорода.
$A(\text{металла}) = ?$	$\mathcal{E}_{\text{ме}} = \frac{8 \cdot 11,2}{4,48} = 20 \quad A = \mathcal{E} \cdot B = 20 \cdot 2 = 40$
	<u>Ответ:</u> кальций

Задача 11. В какой массе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится столько же эквивалентов, сколько в $\text{Al}(\text{OH})_3$ массой 312 г?

Решение:

$M_3(\text{Al}(\text{OH})_3)$ составляет $1/3$ его молярной массы, то есть $78/3 = 26 \text{ г/моль}$.

Следовательно, в 312 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержится $312/26 = 12$ эквивалентов.

$M_3(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ составляет $1/2$ его молярной массы, то есть 37 г/моль.

Отсюда, 12 эквивалентов составляют $37 \cdot 12 = 444 \text{ г}$.

Ответ: 444 г

1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ МАСС ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Приблизительные величины атомных масс можно определить, исходя из правила Дюлонга – Пти:

• Произведение удельной теплоёмкости (C) твёрдого простого вещества и атомной массы (A) образующего его химического элемента есть величина постоянная и при средних температурах приблизительно равна 6,3 ($A \cdot C = 6,3$)

Задача 12. Удельная теплоёмкость металла равна 0,9408.

Определить приблизительную атомную массу металла.

Д а н о:	<i>Решение.</i>
$C(\text{металла}) = 0,9408$	По правилу Дюлонга – Пти
$A(\text{металла}) = ?$	$A = \frac{6,3}{0,9408} = 6,8$
	<u>Ответ:</u> Очевидно, этот металл – литий, точная атомная масса 6,94.

1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗОВ И ПАРОВ.

• По относительной плотности

Отношение массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объёме, при той же температуре и том же давлении называется *относительной плотностью* первого газа по которому, обозначают буквой D .

Для расчёта проще использовать молярные массы газов:

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

где D – относительная плотность;

M_1 – молярная масса данного газа;

M_2 – молярная масса газа, по которому измеряется плотность.

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз 1 моль одного газа тяжелее (или легче) 1 моля другого газа.

Обычно плотность определяют по отношению к самому лёгкому газу – водороду или воздуху. Обозначают $D_{\text{возд.}}$ и D_{H_2} . Молярная масса водорода равна 2 г/моль, средняя молярная масса воздуха 29 г/моль. Тогда: $M = 2D_{H_2}$; $M = 29D_{\text{возд.}}$.

Задача 13.

Плотность некоторого газообразного вещества по водороду равна 17. Чему равна его плотность по воздуху? Молярная масса воздуха равна 29.

Д а н о:

$$D_{H_2} = 17$$

$$M = 29$$

$$D_{\text{возд.}} = ?$$

Решение.

$$D_{H_2} = \frac{M_{\text{г-ва}}}{M(H_2)} = \frac{M_{\text{г-ва}}}{2}$$

$$M_{\text{г-ва}} = 2D(H_2) = 2 \cdot 17 = 34$$

$$D_{\text{возд.}} = \frac{M_{\text{г-ва}}}{M_{\text{возд.}}} = \frac{34}{29} = 1,17$$

ОТВЕТ: $D_{\text{возд.}} = 1,17$

Плотность любого вещества ρ – это отношение массы этого вещества m к его объёму V :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Если взять 1 моль любого газа, то его масса равна молярной массе M , а объём равен молярному объёму V_m . Поэтому плотность газа равна:

$$\rho(\text{газа}) = \frac{M(\text{газа})}{V_m}$$

Если имеем дело с двумя газами, то отношение плотностей газов называется относительной плотностью одного газа по отношению к другому

При расчётах, связанных со смесями двух или нескольких газов, часто используют понятия **объёмная доля газа в смеси**, которая обозначается буквой φ (фи), может быть выражена также в процентах

$$\varphi_{\text{газа}} = \frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})}$$

• **Средняя молекулярная масса смеси газов** равна общей массе смеси, деленной на общее число молей:

$$M_{\text{ср.}} = (m_1 + m_2 + \dots) / (v_1 + v_2 + \dots) = (M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2 + \dots) / (V_1 + V_2 + \dots)$$

Так как в смеси газы находятся в одинаковых условиях.

Задача 14. Определить плотность по воздуху смеси азота, аргона и углекислого газа, если массовые доли компонентов составляют 15; 50 и 35% соответственно

Д а н о:	Решение.
$\omega(\text{N}_2) = 15\%$	$D \text{ смеси по воздуху} = M(\text{смеси}) / M(\text{возд.}) =$
$\omega(\text{Ar}) = 50\%$	$= M(\text{смеси}) / 29$
$\omega(\text{CO}_2) = 35\%$	$M(\text{смеси}) = (15 \cdot 28 + 50 \cdot 40 + 35 \cdot 44) / 100 =$
	$= (420 + 2000 + 1540) / 100 = 39,$
$D \text{ смеси по воздуху} = ?$	$D(\text{смеси по воздуху}) = M_{\text{смеси}} / 29$
	$D(\text{смеси по воздуху}) = 39,6 / 29 = 1,37$
	<u>Ответ:</u> $D(\text{смеси по воздуху})$ равна 1,37

Задача 15. Имеется газовая смесь, в которой массовые доли (%) газов равны: водорода – 35, азота – 65. Определить объёмные доли газов в смеси

Д а н о:

$$\omega(\text{H}_2) = 35\%$$

$$\omega(\text{N}_2) = 65\%$$

$$\varphi(\text{H}_2) = ?$$

$$\varphi(\text{N}_2) = ?$$

Решение.

Для расчётов выбираем массу газовой смеси, равную 100 г, т.е. $m = 100$ г. Тогда массы и количества веществ молекулярного водорода и азота будут равны:

$$m(\text{H}_2) = 0,35 \cdot 100 = 35 \text{ (г)}$$

$$m(\text{N}_2) = 0,65 \cdot 100 = 65 \text{ (г)}$$

$$\nu(\text{H}_2) = 35/2 = 17,5 \text{ (моль)}$$

$$\nu(\text{N}_2) = 65/28 = 2,32 \text{ (моль)}$$

Пусть молярный объём газов при тех условиях, в которых находится смесь, равен V_m . Тогда объёмы газов составят:

$$V(\text{H}_2) = V_m \cdot \nu(\text{H}_2) = 17,5 \cdot V_m$$

$$V(\text{N}_2) = V_m \cdot \nu(\text{N}_2) = 2,32 \cdot V_m$$

Если газы не вступали в химическое взаимодействие, то объём газовой смеси будет равен сумме объёмов газов, т.е.

$$V = V(\text{H}_2) + V(\text{N}_2)$$

$$V = 17,5 \cdot V_m + 2,32 \cdot V_m = 19,82V_m \text{ (л)}$$

Определяем объёмные доли газов:

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V} = 0,883, \text{ или } 88,3\%$$

$$\varphi(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V} = 0,117, \text{ или } 11,7\%$$

Вычисления плотности и состава газовой смеси наиболее просто производятся **по правилу смешения**:

- В двухкомпонентной газовой смеси объёмы газов, составляющих смесь, обратно пропорциональны разностям плотностей всей смеси и отдельных её компонентов

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{D_2 - D}{D - D_1}$$

Задача 16. Газовая смесь состоит из 40 объёмных процентов азота и 60 объёмных процентов кислорода. Вычислить плотность смеси по водороду.

Д а н о:

O₂ 60%

N₂ 40%

D смеси по водороду = ?

Решение.

Обозначим искомую плотность смеси по водороду через D. Плотность азота по водороду 14. Плотность кислорода по водороду 16. Используя правило смешения, составляем пропорцию:

$$\frac{V(N_2)}{V(O_2)} = \frac{16 - D}{D - 14} = \frac{40}{60}$$

Решая пропорцию, находим:

$$960 - 60D = 40D - 560$$

$$100 D = 1520; \quad D = 15,2$$

• По уравнению Клайперона - Менделеева

$$P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad \nu = \frac{m}{M}, \text{ отсюда, } P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

где ν - количество вещества, моль

m - масса газа, г

M - молярная масса газа, г/моль

T - абсолютная температура, К

R - универсальная газовая постоянная.

Численное значение R зависит от того, в каких единицах выражаются давление и объём газа. Если выразить объём (V) в литрах, а давление (P) в атмосферах, то R будет равно 0,082 (л·атм/град):

$$R = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082$$

Выразив объём в миллилитрах, а давление в миллиметрах ртутного столба, получим для R значение 62400 (мм·мл/град)

$$R = \frac{760 \cdot 22400}{273} = 62400$$

Выразив объём в м³, а давление в Па, получим для R значение 8,31 Дж/(моль·К)

$$R = \frac{101,3 \cdot 1000 \cdot 1}{1 \cdot 273} = 8,31$$

Задача 17. Вычислить молярную массу бензола, зная, что 600 мл его паров при температуре 87°C и давлении 624 мм рт. ст. весят 1,3 г.

Д а н о:

$V = 600$ мл

$t = 87^{\circ}\text{C}$ ($87+273=360\text{K}$)

$P = 624$ мм рт.ст.

$m = 1,3$ г

M (бензола) =?

Решение.

Из уравнения состояния газа определяем M :

$$M = \frac{1,3 \cdot 62400 \cdot 360}{624 \cdot 600} = 78$$

Для проверки можно вычислить молярную массу бензола по его формуле C_6H_6 .

$M = 12 \cdot 6 + 6 = 78$ г/моль.

Ответ: M (бензола) равна 78 г/моль

- По закону Авогадро (А.Авогадро,1811г., С.Канниццаро,1858 г.)

При одинаковых условиях в равных объёмах любых газов содержится равное число частиц $6,02 \cdot 10^{23}$ (атомов, молекул, ионов)

Следствия:

1. При одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объёмы.

В частности, при нормальных условиях (н.у.): при температуре по шкале Кельвина - это абсолютная температура $T = 273\text{K}$ (по Цельсию $t = 0^{\circ}\text{C}$) и давлении $P = 101,325$ кПа (1 атм., или 760 мм рт. ст.) – любой газ, количество которого равно 1 моль, занимает объём 22,4 л. Этот объём называется молярным объёмом газа при н.у.

2. Два различных газа одинаковых объёмов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т.е. плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{Mr_1}{Mr_2} = D_i$$

где:

ρ - плотность газа (г/л или г/мл),

Mr – относительная молекулярная масса,

D_i - относительная плотность одного газа по отношению к другому,

i - индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение.

- Молярный объём газа (V_m) – это отношение объёма вещества (V) к количеству (ν) этого вещества:

$$V_m = \frac{V}{\nu}$$

$$\nu = \frac{V}{V_m}$$

$$V = V_m \cdot \nu = V_m \cdot \frac{m}{M}$$

V_m – молярный объём газа, равный 22,4 л/моль или 22,4 м³/кмоль

Молекулы простых веществ в газообразном состоянии двухатомны (O₂, H₂, Cl₂, N₂).

Многие химические реакции, в том числе и газовые, проводятся при постоянных температуре и давлении. При этих условиях из уравнения Клайперона-Менделеева следует, что

$$V = \frac{\nu \cdot R \cdot T}{p} = \nu \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p} \right)$$

Выражение в скобках является постоянным при $p = \text{const.}$ и $T = \text{const.}$ Это означает, что

$$\frac{V_1}{\nu_1} = \frac{V_2}{\nu_2} \quad \text{или} \quad V \approx \nu$$

Следовательно, объём газа прямо пропорционален числу молей (и числу молекул), причём коэффициент пропорциональности одинаков для всех газов и зависит только от давления и температуры.

Задача 18. Сколько молекул содержится в 6,4 г серы?

Д а н о: $m(S) = 6,4 \text{ г}$	<i>Решение.</i> Молекулярная масса серы равна 32 г /моль
Найти: $N(S) = ?$	1. Определяем количество г/моль вещества в 6,4 г серы: $\nu(S) = m(S) / M(S) = 6,4 / 32 = 0,2 \text{ (моль)}$
	2. Определим число структурных единиц (молекул), используя постоянную Авогадро N_A $N(S) = \nu_{(s)} \cdot N_A = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23}$
	<u>Ответ:</u> $1,2 \cdot 10^{23}$ молекул

Задача 19. Сколько молекул составляют и сколько молекул содержат 22 г углекислого газа?

Решение: Число молей углекислого газа легко рассчитать по формуле

$$\nu = \frac{m}{M}$$

где m - масса вещества в граммах,

M – молекулярная масса в г/моль.

Отсюда $\nu = 22/44 = 0,5$ (моль). Число молекул CO_2 получим умножением числа молей CO_2 на постоянную Авогадро:

$$N(\text{CO}_2) = \nu \cdot N_A = 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,01 \cdot 10^{23}$$

Ответ: 0,5 моль; $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул

Задача 20. Какой объем при н.у. занимают 2 моль любого газа?

Д а н о:
 $\nu = 2$ моль

Решение.

$$V = V_m \cdot \nu = 22,4 \text{ л / моль} \cdot 2 \text{ моль} = 44,8 \text{ л}$$

Найти: $V = ?$

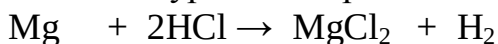
Ответ: 44,8 л

Задача 21. Какой объем водорода при н.у. выделится при растворении 4,8 г магния в избытке соляной кислоты?

Д а н о:
 $m(\text{Mg}) = 4,8 \text{ г}$
 HCl

Решение.

Напишем уравнение реакции:



1 моль		1 моль
24 г	_____	22,4 л
4,8 г	_____	x л

Отсюда, $x = \frac{4,8 \cdot 22,4}{24} = 4,48$

Ответ: 4,48 л

Задача 22. Масса 200 мл ацетилена при нормальных условиях равна 0,232 г. Определить молярную массу ацетилена.

Д а н о:

$V = 200$ мл

$m(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,232$ г

$M(\text{C}_2\text{H}_2) = ?$

Решение.

1 способ – по закону Авогадро:

200 мл _____ 0,232 г

22400 мл _____ х

$$x = 22400 \cdot \frac{0,232}{200} = 26$$

2 способ – по уравнению Клайперона – Менделеева:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,232 \cdot 8,31 \cdot 273}{0,2 \cdot 101,3} = 26$$

Проверка: $M_r(\text{C}_2\text{H}_2) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 26$

Ответ: $M = 26$ г/моль

На основании закона Авогадро определяют молярные массы газообразных веществ. Чем больше масса молекул газа, тем больше масса одного и того же объёма газа.

Отношение масс равных объёмов газов равно отношению их молярных масс:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

где m_1 – масса определённого объёма первого газа;

m_2 – масса такого же объёма второго газа;

M_1 и M_2 – молярные массы первого и второго газов.

1.6. ОСНОВНЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ.

Состояние идеального газа заданной массы характеризуется тремя параметрами: температурой, давлением и объёмом. Объём, занимаемый газом при нормальных условиях, принято обозначать через V_0 , а давление – через P_0 , температуру – через T_0 . Между этими величинами было экспериментально установлены следующие соотношения:

- **Закон Бойля - Мариотта.**

При постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объёму газа:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad P \cdot V = const$$

- **Закон Гей - Люссака.**

При постоянном давлении объём газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре (T):

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \frac{V}{T} = const$$

- **Закон Шарля.**

При постоянном объёме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \frac{P}{T} = const.$$

- **Объединённый закон Бойля-Мариотта и Гей-Люссака** – выражает зависимость между объёмом газа, давлением и температурой:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} \quad \frac{P \cdot V}{T} = const.$$

Здесь P , V , T - давление, объём газа и температура при данных условиях.

Задача 23. Какой объём займет при температуре 17°C и давлении 250 кПа оксид углерода (II) массой 84 г?

Д а н о:
 $t = 17^{\circ}\text{C}$
 $P = 250 \text{ кПа}$
 $m = 84 \text{ г}$

$V = ?$

Решение.

Количество молей CO равно:

$$\nu(\text{CO}) = m(\text{CO}) / M(\text{CO}) = 84 / 28 = 3 \text{ моль}$$

Объём CO при н.у. составляет

$$3 \cdot 22,4 \text{ л} = 67,2 \text{ л}$$

Из объединённого газового закона:

$$(P \cdot V) / T = (P_0 \cdot V_0) / T_2 \text{ следует:}$$

$$V(\text{co}) = (P_0 \cdot T \cdot V_0) / (P \cdot T_0) =$$

$$(101,3 \cdot (273 + 17) \cdot 67,2) / (250 \cdot 273) = 28,93$$

Ответ: 28,93 л

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Сколько молей составляют: а) 4,9 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$, б) 128 г SO_2 в) 0,9 л H_2O , 1 кг CaCO_3 , 62 кг ортофосфата кальция?
2. Сколько весит одна молекула оксида серы (IV) и какой она занимает объём при нормальных условиях?
3. Определите атомную массу трёхвалентного элемента, если он образует оксид, содержащий 31,58 % кислорода. Ответ: 52
4. При 17°C некоторое количество газа занимает объём 580 мл. Какой объём займёт это же количество газа при 100°C , если давление его останется неизменным? Ответ: 746 мл
5. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2% (масс.) As, а другой – 75,7% (масс.) As. Определите эквивалент и валентность мышьяка в обоих случаях. Ответ: 15 г/моль, 25 г/моль, валентность – V и III соответственно.
6. Сколько молекул содержится в 1 литре любого газа при н.у.? Ответ: $2,69 \cdot 10^{22}$
7. В состав вещества входит: 43,2% Na, 11,3% C и 45,5% O. Найти формулу данного вещества. Ответ: Na_2CO_3
8. Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (н.у.). Ответ: 137,4; Ba.
9. Найдите молярную массу вещества, зная, что 380 мл его паров при температуре 97°C и давлении 740 мм рт. ст. весят 1,9 г. Ответ: 156
10. Вычислите объём, занимаемый при н.у.: а) 11 г CO_2 , б) 8 г O_2
11. Определите абсолютную массу атома железа в граммах. Ответ: $9,3 \cdot 10^{-23}$ г
12. Определите эквивалент хлорида меди (II), сульфида железа (III), гидроксида бария?
13. Какой из элементов - свинец или олово лучше проводит тепло? Ответ: подтвердите правилом.
14. При сгорании трёхвалентного металла массой 11,2 г образовался оксид массой 16 г. Какой металл был взят? Ответ: Mn
15. Газовая смесь объёмом 1 м³ содержит 25% (масс.) водорода, 25% (масс.) кислорода и 50% (масс.) оксида углерода (IV). Определите массу этой газовой смеси.
16. Плотность газа по воздуху 1,6. Вычислите массу 1 л газа при н.у. Ответ: 2,07 г.
17. Смесь состоит из трёх газов: оксида углерода (IV), азота и аргона. Объёмные доли газов равны соответственно 20, 50 и 30%. Определите массовые доли газов в смеси. Ответ: 25,3% CO_2 ; 40,2% N_2 ; 34,5% Ar.
18. Какой объём аммиака, измеренный при нормальных условиях, должен прореагировать с избытком хлороводорода для получения хлорида аммония массой 10,7г? Ответ: 4,48 л.

ТЕСТЫ К 1 ГЛАВЕ

- Сложные вещества находятся в ряду:
А) ромбическая сера – поваренная соль – сернистый газ
В) фосфор – озон – сернокислая медь
С) хлороводород – кислород – медная проволока
D) гидроксид калия – мел – углекислый газ
- Определите количество карбоната кальция в образце массой 25 г
А) 1,0
В) 0,25
С) 0,1
D) 0,5
- Укажите ряд элементов, имеющих аллотропные формы
А) кислород, водород, хлор
С) хлор, азот, фосфор
В) кислород, фосфор, сера
D) фтор, калий, фосфор
- Найдите формулы оксидов азота и углерода, имеющих одинаковые относительные молекулярные массы.
1) NO 2) CO 3) N₂O 4) CO₂ 5) NO₂
А) 2,3
В) 4,5
С) 1,2
D) 3,4
- Найдите среднюю молекулярную массу смеси $2\text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + 3\text{N}_2$
А) 15,2
В) 19,2
С) 15,5
D) 23,4
- Какой объём при нормальных условиях занимают 4,4 г углекислого газа?
А) 28 л
В) 11,2 л
С) 2,24 л
D) 22,4 л
- При взаимодействии 6,85 г двухвалентного металла с водой выделяется 1,12 л водорода (н.у.). Определить металл.
А) Ca
В) Ba
С) Mg
D) Sr
- Чему равен эквивалент гидроксида магния?
А) 29
В) 2,9
С) 58
D) 5,8

9. Плотность паров серы по воздуху составляет 2,21.
Молекула серы при этих условиях имеет следующую молекулярную формулу:
A) S
B) S₂
C) S₆
D) S₈
10. Газ объёмом 0,448 л (н.у.) весит 0,88 г. Определите газ.
A) кислород
B) азот
C) оксид углерода (IV)
D) водород
11. При окислении 18 г трёхвалентного металла образовалось 34 г его оксида. Определите металл.
A) хром
B) ванадий
C) железо
D) алюминий
12. Какова массовая доля (%) фосфора в фосфористой кислоте?
A) 47,4
B) 37,8
C) 15,8
D) 31,6
13. Укажите оксид, в котором массовая доля азота равна 30%
A) оксид азота (III)
B) оксид азота (IV)
C) оксид азота (I)
D) оксид азота (V)
14. Укажите формулу оксида марганца, где массовая доля марганца равна 69,6%
A) MnO₂
B) Mn₂O₃
C) Mn₂O₇
D) MnO
15. Определите объем, который займет азот массой 5,25 г при 26°C и давлении 98,9 кПа (742 мм рт.ст.).
A) 4,71 л
B) 11,2 л
C) 22,4 л
D) 7,41 л

Глава 2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Сложные неорганические вещества по составу и по химическим свойствам подразделяются на оксиды, кислоты, основания, соли.

2.1. ОКСИДЫ

● **Оксиды** – сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления (-2). Общая формула оксидов: $\text{Э}_m\text{O}_n$, где: m – число атомов элемента, n – число атомов кислорода. В оксидах атомы кислорода связаны не друг с другом, а с другим элементом. Оксиды образуют почти все химические элементы. До настоящего времени ещё не получены оксиды трёх элементов – благородных газов гелия He, неона Ne и аргона Ar. По своим химическим свойствам оксиды делятся на две группы:

а) *солеобразующие оксиды* и б) *несолеобразующие оксиды*.

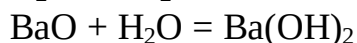
● **Несолеобразующие оксиды** – это оксиды, которые не образуют солей при взаимодействии с кислотами и основаниями. Их немного. Запомните четыре **несолеобразующих оксида**: оксид азота (I) N_2O , оксид азота (II) NO , оксид углерода (II) CO , оксид кремния (II) SiO . Иногда их называют безразличными или индифферентными.

● **Солеобразующие оксиды** – это оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами и основаниями. Они, в свою очередь, подразделяются на основные, амфотерные и кислотные.

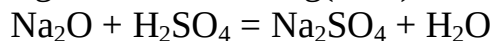
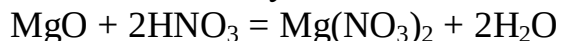
● **Основные оксиды** – это оксиды металлов, в которых последние проявляют валентность I и II.

Их гидраты являются основаниями. Это твёрдые вещества. Например, K_2O , Na_2O , CaO , FeO , MnO , CuO .

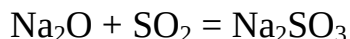
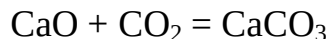
Оксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra), взаимодействуя с водой, образуют щёлочи. Это растворимые в воде основания. Например:



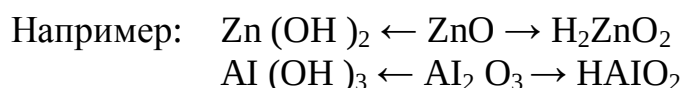
Остальные оксиды с водой практически не взаимодействуют. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:



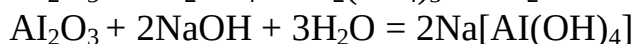
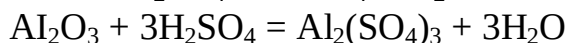
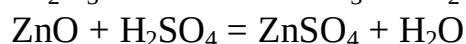
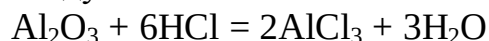
Взаимодействие основных оксидов с кислотными также приводит к образованию соли:



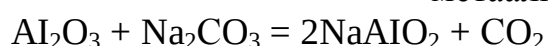
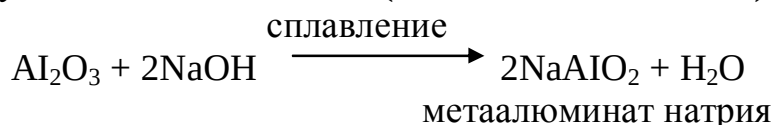
● **Амфотерные оксиды** – образуют металлы с валентностью III и IV. Например: Al_2O_3 , MnO_2 , PbO_2 , а также в виде исключения металлы с валентностью II (ZnO , PbO , SnO , BeO , CdO), которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, т.е. обладают двойственным характером (от греч. амфотеро – и тот, и другой).



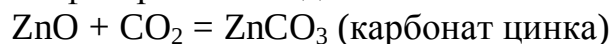
Амфотерные оксиды, реагируя и с кислотами, и со щелочами, образуют соль и воду.



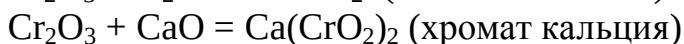
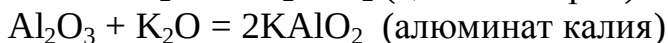
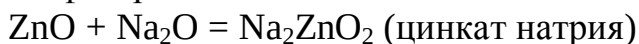
При сплавлении Al_2O_3 со щелочами, карбонатами щелочных металлов образуются метаалюминаты (безводные алюминаты):



Амфотерный оксид + кислотный оксид = соль



Амфотерный оксид + основной оксид → соль (при сплавлении)

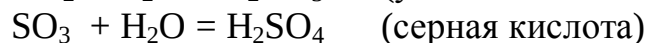
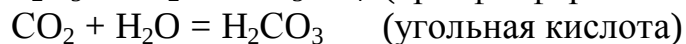
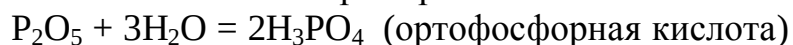


Амфотерные оксиды непосредственно с водой не соединяются.

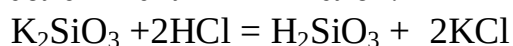
● **Кислотные оксиды** – это оксиды неметаллов с валентностью от IV до VII и металлов с валентностью от V до VII.

Например, CO_2 , Mn_2O_7 , SO_3 , Cl_2O_7 , P_2O_5 – кислотные оксиды, им соответствуют кислоты H_2CO_3 , HMnO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 и т.д. Валентность элемента в кислотном оксиде и кислоте совпадает. Чтобы определить валентность элемента в кислоте, надо от произведения валентности кислорода на число его атомов отнять произведение валентности водорода на число его атомов. Например, надо узнать, какой ангидрид соответствует серной кислоте H_2SO_4 , значит $2 \cdot 4 - 1 \cdot 2 = 6$. Отсюда, сера – шестивалентна и ей соответствует оксид SO_3 .

Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой с образованием кислот. Например:

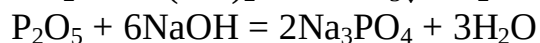
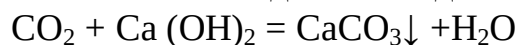


А вот оксид кремния SiO_2 с водой не реагирует, и это очень удобно для нас. Дело в том, что оксид кремния – главная составляющая часть обычного речного песка. Представьте, что было бы, если бы это вещество смогло соединяться с водой? Тогда нам пришлось бы плавать не в воде, а в густой кремниевой кислоте, похожей на прозрачный гель. К счастью, эта реакция невозможна, а сама кремниевая кислота получается совершенно другим путем – из ее солей и сильных кислот:

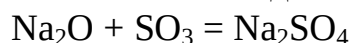


Оксид неметалла, который при взаимодействии с водой образует кислоту, называется **ангидридом** этой кислоты. Он же может образоваться, если от молекулы кислоты будет отщепляться вода. Например, CrO_3 – хромовый ангидрид, SO_2 – сернистый ангидрид.

Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, образуя соль и воду:



Кислотные оксиды образуют соль в реакциях с основными оксидами:



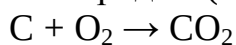
Металлы с переменной валентностью могут образовывать оксиды всех трёх типов. Например, оксид хрома (II) CrO – основной оксид, оксид хрома (III) Cr_2O_3 – амфотерный оксид, оксид хрома (VI) CrO_3 – кислотный оксид.

Особую группу составляют **пероксиды** – это бинарные соединения, содержащие кислород в степени окисления (-1): Na_2O_2 , BaO_2 .

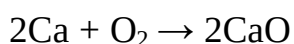
Их рассматривают как соли пероксида водорода H_2O_2 , проявляющего слабые кислотные свойства. У пероксидов атомы кислорода связаны "кислородным мостиком". Пероксиды образуют металлы I и II группы главной подгруппы. Кислород в этих соединениях одновалентен.

Получение оксидов.

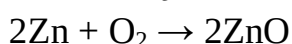
1. Непосредственное взаимодействие металла или неметалла с кислородом (при различных условиях), например:



t

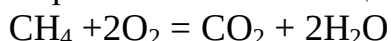


t



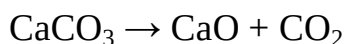
Исключение составляют щелочные металлы, которые при взаимодействии с кислородом образуют пероксиды.

2. Горение сложных веществ, например:



3. Разложение некоторых кислородсодержащих веществ (оснований, кислот, солей) при нагревании, например:

t



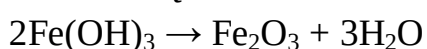
t



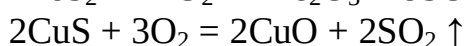
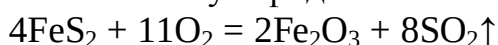
t



t



4. Окисление сульфидов тяжёлых металлов кислородом (обжиг):



2.2. КИСЛОТЫ

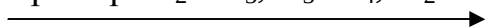
● **Кислоты** - сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков

Кислотные остатки могут быть либо простыми (состоящими из одного атома, как в соляной кислоте), либо сложными (как в азотной и серной кислотах). Они обладают определённой валентностью, которая определяется числом атомов водорода, замещаемых в молекуле кислоты на металл.

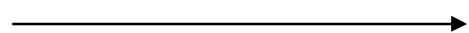
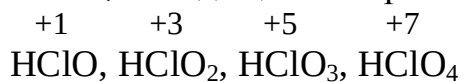
Кислоты являются гидратами кислотных оксидов. Они делятся:

1. По составу: на бескислородные и кислородсодержащие.
2. По основности (это число атомов водорода в их составе, которое может замещаться на атомы металлы): одноосновные, двухосновные и многоосновные.

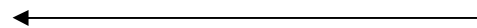
3. По степени диссоциации (сила кислот): сильные (HCl, HNO₃, H₂SO₄), средние (H₃PO₄), слабые (H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, H₂SiO₃). Самая сильная из кислот – хлорная – HClO₄. Формулы, названия важнейших кислот и их солей приведены в табл. 3. Сила кислот в группах с увеличением порядкового номера элемента уменьшается, а в периодах их кислотные свойства усиливаются слева направо. Например: H₂SiO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄



Удобно сравнивать окислительные свойства кислородных кислот одного элемента, находящегося в разных степенях окисления:



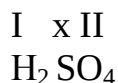
Усиление кислотных свойств



Увеличение окислительной активности (атомов хлора)

Кислоты могут быть твёрдыми (борная, ортофосфорная) и жидкими (серная, азотная), сильными и слабыми, летучими и нелетучими.

Валентность кислотообразующего элемента равна разности между суммой валентностей атомов кислорода и суммой валентностей атомов водорода. Например:



Сумма валентностей атомов кислорода равна 2·4=8, сумма валентностей атомов водорода 1·2=2. Валентность серы равна: 8-2=6.

Получение кислот:

1. Кислородсодержащие кислоты можно получить взаимодействием кислотных оксидов с водой:



2. Бескислородные кислоты можно получить растворением в воде продуктов взаимодействия неметаллов с водородом:

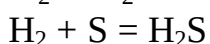
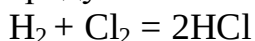
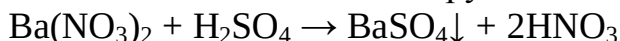


Таблица 3

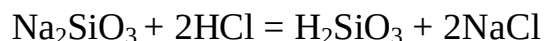
Формулы, название кислот и их солей

Формула кислоты	Химическое (тривиальное) название кислоты	Основность кислоты	Название кислотного остатка
Бескислородные:			
HCl	хлороводород (соляная)	одноосновная	хлорид
HBr	бромоводород	одноосновная	бромид
HI	йодоводород	одноосновная	йодид
HF	фтороводород (плавиковая)	одноосновная	фторид
HCN	циановодород (синильная)	одноосновная	цианид
HCNS	родановодород	одноосновная	роданид
H ₂ S	сероводород	двухосновная	сульфид
Кислородсодержащие:			
HNO ₃	азотная	одноосновная	нитрат
HNO ₂	азотистая	одноосновная	нитрит
HMnO ₄	марганцовая	одноосновная	перманганат
H ₂ MnO ₄	марганцовистая	двухосновная	манганат
H ₂ SO ₃	сернистая	двухосновная	сульфит
H ₂ SO ₄	серная	двухосновная	сульфат
H ₂ CO ₃	угольная	двухосновная	карбонат
H ₂ SiO ₃	кремниевая	двухосновная	силикат
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	трёхосновная	ортофосфат
HPO ₃	метафосфорная	одноосновная	метафосфат
H ₄ P ₂ O ₇	пирофосфорная	двухосновная	пирофосфаты
H ₂ CrO ₄	хромовая	двухосновная	хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	двухосновная	дихромат
HClO ₄	хлорная	одноосновная	перхлорат
HClO ₃	хлорноватая	одноосновная	хлорат
HClO ₂	хлористая	одноосновная	хлорит
HClO	хлорноватистая	одноосновная	гипохлорит
H ₃ AsO ₄	мышьяковая	трёхосновная	арсенат
H ₃ AsO ₃	мышьяковистая	трёхосновная	арсенит
H ₃ BO ₃	борная	трёхосновная	борат

3. Реакциями обмена соли с другой кислотой



в том числе, вытеснение слабых, летучих или малорастворимых кислот из солей более сильными кислотами:



Химические свойства кислот:

Химические свойства кислот определяются присутствием в их растворах ионов водорода:

1. Кислоты окрашивают лакмус в красный цвет.

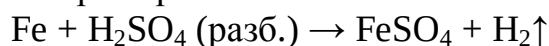
2. Кислоты реагируют с металлами. Взаимодействие кислот с металлами зависит от концентрации кислоты и активности металла.

Ряд активности металлов или его называют еще **электрохимическим рядом напряжений металлов (ряд Бекетова):**

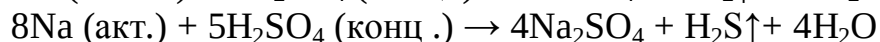
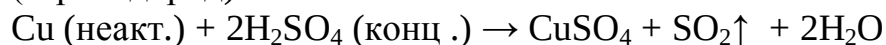
Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H), Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Водород как бы разделяет две группы металлов. Металлы, химические знаки которых находятся левее знака водорода в этом ряду, могут взаимодействовать с кислотами (кроме азотной и концентрированной серной кислот), вытесняя из них водород. Металлы, расположенные правее знака водорода, из кислот его не вытесняют.

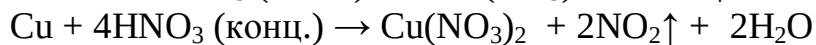
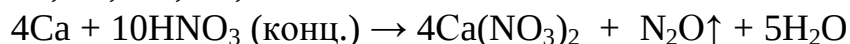
а) Разбавленные кислоты (кроме HNO_3) реагируют с металлами, которые стоят в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, при этом образуется соль и выделяется водород. Например:



б) H_2SO_4 (конц.) при нагревании реагирует со всеми металлами (кроме Pt и Au), при этом водород не выделяется, с тяжёлыми металлами (плотность $\rho > 5 \text{ г/см}^3$) образуется газ SO_2 (сернистый), с более активными (лёгкими, $\rho \leq 5 \text{ г/см}^3$) металлами – H_2S (сероводород).



в) HNO_3 (конц.) – с щелочными и щелочноземельными металлами образует газ N_2O – оксид азота (I), с другими тяжёлыми металлами NO_2 -оксид азота (IV), холодная HNO_3 не реагирует с Fe, Al, Cr, Pt, Au:



г) HNO_3 (разб.) с активными металлами, а также с Zn, Fe, Sn взаимодействует с выделением газа аммиака NH_3 или с образованием соли аммония; с тяжёлыми металлами образует газ NO -оксид азота (II):

- $$4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- $$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$$
- д) H_2CO_3 , H_2SO_3 , CH_3COOH – кислоты слабые, взаимодействуют только с активными металлами:
- $$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\uparrow$$
3. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами, образуя соль и воду:
- $$6\text{HCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
4. Кислоты взаимодействуют с основаниями, образуя соль и воду (реакция нейтрализации):
- $$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
5. При взаимодействии кислот с солями необходимо учитывать, в каком агрегатном состоянии находится соль. Реакция с растворами солей протекает в том случае, если выпадает осадок или выделяется газ:
- $$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{р-р}) \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$$
- Для реакции с твёрдыми солями берут соль менее сильной кислоты: $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 (\text{тв.}) \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

ЗАПОМНИТЕ! С кислотами могут реагировать оксиды всех металлов. Это не зависит от положения металла в ряду активности.

2.3. ОСНОВАНИЯ

● **Основания (или гидроксиды)** – сложные вещества, состоящие из атома металла и одной или нескольких гидроксогрупп

Гидроксид аммония NH_4OH также относится к этой группе веществ.

● Количество гидроксогрупп в составе оснований соответствует валентности атомов металлов, так как гидроксогруппа одновалентна.

● Общая формула оснований выражается в виде $\text{Me}(\text{OH})_n$, где: Me – атом или группа атомов с положительным зарядом, n – их валентность, OH^- гидроксид ион.

Если металл обладает переменной валентностью, то после названия гидроксида в скобках указывается его валентность. Например, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа (III). Основания делят на группы по различным признакам.

По растворимости в воде основания делятся на: растворимые и нерастворимые.

● Растворимые в воде основания называются **щелочами**.

Их образуют металлы I группы главной подгруппы (LiOH , NaOH , KOH , RnOH , CsOH , FrOH) и металлы II группы главной подгруппы, начиная с кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$

Получение оснований:

1. Взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов с водой: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

- $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$
2. Взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH}$
 $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$
 3. Электролиз водных растворов солей
 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$
 4. Малорастворимые в воде гидроксиды получают только косвенным путём, а, именно, действием щелочей на водные растворы соответствующих солей:
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$

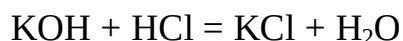
Химические свойства оснований:

1. Растворимые в воде основания изменяют окраску многих индикаторов. Например, лакмус под влиянием щёлочи становится синий, метилоранж – жёлтый, фенолфталеин приобретает малиновую окраску.
2. Щёлочи реагируют с растворами солей:
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$
3. Щёлочи могут взаимодействовать с некоторыми простыми веществами:
 $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$
 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$

тетрагидроксоалюминат
натрия
4. Растворимые и нерастворимые в воде основания реагируют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соль и воду:
 $2\text{NaOH} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 = \text{FeSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5. Нерастворимые гидроксиды подвергаются термическому разложению:

$$\begin{array}{c} \text{t} \\ \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{t} \\ 2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \end{array}$$
6. Некоторые основания в водных растворах реагируют и как кислоты, и как основания, т.е. проявляют амфотерные свойства. В водных растворах таких веществ существуют вместе два противоположных носителя: кислых свойств – ионы водорода и основных свойств – гидроксид-ионы.
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
7. Взаимодействие с кислотами - **реакция нейтрализации**. Слово "нейтрализация" обычно означает "обезвреживание" одного вещества другим.



Важно одно: обязательно получается соль и вода.

2.4. СОЛИ

Соли – сложные вещества, состоящие из ионов металла (или аммония NH_4^+) и кислотного остатка. В зависимости от способа образования и строения соли делят на следующие подклассы: *средние (нормальные), кислые, основные, смешанные, двойные и комплексные.*

● **Средние, или нормальные, соли** - это продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на ионы металла.

Наиболее распространены международные названия солей. Они состоят из двух слов: название аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Число анионов и катионов, как правило, не указывается. Если металл обладает переменной валентностью и образует несколько типов солей, то название такой соли образуется аналогично, лишь валентность металла 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, Na_3PO_4 - фосфат натрия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - сульфат алюминия.

● **Кислые соли** – это продукты неполного замещения атома водорода в молекуле кислоты на ионы металла.

Понятно, что кислые соли могут образовывать двух- и более основные кислоты, т.е. одноосновные кислоты кислых солей не образуют. Двухосновные кислоты образуют одну кислую соль. Названия кислых солей образуются добавлением к аниону приставки «*гидро*», а если необходимо, то с соответствующими числительными: например: от H_2SO_4 - NaHSO_4 — гидросульфат натрия; от H_2S - $\text{Mg}(\text{HS})_2$ – гидросульфид магния. Трёхосновные кислоты дают две кислые соли: от H_3PO_4 - CaHPO_4 – гидрофосфат кальция, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция, KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия

● **Основные соли** - это продукты неполного замещения гидроксогрупп в основании на ионы кислотные остатки.

Такие соли образуются при неполной нейтрализации оснований кислотой. Названия основных солей образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей средней соли приставки «*гидроксо*», например: у $\text{Al}(\text{OH})_3$ последовательно замещается одна, две группы и получаются основные соли: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ –дигидроксохлорид алюминия, AlOHCl_2 – гидроксохлорид алюминия.

● **Смешанные соли** – состоят из одного и того же катиона и анионами различных кислот. Например: BaClNO_3 – хлорид-нитрат бария , $\text{CaCl}(\text{OCl})$ -хлорид- гипохлорит кальция.

● **Двойные соли** – это такие соли, в которых с ионом кислотного остатка связаны ионы разных металлов.

Например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - сульфат алюминия, калия, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ - сульфат аммония, железа (II).

• **Комплексные соли** – это такие соли, в которых хотя бы одна связь образована по донорно–акцепторному механизму.

Они содержат центральный атом – комплексообразователь. Центральными атомами обычно служат ионы металлов больших периодов (Co, Ni, Pt, Hg, Ag, Cu), координирующие вокруг себя определённое число противоположно заряженных ионов или полярных молекул, называемые лигандами. Типичными лигандами являются OH^- , CN^- , NH_3 , CO , H_2O ; они связаны с центральным атомом донорно-акцепторной связью. Условно к ним можно отнести все соли аммония, гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, тривиальное название - красная кровяная соль, а также гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - жёлтая кровяная соль и др.

Получение средних солей:

1. Взаимодействие металла с неметаллом:
$$2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$$
2. Взаимодействие кислот с металлами. Разбавленные кислоты, кроме азотной, взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода:
$$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
3. Взаимодействие металла с солями. Более активный металл вытесняет менее активный из раствора его соли:
$$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$$
4. Взаимодействие основного и кислотного оксидов:
$$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$$
5. Взаимодействие кислоты и гидроксида (реакция нейтрализации):
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
6. Взаимодействие солей между собой. До начала реакции обе соли должны быть растворимы в воде, а после - одна из солей должна быть в осадке, т.е. не растворима:
$$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$$
7. Взаимодействие основного оксида с кислотой:
$$\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
8. Взаимодействие щёлочи с кислотным оксидом:
$$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
9. Взаимодействие солей со щелочами:
$$\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$$
10. Взаимодействие солей с кислотами:
$$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$$

Получение кислых солей:

1. Взаимодействие основания с избытком кислоты:
$$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
2. Взаимодействия средней соли с избытком кислоты:
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$
3. Для перевода кислой соли в среднюю соль, необходимо добавить щёлочи:
$$\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Получение основных солей:

1. Взаимодействие избытка основания с кислотой:
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CaOHCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. Взаимодействие недостатка щёлочи со средней солью:
 $2 \text{CoSO}_4 + 2\text{NaOH} = (\text{CoOH})_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Получение комплексных солей:

1. Реакции солей с лигандами:
 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
 $\text{FeCl}_3 + 6\text{KCN} \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$

Химические свойства солей

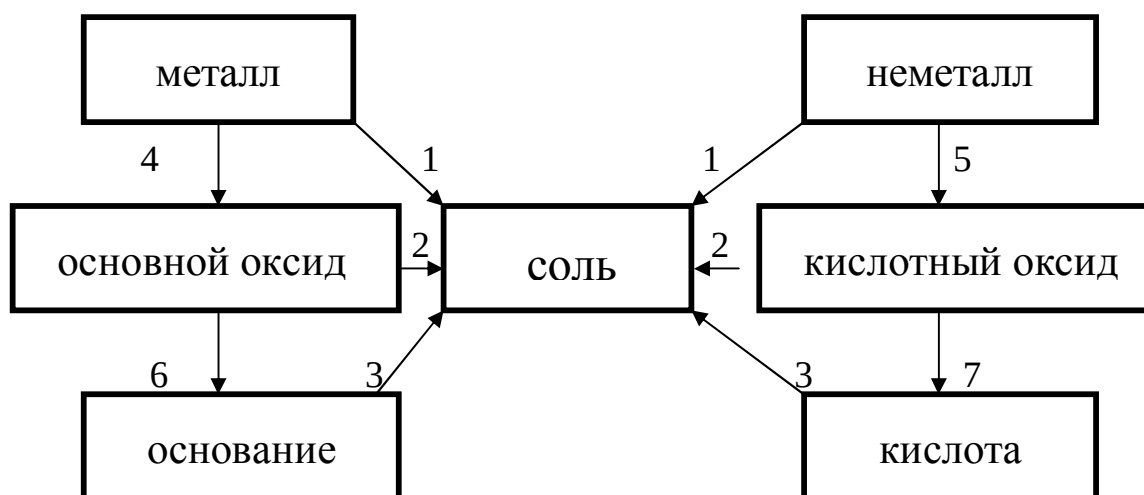
Соли, являясь химически активными веществами, подвергаются различным превращениям:

1. Реагируют с металлами, образуя новую соль и металл. Металлы, стоящие в ряду активности левее предыдущего вытесняют последующие из растворов их солей
 $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$
2. Реагируют с кислотами, образуя новую кислоту и соль – среднюю или кислоту:
 $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS} \downarrow + 2\text{HCl}$
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$
3. Реагируют со щелочами, образуя новую соль и новое основание, или основную соль:
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{ZnOHNO}_3 + \text{NaNO}_3$
4. Многие соли взаимодействуют между собой:
 $\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{KCl}$
5. Некоторые соли при нагревании разлагаются:
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
6. Некоторые соли способны реагировать с водой и образовывать кристаллогидраты, т.е. такие соли, которые содержат в кристаллической решётке определённое число молекул воды, которая называется кристаллизационной:
 $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос)
 $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль)
7. Взаимодействие металла с кислотой:
 $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
8. Взаимодействие металла с неметаллом:
 $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$
9. Взаимодействие кислоты с основанием:
 $2\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
10. Взаимодействие кислотных оксидов со щёлочами:
 $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{KOH} = 2\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

11. Взаимодействие основных и кислотных оксидов между собой:
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$

2.5. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ КЛАССАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Между простыми веществами и классами неорганических соединений существует генетическая связь, т.е. возможность их взаимного перехода. Это наглядно можно выразить следующей схемой:



Примеры:

1. Металл + неметалл $\rightarrow$ соль
 $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$
 $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3$
2. Основной оксид + кислотный оксид $\rightarrow$ соль
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$
 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$
3. Основание + кислота $\rightarrow$ соль + вода
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Металл + кислород $\rightarrow$ основной оксид
 $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$
 $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$
5. Неметалл + кислород $\rightarrow$ кислотный оксид
 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
 $4\text{As} + 5\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_5$
6. Основной оксид + вода $\rightarrow$ основание
 $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$
7. Кислотный оксид + вода $\rightarrow$ кислота
 $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

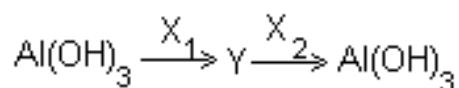
Упражнения для самоконтроля знаний:

1. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить указанные превращения:
 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{+\text{NaOH}} \text{X}$
 $\text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
 $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} \xrightarrow{+\text{NaOH}} \text{X}$
 $\text{Ba} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$
 $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaCl}_2$
 $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2. Какие из указанных веществ будут реагировать с гидроксидом натрия: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HNO_3 , CuSO_4 , Al_2O_3 , BaO , P_2O_5 , CO_2 . Напишите возможные уравнения реакций.
3. Напишите формулы ангидридов следующих кислот: H_2SO_4 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , HClO_4 , HOCl , HClO_3 , HClO_2 , H_2CO_3 , HMnO_4 , HNO_2
4. С какими из перечисленных веществ будет реагировать соляная кислота: N_2O_5 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CaO , AgNO_3 , H_2SO_4 , Al_2O_3 , Zn . Напишите уравнения реакций.
5. Назовите следующие оксиды и выделите из них кислотные, основные, амфотерные, безразличные: N_2O , SO_2 , Cr_2O_3 , PbO , P_2O_5 , Na_2O , CaO , CuO , NO , SO_3 , MgO , SiO_2 , BeO , CO , ZnO .
6. Назовите соли: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, NaHS , K_2SO_4
7. Даны следующие вещества: K_2O , HCl , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $(\text{CaOH})_3\text{PO}_4$, HNO_3 , MnSO_4 , NaHS , $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, Na_2SiO_3 , $(\text{ZnOH})_2\text{S}$. Выпишите формулы солей, укажите, к какому типу относится каждая соль, и дайте им названия.
8. Напишите формулы следующих соединений:
дигидроксосульфат алюминия, гидрофосфат кальция, хлорид бария, гидроксонитрат железа (III), гидрокарбонат магния, гидроксохлорид алюминия, дигидрофосфат магния, сульфид натрия, гидросульфит меди (II), гидрокарбонат кальция, нитрат магния, карбонат калия
9. Составьте молекулярные и графические формулы соединений хрома с кислородом, в котором хром проявляет валентность II, III и VI.
10. Назовите следующие соединения и определите, к какому классу соединений они относятся?
 H_2S , H_2SO_3 , $\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, Na_2CO_3 , CaO , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , Cr_2O_3 , NO , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AlOHCl_2 , $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$, $(\text{CaOH})_2\text{CO}_3$, H_2SiO_3 , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, CuCl_2 , CO_2 , MgO , SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , N_2O , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, HCl , NO_2

ТЕСТЫ КО 2 ГЛАВЕ

1. Только основные оксиды находятся в ряду:
A) BeO , CaO , Na_2O
B) Al_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , PbO
C) Na_2O , BaO , Li_2O , FeO
D) SO_2 , CO_2 , P_2O_5 , Cl_2O_7
2. Какие из следующих групп кислот образуют только средние соли?
1. HCl 2. H_2SO_4 3. HNO_3 4. H_3PO_4 5. H_2CO_3 6. CH_3COOH
A) 1,2,5 B) 1,3,6 C) 2,4,5 D) 2,3,6
3. Какие гидроксиды обладают амфотерными свойствами?
1) NH_4OH 2) KOH 3) $\text{Be}(\text{OH})_2$ 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
5) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 6) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 7) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 8) $\text{Sn}(\text{OH})_2$
A) 1,3,5,7 B) 2,4,6,8 C) 2,3,5,7 D) 3,5,7,8
4. Оксиды, реагирующие с водой с образованием кислот, находятся в ряду:
A) CO_2 , MnO , Na_2O
B) FeO , N_2O_5 , CrO_3
C) K_2O , P_2O_5 , NO_2
D) SO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_7
5. Реакцией нейтрализации является:
A) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
B) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
C) $\text{FeCl}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
D) $\text{NaOH} + \text{SO}_3 \rightarrow$
6. Какие ангидриды соответствуют следующим кислотам?
1. H_2SO_4 2. HClO 3. H_3BO_3
A) SO_3 , Cl_2O , B_2O_3
B) SO_3 , Cl_2O , BO_3
C) SO_2 , ClO_2 , B_2O
D) SO , Cl_2O , B_2O_3
7. Какие из веществ реагируют с соляной кислотой?
1. N_2O_5 , 2. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 3. CaO , 4. AgNO_3 , 5. H_3PO_4 , 6. H_2SO_4 ,
7. K_2CO_3 .
A) 1, 3 B) 2, 4, 5, 6 C) 2, 3, 4, 7 D) 1, 4, 5, 6
8. Какие вещества будут взаимодействовать с раствором NaOH ?
1. HNO_3 2. CaO 3. CO_2 4. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 5. LiOH 6. KOH
A) 1,3,4 B) 1,2,4 C) 2,4,5, D) 2,3,6
9. Оксиды какого ряда взаимодействуют только со щелочами?
A) CuO , FeO , Al_2O_3 , Na_2O ;
B) SO_2 , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 ,
C) N_2O , CO , NO , SiO ;
D) ZnO , SnO , BeO , Al_2O_3 .

10. Какие из этих солей считаются кислыми?
- K_2SO_4 , $CaCl_2$, $CuSO_4$
 - $MgOHCl$, $CaOHBr$, $NaCl$
 - $Ca(HSO_4)_2$, $NaHCO_3$, $Ba(H_2PO_4)_2$
 - $KAl(SO_4)_2$, Na_2CrO_4 , K_3PO_4
11. Какие свойства вещества являются основой для химической классификации?
- молярная масса
 - состав
 - химическая активность
 - температура кипения
12. Какие вещества называются гидрофосфатами?
- Na_3PO_4
 - K_2HPO_4
 - NaH_2PO_4
 - $(NH_4)_2HPO_4$
 - LiH_2PO_4
 - $CaHPO_4$
- 1,2,3
 - 2,4,6
 - 2,3,4
 - 3,4,5
13. С какими из следующих веществ реагирует оксид цинка?
- серная кислота
 - оксид калия
 - гидроксид натрия
 - гидроксид железа (II)
 - вода
 - железо
 - оксид алюминия
 - азотная кислота.
- 1,2,3,8
 - 1,3,4,8
 - 4,5,7,8
 - 1,5,6,8
14. Какая из солей является двойной:
- $NaHCO_3$;
 - $KNaSO_4$;
 - $Mg(NO_3)_2$;
 - $CrCl_3$
15. В схеме превращения



X_1 и X_2 могут быть вещества:

- K_2SO_4 и KOH
- $NaCl$ и HCl
- Na_2SO_4 и H_2SO_4
- HNO_3 и $NaOH$

Глава 3

СТРОЕНИЕ АТОМА И СИСТЕМАТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

3.1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОЕНИИ АТОМА.

Вплоть до конца XIX в. в науке существовало мнение, что материя состоит из мельчайших неделимых частиц, называемых атомами (от греч. *atomos* - неделимый). Считалось, то атомы данного элемента остаются неизменными при любых процессах и явлениях, и, следовательно, не могут состоять из более мелких частиц, т.е. атом понимали как самую мельчайшую частицу веществ, как твёрдый шарик, неделимый ни при каких условиях. Лишь в конце XIX в. в физике был сделан ряд открытий, свидетельствовавших о сложном строении атомов и возможность превращения при известных условиях одних атомов в другие. Первые данные о сложном строении атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости и газы. Опыты английского учёного М.Фарадея в тридцатых годах XIX в. Навели на мысль о том, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов. Были обнаружены:

а) Накануне XX в. Г.Герц открыл физическое явление, которое было названо фотоэффектом. Если облучать светом отрицательно заряженную пластинку, она разряжается, теряет электрический заряд. Если рядом будет расположена пластинка, в разомкнутой цепи возникает ток, названный фотоэлектрическим. Следовательно, электромагнитное излучение «выбивает» из металла отрицательно заряженные частицы, попадающие в окружающее пространство.

б) Естественная радиоактивность элементов - существование α – частиц (ядер гелия He^{2+}).

В 1896 г. французский физик А. Беккерель при изучении урановых руд и солей урана открыл явление, названное радиоактивностью (от лат. *radius* – луч). Он обнаружил, что соединения урана обладают способностью испускать невидимые лучи, действующие на фотографическую пластинку, завернутую в чёрную бумагу.

Двумя годами позже супруги М. Склодовская – Кюри и П.Кюри, продолжая исследования А. Беккереля, открыли в составе урановых руд два новых радиоактивных элемента – радий и полоний. Они установили, что этим свойством обладают и другие элементы, находящиеся в VII периоде системы Д.И.Менделеева (торий, актиний).

- **Радиоактивность** – это самопроизвольный распад атомов элементов, сопровождающийся испусканием излучения.

α -лучи отклоняются в сторону отрицательного полюса и представляют поток частиц, заряженных положительным электричеством (это ядро атома гелия ^4He). Ядро атома гелия состоит из двух протонов и двух нейтронов. Начальная скорость движения α – частиц 20000 км/с.

β -лучи отклоняются в сторону положительного полюса и представляют собой поток отрицательно заряженных частиц – электронов. β – частицы движутся с различными скоростями – от 100000 до 300000 км/с.

γ - лучи не отклоняются в электрическом поле. По своей природе они подобны световым лучам, но в отличие от них характеризуются очень малой длиной волны и высокой частотой. Они обладают исключительной большой способностью проникать через различные вещества, непроницаемые для обычных световых лучей.

Однако прямое доказательство сложного строения атома появилось с открытием первой элементарной частицы – электрона.

в) **Катодные лучи** (англ. учёный В. Крукс, 1879 г., англ. физик Дж. Томсон, 1897 г.). Вильям Крукс исследовал явление отклонения электронных лучей в магнитном или электрическом полях и также вращения вертушки, помещённой внутри катодной трубки (рис.2), под действием электрического тока высокого напряжения.

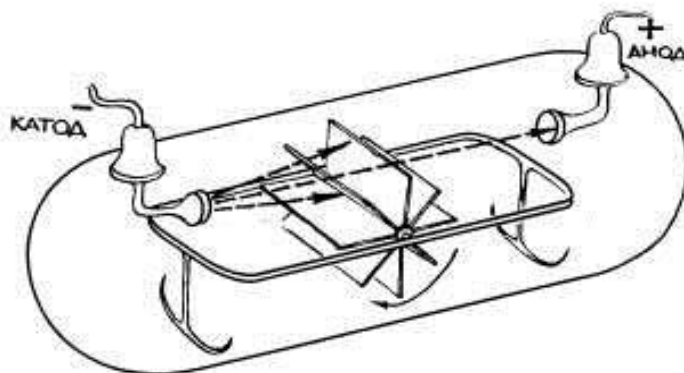


Рис.2 Вращение вертушки с лопастями под действием катодных лучей в трубке Крукса.

Этот опыт позволял предположить, что катодные лучи больше похожи не на обычный свет, а на поток микроскопических частиц, имеющих массу.

В 1897 г. английский физик Дж. Томсон сконструировал похожую трубку, с помощью которой можно было измерять отклонение катодных лучей в электрическом поле (рис.3).

Внутри трубки при низком давлении находился газ. При создании между электродами электрического поля высокого напряжения (более 1500 В) через отверстие анода на люминесцентный экран попадал луч, вызывающий светящее пятно.

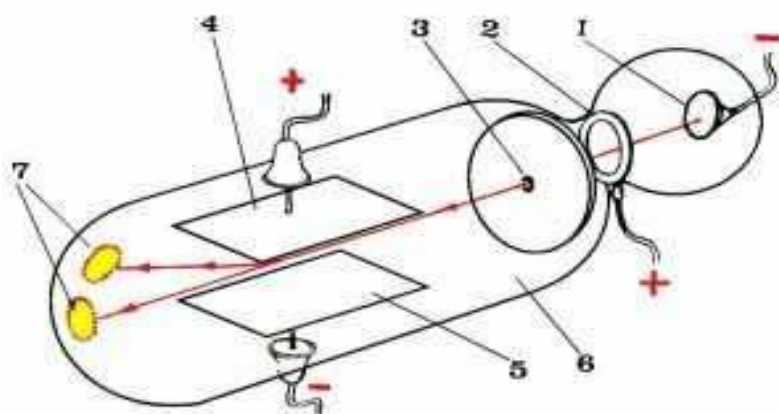


Рис. 3. Катодная трубка Томсона:

1- отрицательно заряженный электрод (катод), 2 - положительно заряженный электрод, 3 - отверстие, 4 и 5 - пластины электродов для отклонения катодных лучей, 6 - часть трубки, покрытая изнутри слоем вещества, светящимся под действием катодных лучей, 7 - светящееся пятно.

Дж. Томсон разместил в трубке ещё два электрода, способных создавать на пути катодных лучей дополнительно электрическое поле. При этом произошло отклонение луча в сторону положительно заряженного электрода. Учёный пришёл к выводу, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, названных впоследствии электронами. Наполняя трубку различными газами, Дж. Томсон неизменно наблюдал поток электронов, что позволило ему сделать вывод о том, что эти частицы содержатся в атомах всех элементов.

Напряжение, подаваемое на пластины 4 и 5, между которыми проходили катодные лучи, можно было уменьшать или увеличивать. Чем выше было напряжение на пластинах 4 и 5, тем сильнее отклонялся от прямолинейной траектории поток катодных лучей.

Описанные Томсоном отрицательно заряженные частицы, несущие наименьший электрический заряд, получили название *электронов*.

г) **Наличие у атома положительно заряженной частицы**, названной **ядром** (английский физик Эрнест Резерфорд, 1911 г.)

Проводя опыты с потоком α -частиц, Э. Резерфорд установил тонкую золотую фольгу, а затем становился видимым на специальном экране со светящимся покрытием (рис.4). Подавляющее большинство этих частиц проходило сквозь металл, не изменяя своего направления. Некоторые частицы отклонялись в разных направлениях, что могло быть связано с наличием в атомах металла фольги одноимённо, т.е. положительно, заряженных образований. По вспышкам на экране можно видеть отклонения части альфа-частиц от прямолинейной траектории. Это могло означать только

одно: атомы золота не сплошные, а состоят из "разряженных" пустот (сквозь которые альфа-частицы проходят беспрепятственно) и очень плотных областей, от которых альфа-частицы отскакивают, как мячик. Это явление известно под названием рассеяния

α – частиц

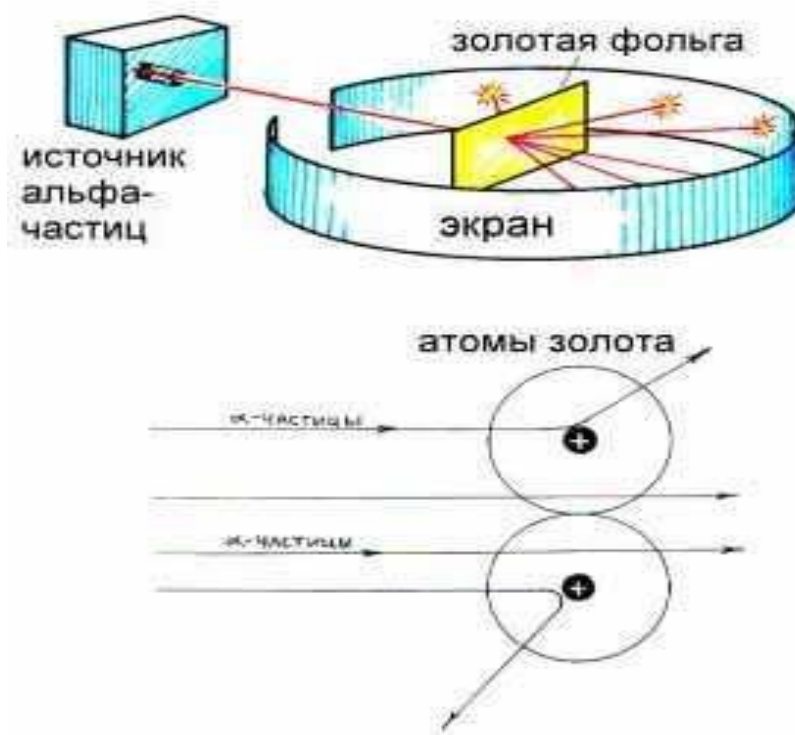


Рис. 4. Опыт Э. Резерфорда.

д) **искусственное превращение одного элемента в другой**, например **азота в кислород** (Э. Резерфорд, 1919 г.). Из ядра атома одного элемента (азота - в опыте Резерфорда) при соударении с α -частицей образовывалось ядро атома другого элемента (кислорода) и новая частица, несущая единичный положительный заряд и названная **протоном** (p^+ , ядро ^1H)

е) **Развитие волновой механики**. В 1924 г. – французский физик Луи де Бройль предложил теорию корпускулярно – волнового дуализма электрона. Математически дуализм волна – частица нашёл своё выражение в соотношении, согласно которому частице, имеющей массу m и движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ :

$$m \cdot v = h \cdot \nu = \frac{h \cdot \nu}{\lambda} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

где h - постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж/с ($6,63 \cdot 10^{-27}$ эрг/с).

Для электрона длина волны де Бройля составляет $7,28 \cdot 10^{-11}$ м. Это соотношение справедливо для частиц любой природы.

е) Наличие в ядре атома электронейтральных частиц – **нейтронов** (англ. физик **Дж. Чедвиг**, 1932 г.). Он проводил опыты по бомбардировке бериллия α – частицами. При этом был получен поток частиц большой проникающей способности, не отклонявшийся в электрическом поле. Следовательно, эти частицы не имели электрического заряда и поэтому были названы нейтронами.

ж) На основании изучения ядерных реакций советские физики Д.Д. Иваненко, Е.Н. Гапон и одновременно немецкий физик В. Гейзенберг предложили **протонно-нейтронную теорию строения атомного ядра** (1932).

Согласно этой теории, ядра всех атомов, кроме ядра атома водорода, состоят из Z протонов и $(A - Z)$ нейтронов, где Z - порядковый номер элемента, A - массовое число. Массовое число (A) указывает суммарное число протонов и нейтронов в ядре атома, т.е. $A = Z + N$, где N - число нейтронов. Оба вида частиц, объединяемых под общим названием **нуклоны**, обладают почти одинаковой массой, равной 1.

3.2. МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА. ЯДЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ АТОМОВ.

Первой гипотезой строения атома была модель, предложенная Дж. Томсоном в 1904 г. Модель получила образное название «сливовый пудинг». Атом рассматривался как сферическая капля с положительным зарядом, в которую вкраплены отрицательные электроны. Суммарный положительный и отрицательный заряды в атоме равны по величине, поэтому в целом атом электронейтрален. Однако эта модель не получила экспериментального подтверждения.

Э. Резерфорд в 1911 г. выдвинул предположение (гипотезу), согласно которого атом представляет собой сложную микросистему, состоящую из находящихся в движении частиц. В центре атома находится очень маленькое по размеру положительно заряженное ядро (диаметр порядка - $10^{-13} - 10^{-12}$ см), в котором, однако, сосредоточена большая часть массы в целом. Вокруг ядра на значительном удалении по замкнутым орбитам вращаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра. Эта модель напоминала движение планет вокруг Солнца и была названа **планетарной**. Диаметр атома – величина порядка 10^{-8} см. Носителем положительного заряда является протон. За исключением обычного водорода, в ядра атомов наряду с протонами входят нейтроны.

Однако, планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. Так, согласно классической электродинамике, электрон должен излучать электромагнитную энергию в виде световых волн. При этом, теряя часть своей энергии, он должен переместиться ближе к ядру и двигаться не по окружности, а по спирали и в конце концов, исчерпав всю свою энергию, "упасть" на ядро и атом прекратит своё существование. На самом деле этого не происходит.

В 1900 г. немецким учёным **М. Планком** была предложена теория, основанная на предположении, что лучистая энергия, в том числе и свет, испускается и поглощается атомами не непрерывно, а отдельными порциями

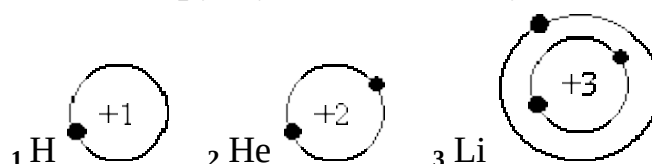
(квантами), величина энергии которых зависит от частоты излучаемого света. Она пропорциональна частоте колебания электромагнитной волны: $E = h \cdot \nu$, где E – энергия кванта, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний, равная отношению скорости света к длине волны. Это уравнение называется уравнением Планка и выражает один из основных законов природы.

3.3. ПОСТУЛАТЫ БОРА.

На основе модели Резерфорда, квантовой теории излучения датский физик **Н. Бор** в 1913г. предложил свою теорию строения атома. При этом Бор не отрицал полностью предыдущие представления о строении атома: как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра подобно планетам, движущимся вокруг Солнца. Однако к этому времени Дж. Франк и Г.Герц (1912) доказали дискретность энергии электрона в атоме и это позволило Бору положить в основу новой теории, основные положения которой он сформулировал в виде **постулатов** (постулат – утверждение, принимаемое без доказательств):

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по вполне определённым замкнутым круговым орбитам в соответствии с «разрешёнными» значениями энергии, при этом энергия не поглощается и не излучается. Эти орбиты получили название стационарных.

Схема атомов по Бору будет иметь следующий вид:



2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии.

3. Излучение и поглощение энергии происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях

$$\Delta E = E_n - E_k = h \cdot \nu$$

Это уравнение называется **уравнением Планка**, к нём E – энергия кванта, ν – частота колебаний, h – постоянная Планка. $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

Когда электрон движется по первой орбите, прочность его связи с ядром максимальная, а запас энергии минимальный. Такое состояние атома называется **нормальным**.

Если подвести энергию к атому, то электрон переместится на одну из более удалённых орбит, при этом прочность связи его с ядром уменьшится, а запас энергии атома увеличится. Такое состояние атома называется **возбуждённым**. В возбуждённом состоянии атом находится лишь миллионные доли секунды, после чего электрон снова возвращается на исходную орбиту.

3.4. СОСТАВ АТОМНЫХ ЯДЕР. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ.

Вся масса атома сосредоточена в его ядре.

● **Атом** - это наименьшая частица химического элемента – носитель всех его свойств. Атом состоит из положительно заряженного ядра (образованного протонами и нейтронами) и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.

В состав атомного ядра всех элементов (исключение водород) входят элементарные частицы двух типов: протоны и нейтроны. Их называют общим термином **нуклоны**. Общее число нуклонов в ядре атома называют **массовым числом** и обозначают символом A .

Очевидный факт: сколько протонов содержится в ядре атома, такой и положительный заряд этого ядра. В 1913 г. английский физик Г. Мозли установил, что положительный заряд ядра атома увеличивается от элемента к элементу на единицу и равен (в условных единицах) порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И.Менделеева, т.е. его *атомному номеру* Z . Каждый протон имеет заряд $+1$, поэтому заряд ядра атома равен числу протонов в ядре. Атом является электронейтральной частицей, поэтому число протонов равно числу электронов в атоме.

Некоторые характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома, даны в табл. 4.

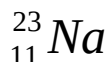
Таблица 4

**Некоторые характеристики элементарных частиц,
входящих в состав атома**

Характеристика	Элементарная частица		
	Электрон	Протон	Нейтрон
Год открытия	1897	1919	1932
Первооткрыватель	Джозеф Джон Томсон	Эрнест Резерфорд	Джеймс Чедвик
Обозначение	e^-	p^+	n^0
Масса покоя в ед. СИ (кг) в а.е.м.	$9,108 \cdot 10^{-31}$	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$
	$5,486 \cdot 10^{-4}$	1,007277	1,008665
Электрический заряд: в Кл в зарядах электрона	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	0
	-1	+1	0

Таким образом, атомы химических элементов состоят из трёх типов частиц, которые принято называть элементарными: протонов, нейтронов и электронов.

Задача 24. Определите число нейтронов в ядре атома натрия



Решение: Из периодической системы элементов находим для натрия $Z = 11$, $A = 23$. Число нейтронов в ядре атома натрия $N = A - Z = 23 - 11 = 12$

Ответ: 12 нейтронов

Абсолютная масса одного атома может быть определена делением атомной массы элемента на число Авогадро.

$$m = \frac{A_r}{N_A}$$

где m – абсолютная масса одного атома,

A_r - атомная масса элемента,

N_A – число Авогадро.

Абсолютная масса чрезвычайно мала, поэтому её обычно выражают в атомных единицах массы (а.е.м.).

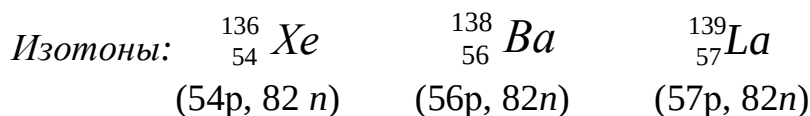
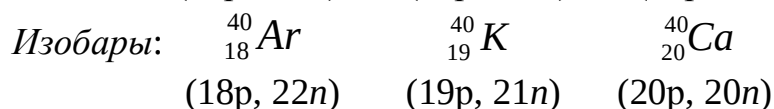
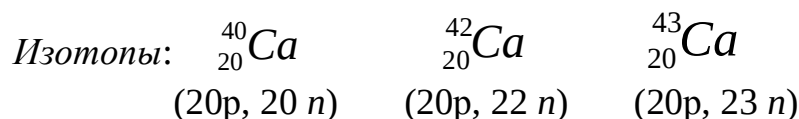
- **Изотопы** – это разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд атомного ядра (следовательно, и количество электронов), но разное число нейтронов (следовательно, различные массовые числа). От слов *изо* – одинаковый, *топос* – место.

Все элементы состоят из одного или нескольких изотопов.

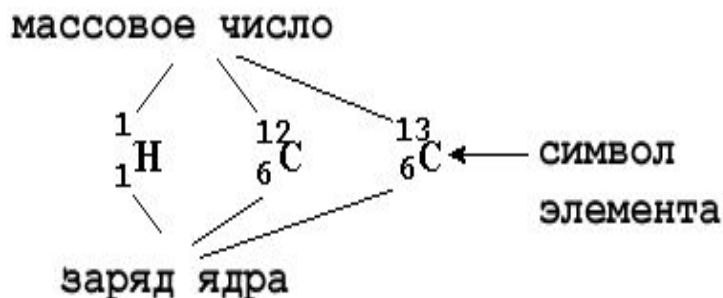
- **Изобары** - разновидности атомов, имеющие одинаковые массовые числа, но разные заряды ядра.

- **Изотоны** – атомы разных химических элементов, которые имеют одинаковое число нейтронов.

Примеры ядер – изотопов, изобар и изотонов приведены ниже:



Индексы, отражающие массовое число и порядковый номер элемента (число протонов), помещают с левой стороны символа химического элемента; верхний индекс означает массовое число A , нижний индекс – заряд ядра Z .



Обычно изотопы различных элементов не имеют специальных названий. Единственным исключением является водород, изотопы которого имеют специальные химические символы и названия:

${}^1_1\text{H}$ 1 протон, нейтронов нет	${}^2_1\text{H}$ (D) дейтерий; 1 протон, 1 нейтрон	${}^3_1\text{H}$ (T) третий 1 протон 2 нейтрона

Ядра всех атомов изотопов водорода содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов, ядро протия состоит из 1 протона, дейтерия – из 1 протона и 1 нейтрона, ядро трития – из 1 протона и 2 нейтронов. Первые два существуют в природе, тритий получен искусственным путем.

Существующие в природе элементы представляют собой смеси изотопов. Практически определяемая атомная масса элемента равна среднему значению атомных масс всех его природных изотопов с учётом их распространённости.

Например, в природе существуют два стабильных изотопа углерода: ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{13}\text{C}$. Причём их содержание в образце любого вещества всегда будет равно 98,89% и 1,11% соответственно. Относительная атомная масса элемента с учётом распространения в природе всех его изотопов, рассчитывается суммирование произведения массы каждого изотопа на его массовую долю в природе (в долях единицы). Отсюда, для углерода относительная атомная масса составляет: $A_r(\text{C}) = 12 \cdot 0,9889 + 13 \cdot 0,0111 = 12,011$

Число стабильных изотопов может быть довольно большим, например, у олова их 10. Атомы различных изотопов одного и того же химического элемента наряду с разными ядерными свойствами имеют одинаковое строение электронной оболочки, поэтому химические и физические свойства изотопов почти одинаковы. Изотопы занимают одно и тоже место в периодической системе.

Если элемент состоит только из двух изотопов, содержание каждого из них может быть вычислено из атомных масс элемента и его изотопов и **по правилу смешения**.

Задача 25. Бор состоит из двух изотопов, атомные массы которых 10 и 11. Атомная масса бора 10,82. Вычислить содержание в боре каждого из изотопов.

Решение: Из правила смешения следует:

$$\frac{\text{изотоп } 10}{\text{изотоп } 11} = \frac{11 - 10,82}{10,82 - 10} = \frac{0,18}{0,82} = \frac{9}{41}$$

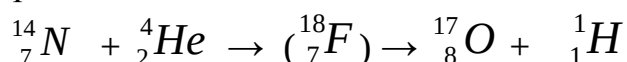
Чтобы выразить содержание изотопов в процентах, надо 100% разделить пропорционально найденному отношению:

$$\text{Изотоп } 10 \text{ содержится в количестве } \frac{9}{50} \cdot 100\% = 18\%,$$

$$\text{Изотоп } 11 \text{ содержит в количестве } \frac{41}{50} \cdot 100\% = 82\%$$

• **Ядерные реакции** – это превращение одних атомных ядер в другие в результате их взаимодействия с элементарными частицами и друг с другом.

Первое искусственное ядерное превращение атомов одного химического элемента в другой было осуществлено Э.Резерфордом (1919 г.). Ему удалось при облучении α – частицами превратить азот в кислород с выделением протона. Промежуточное неустойчивое составное ядро в этой реакции – изотоп фтора



Ядерные реакции, как и химические, выражаются уравнениями. В уравнении ядерной реакции символы исходных ядер и частиц записываются в левой части, а получающихся веществ – в правой.

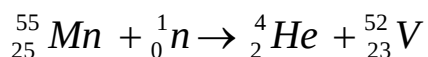
Написание уравнение таких реакций основано на законах сохранения массы и заряда. Уравнения ядерных реакций должны удовлетворять правилу равенства сумм индексов:

а) сумма массовых чисел ядер и частиц, вступающих в реакцию, равна сумме массовых чисел ядер и частиц в правой части – продуктов реакции.

б) алгебраическая сумма зарядов всех частиц, вступающих в реакцию, и сумма зарядов образовавшихся частиц – продуктов реакции – равны между собой.

Задача 26. Составить уравнение ядерной реакции, протекающей при бомбардировке ядра атома марганца ${}^{55}_{25}\text{Mn}$ нейтронами, если известно, что в результате реакции образуется гелий и ещё один элемент

Решение: Составим схему реакции: ${}^{55}_{25}\text{Mn} + {}^1_0n \rightarrow {}^4_2\text{He} + \text{Э}$
Подсчитываем массовое число ядра атома нового элемента и его заряд. Находим, что второй из образующихся элементов ванадий. Отсюда, уравнение реакции:

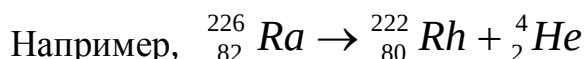


Радиоактивный распад сопровождается излучением α - частиц, β -частиц (электронов) и позитронов (e^+). Сущность радиоактивных превращений может быть сформулирована следующим образом:

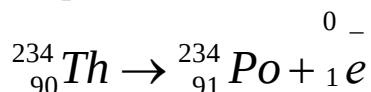
а) α -распад. (α -частица – ядро атома ${}^4_2\text{He}$). Если ядро атома изотопа испускает α -частицу, то при этом образуется ядро изотопа нового элемента с массовым числом на 4 единицы меньше и с зарядом на 2 единицы меньше, т.е. элемент смещается в периодической системе на два номера назад.

$$Z' = Z - 2$$

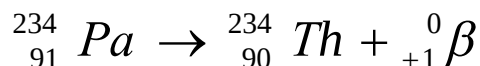
$$A' = A - 4$$



б) β – распад (β –частица – электрон). При испускании электрона образуется новый элемент, который смещается на один номер вперёд, т.е. происходит увеличение заряда ядра излучающего элемента на единицу, массовое число при этом не изменяется. Например,

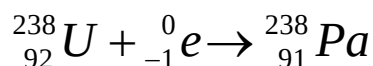


в) Позитронный (β^+) распад (β^+ - частица – позитрон обладает массой электрона и положительным зарядом). При излучении позитронов образуется новый элемент с неизменной атомной массой, но с зарядом ядра на единицу меньше заряда излучающего элемента (элемент как бы смещается по периодической системе на один номер назад).



г) γ – распад. Возбуждённое ядро испускает γ –излучение с очень малой длиной волны, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд остаются неизменными. Химический элемент не смещается в периодической системе, его массовое число не изменяется и лишь ядро его атома переходит из возбужденного состояния в менее возбужденное.

д) Электронный захват. При захвате ядром электрона заряд ядра уменьшается на 1, а массовое число остается прежним, например:



Задача 27. Определить заряд ядра, место в Периодической системе и атомную массу элемента, образовавшегося из урана ${}^{233}_{92}\text{U}$ в результате потери 5α – частиц и 1β – частиц

Решение: Запишем уравнение: ${}^{233}_{92}\text{U} \rightarrow 5\alpha + 1\beta + \text{X}$. При потере α – частицы атомная масса элемента уменьшается на 4, а заряд ядра – на 2. При потере β – частицы атомная масса не изменяется, а заряд ядра увеличивается на 1. Порядковый номер урана 92, потеря 5α – частиц уменьшает заряд ядра на 10, а потеря 1β – частицы увеличивает на 1. Следовательно, порядковый номер или заряд ядра нового элемента будет на 9 единиц меньше заряда ядра атома урана ($92 - 10 + 1 = 83$). Значит, порядковый номер нового элемента 83. Это висмут Bi. Атомная масса урана 233, потеря 5α – частиц уменьшит его на 20, а потеря 1β – частицы массу не изменит. Следовательно, масса полученного изотопа висмута будет $233 - 20 = 213$.

3.5. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ, ПОДУРОВНИ.

Пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют **атомной орбиталью (АО) или электронным облаком**. Орбитали часто изображают квадратиком $\square$, который называется квантовой ячейкой. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако (электронную орбиталь). Формы электронных облаков аналогичны атомным орбиталям.

Любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется **четырьмя квантовыми числами:**

главное квантовое число	n
орбитальное квантовое число	l
магнитное квантовое число	m_l
спиновое квантовое число	m_s

- **Главное квантовое число – (n)** – характеризует общую энергию электрона в атоме, определяет энергетический уровень электрона (период), удалённость его от ядра и размеры электронных облаков

Для реально существующих атомов оно принимает значения целых чисел от 1 до бесконечности (1, 2, 3 и т.д.). На данный момент до 7, соответственно номеру периода в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

- **Энергетический уровень** – это совокупность орбиталей, имеющих одинаковое значение главного квантового числа.

Энергетические уровни обозначают либо цифрами, либо большими буквами латинского алфавита (1 – K, 2 – L, 3 – M, 4 – N, 5 – O, 6 – P, 7 – Q).

С увеличением порядкового номера энергия орбиталей увеличивается.

Число заполняемых электронами энергетических уровней численно равно номеру периода, в котором находится элемент. Например, значение главного квантового числа, равного 1 ($n=1$), отвечает уровню с самой низкой энергией (т.е. наибольшей устойчивости электрона в атоме). На этом уровне электроны связаны с ядром наиболее прочно и находятся на наименьшем расстоянии от ядра.

• **Электронный слой** – это совокупность электронов, находящихся на одном энергетическом уровне.

У элементов главных подгрупп число электронов на последнем квантовом слое равно номеру группы. У элементов побочных подгрупп число электронов на последнем слое равно 2 (исключением медь, серебро, золото, молибден, хром, рутений, платина -1 электрон, у палладия -0).

Энергетические уровни состоят из определённого числа подуровней: первый уровень – из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трёх и т.д. Максимальное количество электронов на подуровне определяется по формуле: $N_{п/у} = 2(2l + 1)$, где l - орбитальное число.

• **Побочное (или орбитальное, или азимутальное) квантовое число (l)** - характеризует энергетические подуровни и обозначает форму электронных орбиталей

• **Энергетический подуровень** - совокупность орбиталей, находящихся на одном энергетическом уровне и имеющих одинаковую форму.

Значит, орбитали одного подуровня имеют одинаковые значения главного квантового числа (n) и орбитального квантового числа и (l). Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения от 0 до ($n - 1$), всего ($n - 1$) значений.

Независимо от номера энергетического уровня каждому значению орбитального квантового числа соответствуют орбитали особой геометрической формы, которые обозначаются латинскими строчными буквами: s, p, d, f .

Энергетический подуровень	s	p	d	f
Орбитальное квантовое число, l	0	1	2	3
Максимальное число электронов	2	6	10	14

На одном энергетическом уровне могут находиться орбитали (электронные облака), которые имеют различные геометрические формы.

Первый энергетический уровень имеет один подуровень, второй - два подуровня, третий - три подуровня и так далее.

Так, для $n = 1$ (первый слой), $l = 0$ (s), для $n = 2$, $l = 0, 1$ (s,p), для $n = 3$, $l = 0, 1, 2$ (s,p,d), при $n = 4$, $l = 0, 1, 2, 3$ (s,p,d, f). Число подуровней в каждом энергетическом уровне равно его главному квантовому числу. Больше четырёх подуровней не заполняется.

Формы электронных облаков, соответствующие различным значениям l , представлены на рис. 5.

s – Орбиталь имеет сферическую форму с увеличением электронной плотности по мере приближения к ядру.

p – Орбиталь напоминает по форме объёмную восьмёрку или гантель, расположенной по осям координат по обе стороны от ядра (p_x, p_y, p_z).

d – Орбиталь имеет более сложную форму. Большинство из них представляют собой две объёмные восьмёрки со взаимно перпендикулярными осями, в точке их пересечения находится узел орбитали (ядро атома). Форма орбиталей **f**- типа ещё более сложна

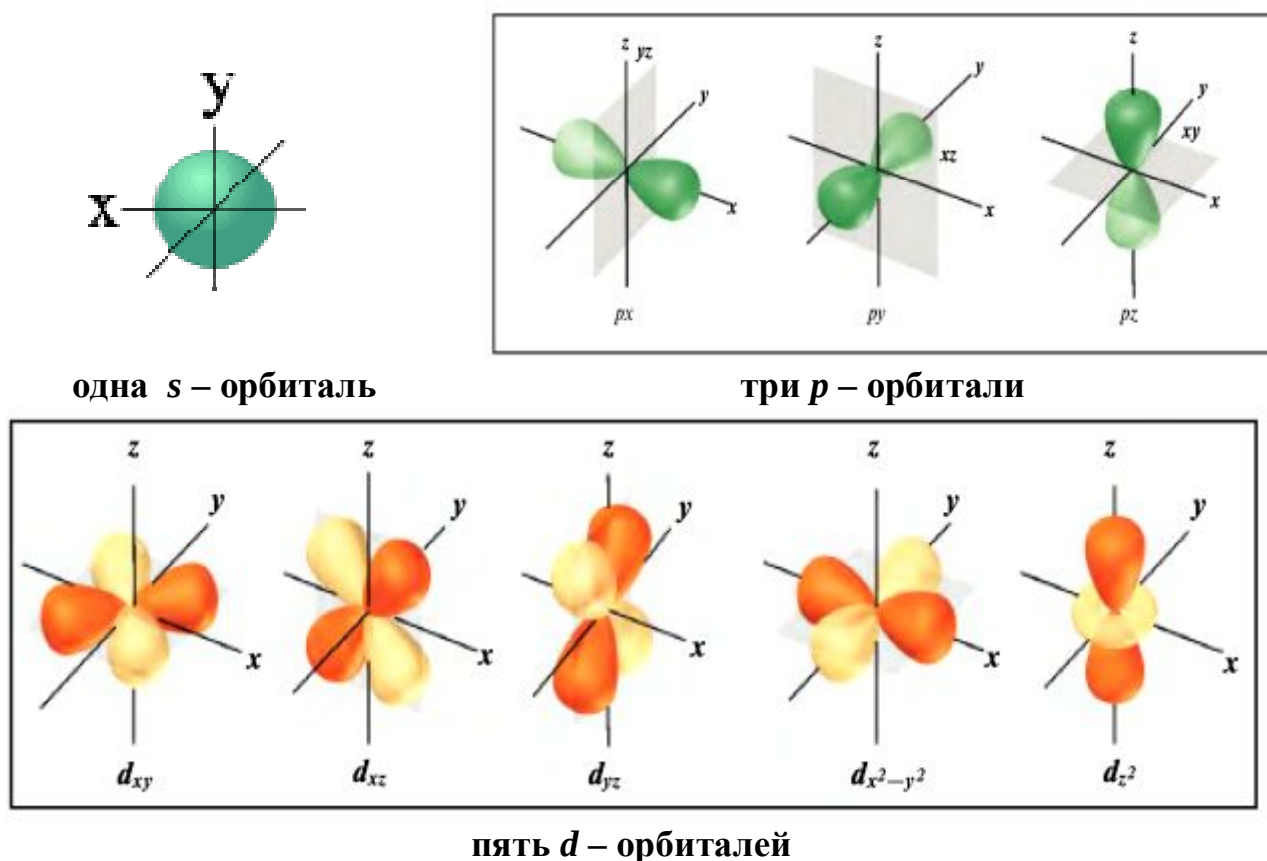


Рис. 5. Формы и ориентация в пространстве s, p и d – орбиталей.

Свойства элементов тесно связаны со строением их атома. Например, все атомы элементов I группы главной подгруппы H, Li, Na, Rb, Cs, Fr имеют на внешнем энергетическом уровне по одному s - электрону, атомы элементов IV группы главной подгруппы C, Si, Ge, Se, Pb - два s - электрона и два p - электрона (т.е. внешний энергетический уровень атомов IV группы главной подгруппы имеет одинаковую электронную конфигурацию s^2p^2) и т.д.

Конфигурация внешнего энергетического уровня атомов элементов V группы главной подгруппы – s^2p^3 , VI – s^2p^4 , VII – s^2p^5 , VIII – s^2p^6

Элементы III - VIII группы главной подгруппы называются p -элементами и принадлежат к p -семейству. Элементы побочных подгрупп принадлежат к d -электронному семейству.

Все элементы периодической системы пронумерованы по порядку.

● **Магнитное квантовое число (m_l)** – характеризует ориентацию орбиталей (электронных облаков) в пространстве.

Указывает на число возможных ориентаций электронных орбиталей в пространстве на данном подуровне. Может принимать целочисленные значения и изменяться от $-l$ до $+l$, включая 0. Всего возможных значений магнитного квантового числа или число атомных орбиталей при заданном l равно $(2l+1)$.

Совокупность значений n , l и m_l определяет атомную орбиталь. Количество атомных орбиталей в пределах данного орбитального квантового числа различно. При значении орбитального квантового числа, равного нулю ($l = 0$) магнитное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю $m = 0$. Это s -орбитали. При значении орбитального квантового числа, равном единице ($l = 1$), магнитное квантовое число имеет три значения ($2l+1=3$): $m = -1, 0, +1$. Три значения магнитного числа характеризуют три состояния p -электронов, что соответствует ориентации p -облаков в пространстве в трёх взаимно перпендикулярных областях по осям x, y, z .

Для d -орбиталей ($l=2$) – возможно пять значений магнитного квантового числа ($2l + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Для f -орбиталей ($l=3$) - семь значений ($2l+1=7$): $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Таким образом, на s -подуровне - одна, на p -подуровне - три, на d -подуровне - пять, на f -подуровне - 7 орбиталей.

Отсюда:

Подуровень s - 1 s орбиталь и 2 электрона (s^2) □

Подуровень p - 3 p орбитали и 6 электронов (p^6) □□□

Подуровень d - 5 d орбиталей и 10 электронов (d^{10}) □□□□□

Подуровень f - 7 f орбиталей и 14 электронов (f^{14}) □□□□□□□

Электрон, двигаясь в поле ядра, обладает собственным моментом импульса, характеризующим его веретенообразное вращение вокруг собственной оси. Это свойство электрона называется спином. Спин может быть положительным и отрицательным. Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением.

● **Спиновое квантовое число (m_s)** - характеризует величину и ориентацию спина – вращение электрона вокруг своей оси и принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$.

Электрон со спином $(+1/2)$ условно изображают $\uparrow$, со спином $(-1/2)$ $\downarrow$.

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях в табл. 5.

Таблица 5

Строение энергетических уровней атома

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

3.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ.

Последовательность заполнения орбиталей электронами в атомах элементов по энергетическим уровням и подуровням определяется следующими основными правилами или принципами:

- **Принцип минимума энергии.**

Он заключается в том, что электроны занимают наиболее энергетически выгодную орбиталь. В пределах одного электронного слоя наименьшим значением энергии электрон обладает, находясь на s – орбитали, далее следуют p - d - и f - типа.

- **Принцип Паули или запрет Паули (1925 г., швейцарский физик)**

В атоме не может быть двух и более электронов, обладающих одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел

Это означает, на одной орбитали не может располагаться более двух электронов, при этом данные электроны должны различаться значением спинового квантового числа, т.е. направлением спина. Действительно, если $n = 1$, то l и m_l могут иметь нулевые значения. Поэтому электроны с $n=1$ могут отличаться только значением спинового квантового числа. Следовательно, на первом энергетическом уровне, в s – состоянии (одна орбиталь), может быть только два электрона. На втором энергетическом уровне электроны занимают два подуровня: s и p . На одной s -орбитали и трёх p -орбиталях второго уровня может находиться восемь электронов, в p -состоянии – шесть, в d – состоянии –десять и т.д.

Из принципа Паули вытекает следствие:

Максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа:

$$N_y = 2n^2$$

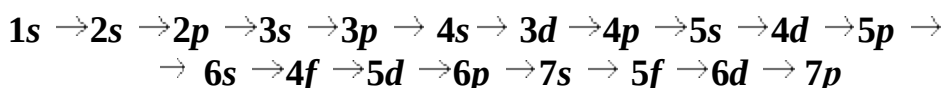
где n – номер периода или главное квантовое число.

Если на атомной орбитали находится один электрон, то он называется **неспаренным**. Два таких электрона на одной орбитали с противоположными спинами, называются **спаренными**.

• **Правила Клечковского.**

Электроны заполняют орбитали в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) (первое правило). При равенстве этой суммы в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа (второе правило).

В соответствии с принципом наименьшей энергии заполнение орбиталей происходит в следующем порядке:



Так, значению $n + l = 5$ соответствуют энергетические подуровни $3d$ ($n = 3, l = 2$), $4d$ ($n = 4, l = 2$) и $5s$ ($n = 5, l = 0$), т.е. тот порядок, в котором они располагаются на энергетической шкале.

Исключение из правила Клечковского наблюдаются для элементов d и f – подуровней - медь Cu , молибден Mo , хром Cr , серебро Ag .

• **Правило Гунда (1927 г.).**

При данном значении l (т.е. в пределах одного подуровня) электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Это соответствует устойчивому состоянию атома и означает, что при заполнении электронами одинаковых орбиталей электроны располагаются, в первую очередь, по одному на каждой орбитали, и лишь потом начинается заселение этих орбиталей вторыми электронами, но уже с противоположным спином. Суммарный спин спаренных электронов равен нулю.

Рассмотрим действие правила Гунда на примере элемента азота (${}_7N - 1s^2 2s^2 2p^3$). На 2-м электронном уровне есть три одинаковых $2p$ -орбитали: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Электроны заселят их так, что на каждой из этих p -орбиталей окажется по одному электрону (рис. 6). Объясняют это тем, что в соседних ячейках электроны меньше отталкиваются друг от друга, как одноименно заряженные частицы.

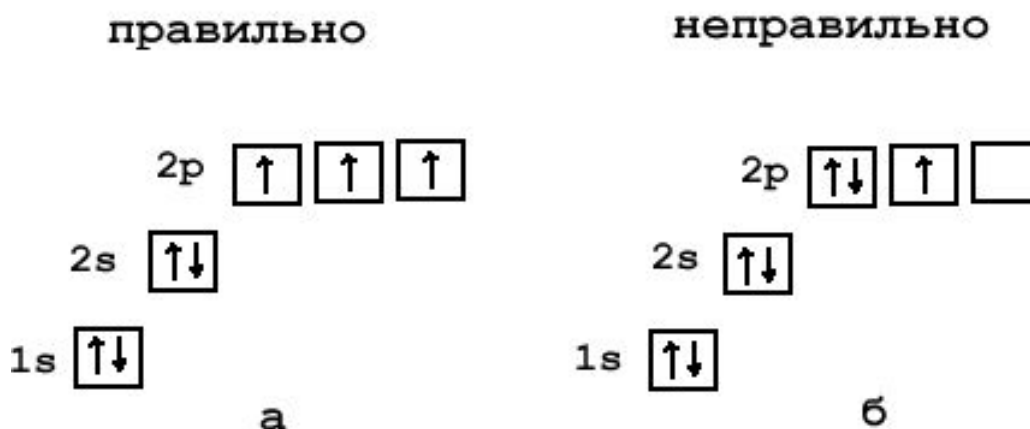


Рис. 6. Правильная (а) и неправильная (б) орбитальная диаграмма азота

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется **электронной конфигурацией** этого атома. Изображается следующим образом: каждому энергетическому уровню соответствует определённое главное квантовое число, обозначаемое арабской цифрой. За каждой цифрой следует буква, соответствующая энергетическому подуровню и обозначающая орбитальное квантовое число. Число электронов на орбиталях данного подуровня указывается в верхнем индексе справа от буквы.

Например, $3d^5$ - означает, что 5 электронов находится на $3d$ -подуровне.

Число энергетических уровней атома данного элемента равно номеру периода. Число валентных электронов атома равно номеру группы, в которой находится элемент.

- **Порядковый номер элемента** указывает на заряд ядра его атома, а, следовательно, и на общее количество электронов в атоме.

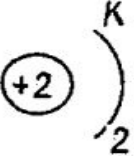
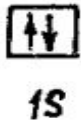
- **Валентность элемента** определяется количеством неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне (для s и p – элементов) и на внешнем и незавершённом предвнешнем подуровне (для d - элементов).

Потеря электронов с предпоследнего слоя наблюдается у элементов, расположенных в чётных рядах больших периодов. Спаренные электроны наружных слоёв при наличии в этих слоях свободных ячеек могут распариться. Тогда количество неспаренных электронов в электронной структуре атома увеличивается. В связи с этим различают невозбуждённое и возбуждённое состояния атома. Высшая валентность элемента равна числу неспаренных электронов в возбуждённом состоянии атома. Орбиталь с минимальной энергией – это $1s$ – орбиталь.

Электронные формулы атомов и ионов.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется **электронной конфигурацией этого атома.**

Первый период. У элементов 1-го периода Периодической системы – водорода и гелия – заполняется единственная $1s$ – орбиталь, которая максимально вмещает два электрона. У атома водорода орбиталь занята его единственным электроном. $Z=1$, поэтому электронная формула или электронная конфигурация атома водорода имеет вид $1s^1$; атом He, $Z = 2$, оба электрона атома гелия размещаются на $1s$ – орбитали, следовательно, электронная конфигурация атома гелия ${}^2\text{He}$: $1s^2$. Электронная оболочка гелия завершена и очень устойчива, это благородный газ. Поскольку у водорода и гелия заполняется орбиталь s – типа, эти элементы относят к s – семейству (или к семейству s – элементов).

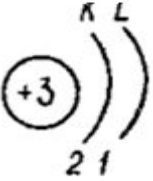
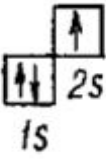
Схема элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
${}^2\text{He}$ гелий		$1s^2$	

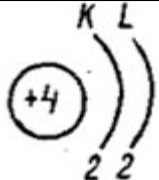
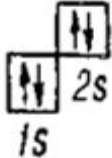
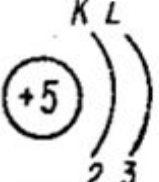
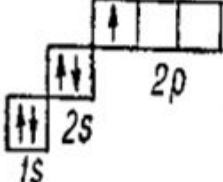
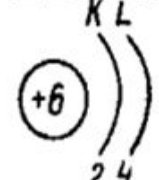
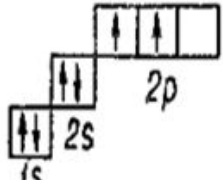
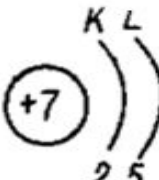
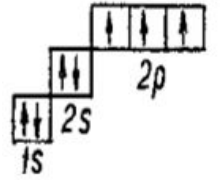
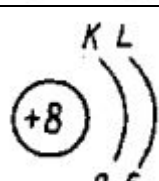
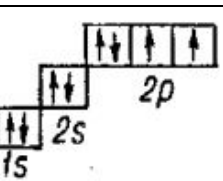
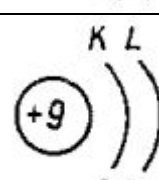
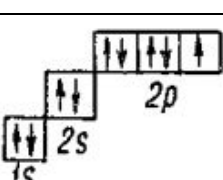
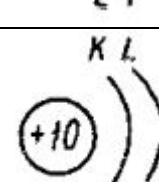
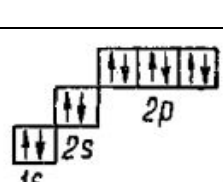
Второй период. У элементов второго периода заполнен первый электронный слой и заполняется второй ($2s$ и $2p$ орбитали), причём сначала орбиталь s – подуровня, а затем три орбитали p – подуровня. Начинается второй период литием. Третий электрон в атоме лития занимает $2s$ – орбиталь. Электронная формула атома лития ${}^3\text{Li}$: $1s^2 2s^1$. Электрон $2s^1$ намного слабее связан с ядром атома, чем $1s$ – электроны, поэтому атом лития может легко терять его, образуя положительно заряженный ион Li^+ .

В таблицах 6-8 представлены некоторые схемы электронного строения, электронные и электронно-графические формулы атомов элементов, III и IV периодов.

Таблица 6.

Элементы II периода

Схема элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
${}^3\text{Li}$ литий		$1s^2 2s^1$	

${}^4\text{Be}$ бериллий		$1s^2 2s^2$	
${}^5\text{B}$ бор		$1s^2 2s^2 2p^1$	
${}^6\text{C}$ углерод		$1s^2 2s^2 2p^2$	
${}^7\text{N}$ азот		$1s^2 2s^2 2p^3$	
${}^8\text{O}$ кислород		$1s^2 2s^2 2p^4$	
${}^9\text{F}$ фтор		$1s^2 2s^2 2p^5$	
${}^{10}\text{Ne}$ неон		$1s^2 2s^2 2p^6$	

Начинается следующий, третий период ($n=3$) натрием $\text{Na}: 3s^1$, заканчивается аргоном $\text{Ar}: 3s^2 3p^6$ и т.д.

Таблица 7

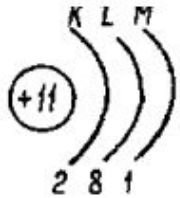
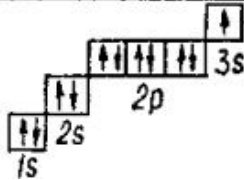
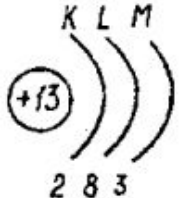
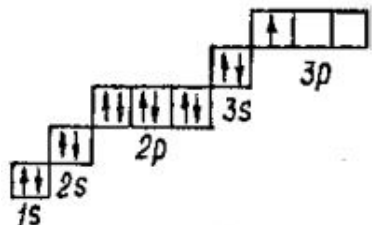
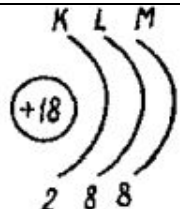
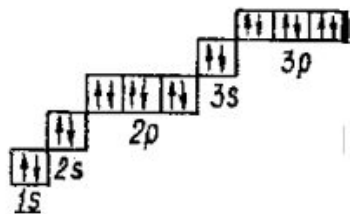
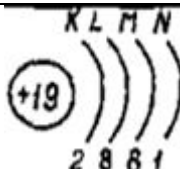
Схема элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_{11}\text{Na}$ натрий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	
$_{12}\text{Mg}$ натрий	Напишите самостоятельно		
$_{13}\text{Al}$		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	
Электронные конфигурации атомов $_{14}\text{Si}$, $_{15}\text{P}$, $_{16}\text{S}$, $_{17}\text{Cl}$ напишите самостоятельно			
$_{18}\text{Ar}$		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	

Таблица 8

Элементы IV периода

Схема элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_{19}\text{K}$ калий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	

${}_{20}\text{Ca}$ кальций		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	
${}_{21}\text{Sc}$ скандий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	
${}_{22}\text{Ti}$ титан		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	
${}_{23}\text{V}$ ванадий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	
${}_{24}\text{Cr}$ хром		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	

При написании электронных формул следует учитывать «проскок» электрона, который начинается с элементов 4 периода. По правилу Клечковского должны заполнять не 3d, а 4s уровень, т.е. начинать новый период. Калий К: $[\text{Ar}]4s^1$, кальций Са: $[\text{Ar}]4s^2$. Теперь начинается заполнение 3d орбиталей, их пять, следовательно, таких d-элементов окажется десять. Скандий Sc: $3d^1 4s^2$, ... цинк Zn: $3d^{10} 4s^2$.

Также следует учесть и **два обстоятельства**:

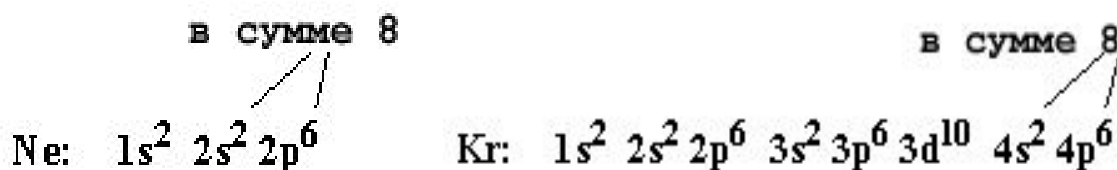
1- электронные конфигурации **атомов хрома, меди, молибдена, серебра, золота**. У атома хрома Cr, например, вместо $3d^4 4s^2$ будет $3d^5 4s^1$, у атома меди Cu: вместо $3d^9 4s^2$ - $3d^{10} 4s^1$. Это связано с особой устойчивостью полузаполненных и полностью заполненных электронных оболочек.

2. - Хотя заполняется сначала 4s, а потом 3d орбиталь, при ионизации первыми уходят именно s-электроны. Co: $3d^7 4s^2 \rightarrow \text{Co}^{2+}: 3d^7 4s^0$.

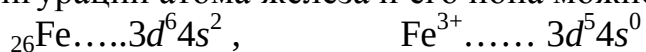
По наличию на внешнем слое лишь одного электрона (за счёт «провала» одного из 4s – электронов в 3d – подслой) медь, а также серебро ($4d^{10} 5s^1$) и золото ($5d^{10} 6s^1$) относятся к I группе. Кобальт ($3d^7 4s^2$) и никель ($3d^8 4s^2$), родий ($4d^8 5s^1$) и палладий ($4d^{10}$), иридий ($5d^7 6s^2$) и платина ($5d^9 6s^1$) оказываются вне групп периодической системы.

Закончив заполнять 3d-орбиталь, переходим к 4p ($4 + 1 = 5$) и подходим к криптону Kr: $3d^{10}4s^24p^6$. Дальше ситуация повторяется с d-электронами и f-электронами - 4d ($4+2=6$), 4f ($4+3=7$), в то время как 5s ($5+0=5$). Сначала заполняется 5s (Rb, Sr), затем 4d (Y - Cd), и, наконец 5p ($5+2=7$, как и у 4d). Закончили на Xe: $4d^{10}5s^25p^6$. Теперь заполняется 6s орбиталь, у нее $6+0=6$, меньше, чем у 5d и 4f. После лантана La: $5d^16s^2$ начинается заполнение 4f орбиталей и получаем 14 лантаноидов.

Рассмотрим электронные формулы двух других благородных элементов с зарядом ядра 10 и 36 - неона и криптона. В их атомах содержится соответственно 10 и 36 электронов. Используя рис. 2-8 и правила заполнения электронных уровней получим:



Итак, электронные формулы этих благородных газов показывают, что неон имеет заполненный 2-й внешний уровень ($n=2$), а криптон - заполненный 4-й внешний уровень ($n=4$). На каждом таком полностью заполненном уровне находится по 8 электронов. Электронные формулы ионов - если атом отдаёт или принимает электроны, он превращается в ион. Например, переход железа в состояние Fe^{3+} связано с отдачей трёх электронов, следовательно, электронные конфигурации атома железа и его иона можно записать так:



Изображение электронной конфигурации атома в виде формулы имеет один недостаток: по ней трудно определить число неспаренных электронов на орбиталях с одинаковым значением энергии. Поэтому для большей наглядности строение электронной оболочки можно изображать **графически** с помощью, так называемых, **квантовых ячеек**. Каждую орбиталь изображают в виде квадратика (квантовой ячейки), а электрон обозначают стрелкой, направление которой показывает направление спина. Свободная клетка - свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении.

В зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами последний, все элементы делят на **четыре** электронных **семейства**:

1. **s-элементы** (элементы *s-семейства*):- это элементы, в атомах которых последним заполняется s-подуровень внешнего электронного слоя. К ним относятся первые два элемента каждого периода.

2. **p-элементы** (элементы *p-семейства*): это элементы, в атомах которых последним заполняется p-подуровень внешнего электронного слоя. Это последние шесть элементов каждого периода (кроме первого и седьмого).

3. **d-элементы** (элементы *d-семейства*): это элементы, в атомах которых последним заполняется d-подуровень предвнешнего электронного слоя, а на внешнем уровне остается один или два электрона (у Pd — нуль). К ним

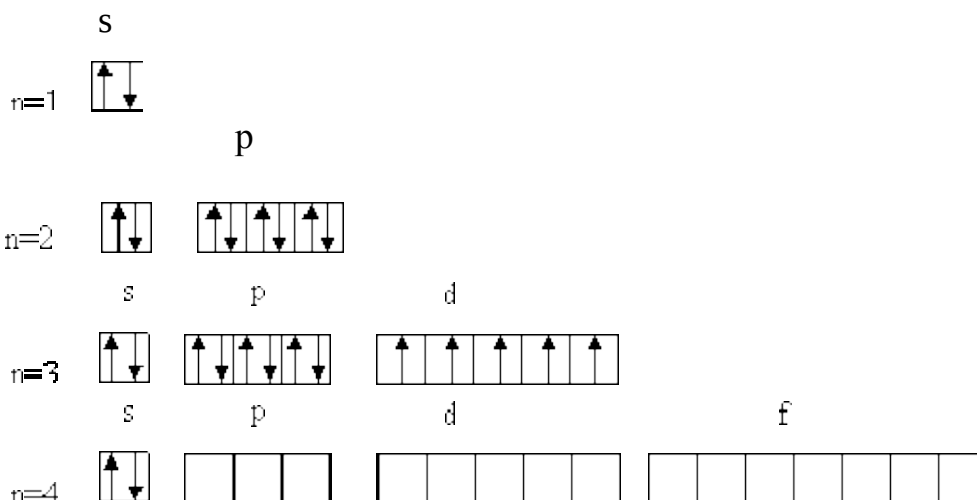
относятся переходные элементы, они составляют побочные подгруппы всех восьми групп.

4. *f*-элементы (элементы *f*-семейства): это элементы, в атомах которых последним заполняется *f*-подуровень третьего снаружи электронного слоя, а на внешнем уровне остается два электрона. Это лантаноиды и актиноиды, которые располагаются в нижней части периодической системы.

Элементы одного типа имеют ряд общих химических свойств.

Пример 28. Составить электронную и электронно-графическую формулы атома марганца Mn. Порядковый номер 25. К какому электронному семейству относится этот элемент?

Решение: ${}_{25}\text{Mn} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$



Последний электрон атома марганца занимает *d* - орбиталь, следовательно, марганец относится к *d* - семейству, находится в 4 периоде VII группы.

3.7. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.

Периодический закон и Периодическая система химических элементов – это вершина развития химической науки. Периодический закон – один из важнейших законов химии. Этот закон открыл в 1869 г. русский учёный – химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907).

В основу своей работы по классификации химических элементов Д.И. Менделеев положил два их основных и постоянных признака: величину атомной массы и свойства образованных химическими элементами веществ.

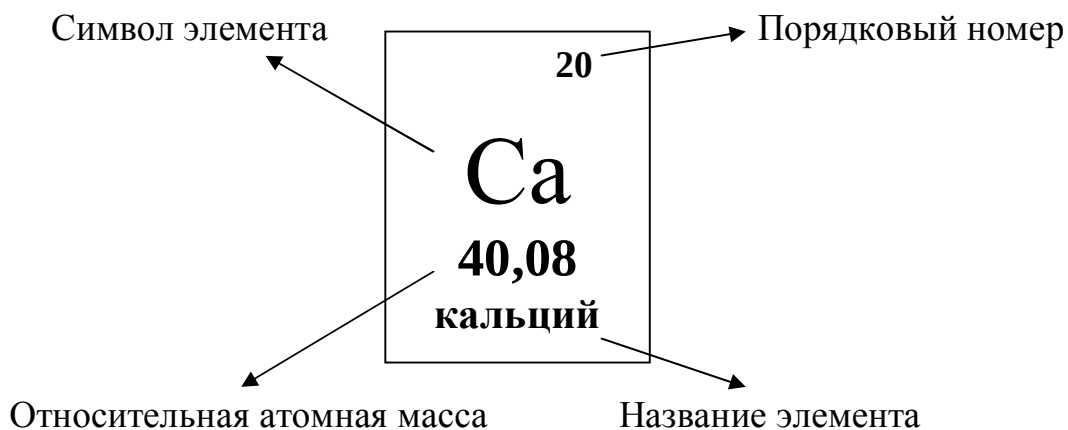
• Классическая формулировка:

Свойства элементов, а поэтому и свойства образуемых ими простых и сложных веществ, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

- **Современная трактовка:**

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

На основе Периодического закона Д.И. Менделеев создал Периодическую систему химических элементов, которая является его графическим выражением. Каждый элемент занимает определённое место (клетку) в периодической системе и имеет свой порядковый (атомный) номер. Например:



Периодическая система элементов отражает электронное строение. Существуют различные формы Периодической системы. Мы будем использовать и изучать короткую форму. Главный принцип построения Периодической системы - выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. В настоящее время она содержит 118 элементов и состоит из семи периодов, десяти рядов и восьми групп.

- **Период** - горизонтальный ряд элементов таблицы с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов.

Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом) и заканчиваются благородным газом ($ns^2 np^6$), за исключением VII периода, который является незавершённым.

Периоды подразделяются на малые (первые три) и большие (остальные). В первом периоде находятся 2 элемента (водород и гелий), во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в седьмом - 21 элемент. Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются *порядковыми* или *атомными номерами*.

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 свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятом, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов.

В шестом периоде вслед за лантаном располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58-71, называемых *лантаноидами*. Лантаноиды помещены отдельно внизу таблицы, а в клетке звездочкой указано на последовательность их расположения в системе: La-Lu. Химические свойства лантаноидов очень сходны. Все они являются реакционноспособными металлами, реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода.

В седьмом периоде по типу лантаноидов вынесены в отдельный ряд 14 элементов с порядковыми номерами 90-103, идущие за актинием - семейство *актиноидов* Ac-Lr. Если для лантаноидов характерна валентность III, то у актиноидов она различна. Они в своих соединениях проявляют больше различных степеней окисления. Например, степень окисления актиния (+3), а урана (+3), (+4), (+5) и (+6).

● **Группа** – вертикальный столбец элементов (обозначена римскими цифрами) с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы.

Номер группы показывает высшую валентность элемента (кроме O, F, элементов подгруппы меди и восьмой группы). Номер группы также связан со степенью окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Высшая положительная степень окисления элемента равна номеру группы, в которой он находится. 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, рутения и ксенона. Каждая группа состоит из двух подгрупп — *главной* и *побочной*, что в периодической системе подчеркивается смещением одних вправо, а других влево.

Главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних *ns*- и *np*- подуровнях. В главных подгруппах расположены как металлы, так и неметаллы.

Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем *ns*- подуровне и внутреннем $(n - 1) d$ - подуровне (или $(n - 2) f$ - подуровне).

VIII группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы гелия, которую составляют благородные газы, она содержит побочную подгруппу - 9 элементов: семейство железа (Fe, Co, Ni) и семейство платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп значительно различаются. Например, в VII группе главной подгруппе находятся неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочной — металлы Mn, Tc, Re. Таким образом, подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы. Первый, второй и третий периоды периодической системы содержат элементы только главных подгрупп.

Все элементы, кроме гелия, неона и аргона, образуют кислородные соединения; существует всего восемь форм кислородных соединений. В периодической системе их часто изображают общими формулами - $\text{Э}_2\text{O}$, ЭO ,

$\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭO_2 , $\text{Э}_2\text{O}_5$, ЭO_3 , $\text{Э}_2\text{O}_7$, ЭO_4 (кроме инертных газов), где Э – элемент данной группы.

Элементы главных подгрупп, начиная с IV по VII группы - образуют газообразные водородные соединения. Форм таких соединений четыре. Их также изображают общими формулами - ЭH , ЭH_2 , ЭH_3 , ЭH_4 .

Например: HCl , HBr , NH_3 , CH_4 .

Гидраты высшего оксида – ЭOH , Э(OH)_2 , Э(OH)_3 , $\text{H}_2\text{ЭO}_3$, $\text{H}_3\text{ЭO}_4$, $\text{H}_2\text{ЭO}_4$, $\text{H}_4\text{ЭO}_4$. Например: NaOH , Ca(OH)_2 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4

Металлы I-III групп главных подгрупп с водородом образуют нелетучие водородные соединения.

Для некоторых главных подгрупп применяют групповые названия:

I - *щелочные металлы*, II - *щелочноземельные металлы*, V – *пниктогены*, VI - *халькогены*, VII - *галогены*, VIII - *благородные газы*. Свойства элементов в подгруппах закономерно изменяются: сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. Металлические свойства наиболее сильно выражены у франция, затем у цезия; неметаллические — у фтора, затем — у кислорода.

В главных подгруппах (сверху вниз) химические свойства элементов могут меняться в широком диапазоне: от неметаллических к металлическим. Например, в главной подгруппе V группы азот - неметалл, а висмут - металл. В Периодической системе **типичные металлы** расположены в I группе (Li - Fr), II (Mg - Ra) и III (In, Tl).

Неметаллы расположены в группах VII (F - At), VI (O - Te), V - (N-As), IV (C, Si) и III (B).

Некоторые элементы главных подгрупп (Be, Al, Ge, Sb, Po и др.), а также многие элементы побочных подгрупп проявляют как металлические, так и неметаллические свойства (явление амфотерности).

3.8. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.

Периодическая таблица систематизирует не только элементы, но и самые разнообразные их свойства. Достаточно иметь перед глазами Периодическую таблицу для того, чтобы правильно ответить на множество вопросов. Периодическая таблица отражает следующий ряд закономерностей. Перечислим только важнейшие из этих закономерностей:

а) Закономерности, связанные с металлическими и неметаллическими свойствами элементов.

- При перемещении справа налево вдоль периода металлические свойства элементов усиливаются. В обратном направлении - возрастают неметаллические свойства. Это объясняется тем, что правее находятся элементы, электронные оболочки которых ближе к октету. Элементы в правой части периода менее склонны отдавать свои электроны для образования металлической связи и вообще в химических реакциях. Например, углерод -

более выраженный неметалл, чем его сосед по периоду бор, а азот обладает еще более яркими неметаллическими свойствами, чем углерод.

Слева направо в периоде также увеличивается и заряд ядра. Следовательно, увеличивается притяжение к ядру валентных электронов и затрудняется их отдача. За понятным исключением водорода и гелия (их оболочки близки к завершению или завершены!), все s-элементы являются металлами; p-элементы могут быть как металлами, так и неметаллами, в зависимости от того - в левой или правой части таблицы они находятся.

У d- и f-элементов, как мы знаем, есть "резервные" электроны из "предпоследних" оболочек, которые усложняют простую картину, характерную для s- и p-элементов. В целом d- и f-элементы гораздо охотнее проявляют металлические свойства.

При перемещении **сверху вниз вдоль групп** усиливаются металлические свойства элементов.

б) Закономерности, связанные с размерами атомов.

Атомы различных элементов имеют разные размеры и разные массы. Так как атомы имеют форму шара, их размеры характеризуются диаметром или радиусом. Самый маленький атом – это атом водорода, его диаметр приблизительно равен $1 \cdot 10^{-8}$ см, или $1 \cdot 10^{-10}$ м. Диаметр атома хлора равен приблизительно $1,8 \cdot 10^{-8}$ см и т.д. Для выражения таких маленьких величин часто используются единицы длины, которые называются ангстремами (А) или нанометрами (нм): $1 \text{ А} = 10^{-10} \text{ м}$, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$

• **Радиус атома и иона** - Чем больше атомный радиус, тем слабее удерживаются внешние электроны.

Радиусы атомов металлов при перемещении слева направо **вдоль периода** (с ростом порядкового номера элемента) **уменьшаются**, так как при одинаковом числе электронных слоёв возрастает заряд ядра, а, следовательно, и притяжение им электронов. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. Так, радиус атома лития 0,155 нм, углерода – 0,077 нм, кислорода – 0,066 нм.

В пределах каждой подгруппы элементов, как правило, радиусы атомов **увеличиваются** сверху вниз, так как возрастает число энергетических уровней, заполнено больше электронных оболочек.

Радиусы ионов отличаются от радиусов атомов, так как они или лишились нескольких электронов, или присоединили последние. Поэтому **радиусы положительно заряженных ионов меньше, а радиусы отрицательно заряженных ионов больше радиусов соответствующих атомов**. Например, в пределах одной группы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением номера элемента (заряда ядра).

в) Закономерности, связанные с окислительно - восстановительными свойствами.

Окислительно-восстановительные свойства элементов определяются способностью их нейтральных атомов терять или приобретать электроны.

Количественно эту способность выражают *энергией ионизации* (потенциалом ионизации) и *сродством к электрону*.

- **Энергией ионизации** - это количество энергии, необходимое для отрыва наиболее слабого электрона от невозбуждённого атома, иона или молекулы.

Энергия ионизации выражается в кДж/моль или электронвольтах эВ (применительно к одному атому). $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Её часто называют ***потенциалом ионизации***.

Энергия ионизации является мерой восстановительной способности атома. Чем ниже значение энергии ионизации, тем выше восстановительная способность атомов элементов. Атомы, теряя электроны, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы).

В пределах одного периода с увеличением атомного (порядкового) номера элемента **энергия ионизации увеличивается** слева направо.

В подгруппах s- и p- элементов с увеличением порядкового номера элемента она **уменьшается сверху вниз**, в подгруппах **d- элементов** при увеличении заряда ядра энергия ионизации увеличивается. Уменьшение энергии ионизации в подгруппах s- и p- элементов связано с увеличением радиусов атомов при аналогии их электронных структур. Увеличение энергии ионизации в подгруппах d- элементов обусловлено тем, что при значительном росте заряда ядра радиус атома почти не изменяется.

- **Сродством к электрону** – это количество энергии, которая выделяется или поглощается в результате присоединения 1 моль электронов к 1 моль нейтрального атома данного элемента с превращением его в отрицательный ион

Единицы сродства к электрону те же, что и для потенциала ионизации. Сродство к электрону служит мерой окислительной активности атома: чем выше сродство к электрону, тем прочнее атом удерживает чужой электрон, тем выше его окислительные (неметаллические) свойства.

В периоде слева направо сродство к электрону **увеличивается**.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра элементов **сверху вниз сродство к электрону уменьшается**.

Наибольшим сродством к электрону обладают p – элементы VII группы (галогены), т.к. при присоединении одного электрона к нейтральному атому, они приобретают законченную электронную конфигурацию благородного газа. Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону.

Для оценки способности атомов к присоединению и отдаче электронов введено понятие электроотрицательность (американский учёный Лайнус Полинг, 1932 г.).

- **Электроотрицательность элемента (ЭО)** - это величина, количественно характеризующая способность атома оттягивать к себе общие электронные пары.

Электроотрицательность является безразмерной величиной. Мерой электроотрицательностей служит полусумма потенциала ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности элемента, тем

сильнее выражены его окислительные (неметаллические) свойства. Элемент же, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства. Для удобства вместо абсолютных значений электроотрицательностей используют значения относительной электроотрицательности (ОЭО). В настоящее время получила распространение относительных электроотрицательностей элементов шкала Полинга, значения которых представлены в табл. 9.

Таблица 9

Относительные электроотрицательности элементов

Период	Г р у п п ы э л е м е н т о в									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 2,10									He —
2	Li 1,01	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,0			Ne —
3	Na 0,97	Mg 1,23	Al 1,6	Si 1,9	P 2,20	S 2,60	Cl 3,0			Ar —
4	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 2,10	Se 2,48	Br 2,8			Kr —
5	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 2,5			Xe —
6	Cs 0,86	Ba 0,97	*La)	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 —
7	Fr 0,86	Ra 0,97	**Ac)							

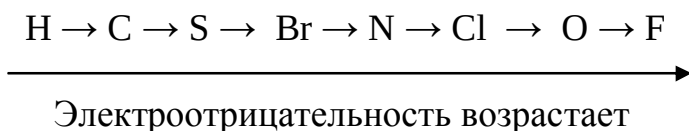
Примечания:

1. ***La)** - Лантаноиды имеют значения относительных электроотрицательностей в области 1,08 – 1,14;
2. ****Ac)** - Actиноиды имеют значения относительных электроотрицательностей в области 1,11 – 1,20;
3. Элементы VIII группы периодической системы (благородные газы) имеют нулевую электроотрицательность;

Электроотрицательность подчиняется Периодическому закону: **в периоде (слева направо) с увеличением заряда ядра величины ОЭО элементов возрастают, в главных подгруппах (сверху вниз) с увеличением заряда ядра атомов значения величины ОЭО - уменьшаются.** Это связано с

возрастанием числа электронных оболочек, на последней из которых электроны притягиваются к ядру все слабее и слабее.

Наибольшей электроотрицательностью обладает фтор F(4,0), поэтому он является наиболее электроотрицательным элементом, это самый активный неметалл, сильный окислитель. Важнейшие неметаллы по усилению их ЭО можно расположить в следующий ряд:



Наименьшей электроотрицательностью обладают цезий Cs, франций Fr (ЭО=0,7). Значения электроотрицательности металлов приблизительно равны 1,7 и меньше. Самые активные металлы - наиболее сильные восстановители, а их гидроксиды - сильные основания. Понятие электроотрицательности можно использовать при определении типа химической связи.

г) Закономерности, связанные с валентностью элементов.

- Элементы одной и той же подгруппы имеют аналогичную конфигурацию внешних электронных оболочек и, следовательно, одинаковую валентность в соединениях с другими элементами.

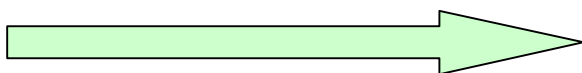
- s-элементы имеют валентности, совпадающие с номером их группы.

- p-элементы имеют наибольшую возможную для них валентность, равную номеру группы. Кроме того, они могут иметь минимальную валентность, равную разности между номером группы (число электронов на внешней оболочке), в которой находится элемент и общим количеством групп 8 (октет).

- d-элементы обнаруживают много разных валентностей, которые нельзя точно предсказать по номеру группы.

- Не только элементы, но и многие их соединения - оксиды, гидриды, соединения с галогенами - обнаруживают периодичность. Для каждой группы элементов можно записать формулы соединений, которые периодически "повторяются", т.е. могут быть записаны в виде обобщенной формулы. Таким образом, можно показать изменения некоторых характеристик элементов:

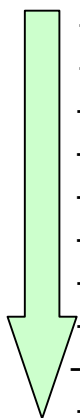
1) в малых периодах (II и III) слева направо:



- заряд ядер атомов увеличивается;
- число электронных слоёв атома не изменяется;
- число электронов на внешнем слое атомов увеличивается от 1 до 8;
- радиус атомов уменьшается;
- прочность связи электронов внешнего слоя с ядром увеличивается;
- энергия ионизации увеличивается;
- электроотрицательность элементов увеличивается;
- сродство к электрону увеличивается;
- металличность элементов уменьшается;

- неметалличность элементов увеличивается.

2) в главных подгруппах сверху вниз:



- число электронных слоёв атомов увеличивается;
- число электронов на внешнем слое атомов одинаково;
- радиус атомов увеличивается;
- прочность связи электронов внешнего слоя с ядром уменьшаются;
- энергия ионизации уменьшается;
- сродство к электрону уменьшается;
- электроотрицательность уменьшается;
- металличность увеличивается;
- заряд ядра атома увеличивается;
- неметалличность уменьшается.

3.9. ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА.

Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона имеет огромное значение для развития химии. Учёные разных стран - У.Одлингс Дж. Ньюлендс (Англия), Ж. Дюма и А.Шангуртуа (Франция), И.Деберейнер и Л.Мейер (Германия) и другие пытались классифицировать химические элементы. Они установили существование групп, похожих по свойствам элементов, но не обнаружили взаимосвязь всех химических элементов. Эту взаимосвязь открыл великий русский учёный Д.И. Менделеев и выразил её в Периодическом законе.

Периодический закон – один из основных законов природы и важнейший закон химии. Он обобщил большое число природных закономерностей. Закон позволяет учёным создавать новые химические элементы и новые соединения элементов, получать вещества с нужными свойствами, предсказывать свойства не открытых ещё элементов, например, 117, 118, 119, 120.

Периодический закон сыграл решающую роль в выяснении сложной структуры атома. С помощью Периодической системы удаётся определить физико - химические константы химических соединений на основе сопоставления известных величин.

Закон помогает разработке новых материалов, подбору катализаторов для различных химических процессов текстильной, лёгкой и полиграфической промышленности.

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Сколько протонов и нейтронов в следующих атомных ядрах $^{18}_8\text{O}$, $^{25}_{12}\text{Mg}$, $^{41}_{19}\text{K}$, $^{67}_{30}\text{Zn}$, $^{81}_{35}\text{Br}$?
2. Элемент сурьма ($_{51}\text{Sb}$) состоит из двух изотопов: $^{121}_{51}\text{Sb}$ (57%) и $^{123}_{51}\text{Sb}$ (43%). Какова относительная атомная масса природной сурьмы?
3. При бомбардировке ядер азота $^{14}_7\text{N}$ α -частицей выделяется протон и ядро ещё одного элемента. Составить уравнение ядерной реакции и установить, какой это элемент.
4. Изотоп никеля – 57 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов железа – 54. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.
5. Какой элемент получится из $^{232}_{90}\text{Th}$ при последовательном излучении 7α – частиц и 6β – частиц?
6. Сколько значений магнитного квантового числа возможно для электронов энергетического подуровня, орбитальное квантовое число которого равно двум, трём?
7. Написать электронные формулы атомов элементов с зарядом ядра: 13, 23, 39, 43, 50. Составить схемы заполнения электронами валентных орбиталей этих атомов.
8. Сколько неспаренных электронов имеют невозбуждённые атомы мышьяка, хрома, хлора, марганца?
9. Почему кислород, находясь с серой в одной группе, в своих соединениях двухвалентный, а сера может быть двух- четырёх - и шестивалентной?
10. Внешние уровни атомов имеют вид: $3s^1$, $2s^22p^3$, $3d^34s^2$, $3s^23p^6$. В каких периодах, подгруппах находятся эти элементы и к каким электронным семействам они принадлежат?
11. Напишите электронные конфигурации следующих ионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , Cu^{2+} , Na^+ , Cr^{3+}
12. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.
13. Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит на $4d$ – подуровне 2 электрона. В каком периоде, группе и подгруппе он находится? К какому электронному семейству относится?
14. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33. Чему равен максимальный спин d -электронов у атома первого и p -электронов у атома второго элементов?
15. На каком основании хлор и марганец помещают в одной группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева? Почему их помещают в разных подгруппах?

ТЕСТЫ К 3 ГЛАВЕ

1. Какая из перечисленных последовательностей заполнения электронами на уровне и подуровне является верной?
A) $3p \rightarrow 4d \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$
B) $3p \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 4d \rightarrow 5s$
C) $3p \rightarrow 4s \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d$
D) $3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$
2. Какие из приведённых электронных конфигураций не соответствуют реальным частицам?
1) $7p^3$ 2) $3p^6$ 3) $3s^2$ 4) $2d^1$ 5) $5d^2$ 6) $3f^{12}$ 7) $2p^4$ 8) $3p^7$
A) 2,3,4,5
B) 2,3,5,7
C) 1,4,6,8
D) 1,6,7,8
3. Электронную конфигурацию внешнего электронного слоя $3s^2 3p^6$ имеют атомы и ионы:
A) Ar^0, Cl^-, S^{2-}
B) Kr^0, K^+, Ca^{2+}
C) Ne^0, Cl^-, Ca^{2+}
D) Ar^0, Cl^-, Ba^{2+}
4. Какая величина одинакова для всех электронов одного уровня?
A) главное квантовое число
B) орбитальное квантовое число
C) магнитное квантовое число
D) спиновое квантовое число
5. Сколько s-электронов имеет d- элемент IV периода VI группы?
A) 5
B) 8
C) 9
D) 7
6. Чему равно орбитальное квантовое число для второго подуровня?
A) 0
B) 3
C) 1
D) 4
7. Какое максимальное число электронов может быть на 4 энергетическом уровне?
A) 14
B) 25
C) 18
D) 32
8. Атом элемента, в котором заполняется d – подуровень:
A) Ni
B) Be

- C) Pb
D) Mg
9. Общее число электронов у иона Mn^{2+} :
A) 53
B) 25
C) 27
D) 55
10. Какое распределение электронов по энергетическим уровням соответствует элементу 3 периода II группы?
A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
B) $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2$
C) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$
D) $1s^2 2s^2 3s^2$
11. При воздействии нейтронами на атом $^{40}_{20}\text{Ca}$ в результате реакции выделился протон. Укажите образовавшийся элемент.
A) ^{41}K
B) ^{40}K
C) ^{40}Se
D) ^{40}Ar
12. В каком ряду значение электроотрицательности элементов уменьшается справа налево?
A) S-Se-Te-Po
B) F-Cl-Br-I
C) Si-P-S-Cl
D) Li-Na-K-Rb
13. Укажите общее число частиц (электронов, протонов, нейтронов) в атоме франция $^{223}_{87}\text{Fr}$
A) 174
B) 310
C) 323
D) 272
14. Определите порядковый номер элемента, который образуется при испускании 2-х α - и 3-х β - частиц из ядра
A) 90
B) 91
C) 93
D) 94
15. Атомы какого элемента имеют электронную конфигурацию внешнего слоя $\dots 4s^2 4p^5$?
A) ^{35}Br
B) ^7N
C) ^{33}As
D) ^{23}V

Глава 4

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.

4.1. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

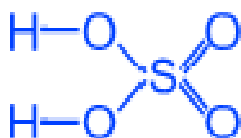
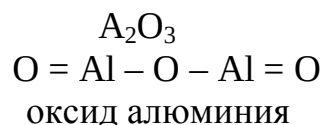
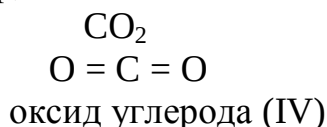
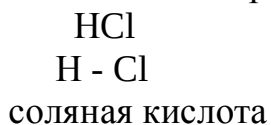
Крупным шагом в развитии представлений о строении молекул явилась **теория химического строения**, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком **А.М.Бутлеровым**:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

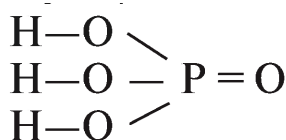
2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.

3. Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве они входят в состав молекулы, но и от их химического строения, т.е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния.

Из теории Бутлерова вытекает возможность изображать строение молекул в виде структурных формул, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая чёрточка, соединяющая атомы, обозначает валентности. Например,



серная кислота



ортофосфорная кислота

Двойные и тройные связи имеют общее название - *кратные* связи. Молекула азота ($\text{N} \equiv \text{N}$) имеет *порядок связи*, равный трем, в молекуле кислорода ($\text{O} = \text{O}$) порядок связи равен двум. Порядок связи в молекулах водорода и хлора - один. У водорода и хлора уже не кратная, а простая связь.

• **Порядок связи** - это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами.

Порядок связи выше трех не встречается. Чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь.

Используя таблицу относительных электроотрицательностей элементов, можно судить не только о смещении электронов при взаимодействии атомов

элементов в сторону более электроотрицательного атома, но и делать выводы о типе химической связи, о полярности связи.

4.2. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

Учение о химической связи – центральная проблема современной химии. Без знания природы взаимодействия атомов в веществе нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, их состав, строение и реакционную способность.

● **Химическая связь** – это совокупность сил, связывающих атомы, ионы или молекулы друг с другом в новые устойчивые преобразования: молекулы, сложные ионы, ассоциаты.

Химическая связь – результаты перекрывания электронных оболочек (орбиталей) атомов, на которых находятся электроны, имеющие противоположно направленные спины. Чем прочнее химическая связь, тем больше энергии нужно затратить для её разрыва. Согласно современным представлениям, химическая связь имеет электрическое происхождение. Она образуется за счет электронов внешних электронных оболочек, т.е. валентных электронов, но осуществляется она по-разному. У *s*- и *p*-элементов валентными являются электроны внешнего слоя, а у *d*-элементов – электроны *s*-состояния внешнего и *d*-состояния предвнешнего уровней.

В зависимости от характера распределения валентных электронов в веществе основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются **ковалентная и ионная связи**. Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}(\text{A}) - \text{ЭО}(\text{B}),$$

где ЭО(А) и ЭО(В) - электроотрицательности атомов А и В.

Какие бы два атома не были связаны между собой, для вычисления электроотрицательности нужно из большей электроотрицательности вычесть меньшую.

4.3. ИОННАЯ СВЯЗЬ.

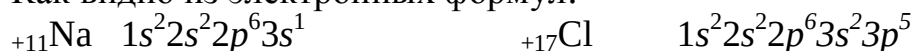
● **Ионная связь** - образуется при взаимодействии атомов элементов, электроотрицательность которых резко отличается.

При этом происходит переход электронов от атома с меньшей электроотрицательностью к атомам с большей электроотрицательностью. Ионная связь образуется между атомами, имеющими разность $\Delta \text{ЭО} > 1,7$;

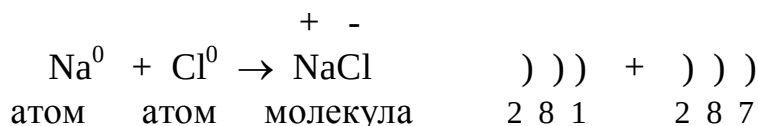
В качестве примера рассмотрим схему образования молекулы хлорида натрия. Атомы натрия и хлора, из которых образовалось это соединение, резко отличаются по электроотрицательности: для атома натрия она равна 0,9, для атома хлора она равна 3,0, её разность равна:

$$\Delta \text{ЭО} = 3,0 (\text{Cl}) - 0,9 (\text{Na}) = 2,1$$

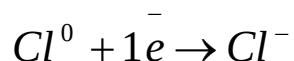
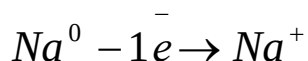
Как видно из электронных формул:



атомы этих элементов с незавершёнными внешними энергетическими уровнями.



Последний электрон в атоме натрия связан не очень сильно. С другой стороны, атом фтора имеет на последнем слое семь электронов и до завершения внешнего слоя ему легче присоединить один электрон. Действительно, если атом натрия и атом фтора близко подходят друг к другу, то последний электрон натрия может перейти к атому фтора, в результате чего образуется молекула фторида натрия, состоящая из положительного иона натрия и отрицательного иона фтора, испытывающих притяжение друг к другу.



Таким образом, атом натрия Na (1 электрон на внешнем уровне) и атом хлора Cl (7 внешних электронов) превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершёнными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т.е. ионная связь.

Атомы, которые полностью отдают свои валентные электроны, превращаются в *положительно заряженные ионы* - **катионы**, а которые приобретают – в *отрицательно заряженные ионы* - **анионы**. Отсюда вытекает, что ионная связь осуществляется в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов.

Ионные соединения образуют атомы элементов главных подгрупп I и II групп с элементами главных подгрупп VI, VII групп, т.е. она характерна между атомами металлов и неметаллов, при этом электроны перемещаются из внешнего слоя металлов во внешний слой неметаллов. Например, CsF, NaBr, K_2O , BaCl_2 , Na_2S .

Ионная связь характеризуется ненаправленностью и ненасыщаемостью. Ненаправленность ионной связи объясняется тем, что силовые поля ионов равномерно распределяются по всем направлениям в пространстве, поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака по любому направлению. Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны. Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

4.4. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ.

В слове "ковалентная" приставка "ко-" означает "совместное участие". А "валента" в переводе на русский язык означает – «сила», «способность». В данном случае имеется в виду способность атомов связываться с другими атомами. Ковалентная связь - возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\Delta\text{ЭО} < 1,7$), например, С и Н, С и О, С и N, С и Cl, N и О и т.п., которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары.

• **Ковалентная связь** – внутримолекулярная химическая связь, образованная за счёт общей пары электронов двух атомов.

Электроны образуют пары при условии, если они имеют противоположные спины. Спаривание электронов с противоположными спинами связано с тем, что в пространство, занимаемое «облаком» одного электрона, проникает «облако» другого электрона. В результате перекрывания в пространстве между ядрами соединяющихся атомов возникает область повышенной электронной плотности, а это приводит к сближению ядер и установлению связи между атомами.

Ковалентная связь характеризуется насыщенностью, направленностью и поляризуемостью.

Различают **две разновидности** ковалентной связи:

а) в случае **неполярной** ковалентной связи электронное облако, образованное общей электронной парой электронов, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. ЭО обоих атомов практически одинакова ($0,4 > \Delta\text{ЭО} = 0$).

Пример: двухатомные молекулы – H_2 (Н - Н), Cl_2 (Cl - Cl), O_2 , N_2 .

Схематично перекрывание электронных облаков в молекулах H_2 и Cl_2 показано на рис.7

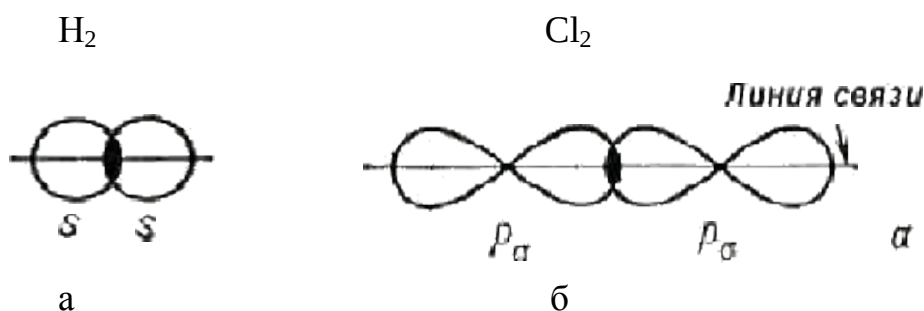


Рис. 7 Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекул: а - водорода, б- хлора

В данном случае ковалентная связь между атомами образуется при перекрывании атомных орбиталей, например 1s-орбиталей при образовании связи Н–Н, 2p-орбиталей при образовании связи Cl– Cl.

б) в случае **полярной ковалентной связи** – электронное облако связи смещено в сторону более электроотрицательного атома.

Соединения с ковалентными полярными связями обычно являются газами или жидкостями, а если это твердые вещества, то плавятся они сравнительно легко (хотя есть и исключения!). Их растворы не всегда проводят электрический ток, потому что при растворении такие молекулы могут и не распадаются на ионы. Типичные окружающие нас соединения с полярными ковалентными связями: углекислый газ CO_2 , вода H_2O , песок SiO_2 . Полярные ковалентные связи будут присутствовать также, например, в молекулах таких соединений, как, аммиак, хлороводород, диоксид серы и других молекулах, состоящих из атомов не одного, а разных элементов.

Если молекула состоит из двух атомов, которые связаны полярной связью, то такая молекула является полярной, т.е. представляет собой **диполь**.

● **Диполь** - это электронейтральная система, в которой центры положительного и отрицательного зарядов находятся на определённом расстоянии друг от друга.

Схематично диполь изображается следующим образом:



Расстояние между центрами зарядов называется длиной диполя (l). Количественной характеристикой полярности связей и молекул является дипольный момент.

Дипольный момент равен произведению заряда на длину диполя:

$$\mu = \delta \cdot l$$

где: μ — дипольный момент,

δ — заряд диполя,

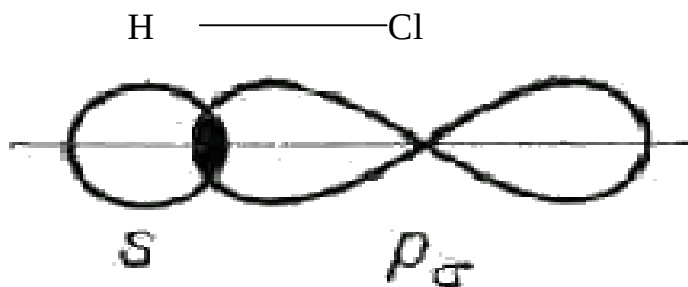
l — длина диполя

Чем больше дипольный момент, тем больше полярность связи и молекулы. Дипольный момент является векторной величиной. Вектор дипольного момента направлен от центра положительного заряда к центру отрицательного заряда. Примером полярной молекулы является молекула хлороводорода.

Задача 29. Длина диполя молекулы фосфина равна $1,25 \cdot 10^{-2}$ нм. Рассчитайте дипольный момент молекулы фосфина PH_3 в Кл·м

Решение: $\mu = \delta \cdot l = 1,25 \cdot 10^{-2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 1,8 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

В результате перекрывания *s*-облака атома водорода и *p*-облака атома хлора образуется одинарная σ - связь:



Общая электронная пара смещена в сторону атома хлора. Так как ЭО хлора больше ЭО водорода, связь в молекуле хлороводорода является полярной связью. Следовательно, молекула HCl представляет собой диполь.

Задача 30. Определить тип химической связи в следующих соединениях: KCl, BeCl₂, O₂

Решение: K – Cl $\Delta\text{ЭО} = 3,0 - 0,9 = 2,1 > 1,7$ - связь ионная

Be – Cl $\Delta\text{ЭО} = 3,0 - 1,5 = 1,5 < 1,7$, но $> 0,4$ –

связь ковалентная полярная

O – O $\Delta\text{ЭО} = 3,5 - 3,5 = 0$ - связь ковалентная неполярная

Химическая связь тем *полярнее* и *прочнее*, чем больше различие в значениях по абсолютной величине относительных электроотрицательностей атомов, между которыми она образована. Так, в ряду H – Cl, H – Br, H – I - полярность связи уменьшается. Это связано с уменьшением разности ЭО атомов при переходе от HCl к HBr и HI

$$\Delta\text{ЭО}(\text{HCl}) = 3,0 - 2,1 = 0,9$$

$$\Delta\text{ЭО}(\text{HBr}) = 2,8 - 2,1 = 0,7$$

$$\Delta\text{ЭО}(\text{HI}) = 2,5 - 2,1 = 0,4$$

А в ряду C – H, N – H, O – H, F – H

полярность связей и молекул увеличивается

Т.е., чем больше разность ЭО связанных молекул, тем сильнее смещается электронная плотность к атому более электроотрицательного элемента, тем больше дипольный момент молекулы.

Если молекула состоит из трёх или большего числа атомов, дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов всех связей в этой молекуле.

По характеру перекрывания электронных облаков различают σ -, π - и δ -связи.

σ - связь - возникает при перекрывании атомных орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра (центры) взаимодействующих атомов. Иначе она называется одинарной. Простейший случай этой связи наблюдается у молекулы водорода, образующейся за счёт перекрывания *s*- орбиталей атома

водорода $H - H$. Эта связь может возникнуть при перекрывании двух s -орбиталей, двух p -орбиталей, одной s - и одной p -орбиталью и двух d -орбиталей.

π -связь - осуществляется при перекрывании p и d атомных орбиталей по обе стороны от линии соединения ядер атомов.

δ -связь возникает при перекрывании двух d -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях всеми четырьмя лепестками.

π - и δ -связи налагаются на σ -связи, вследствие чего образуются двойные и тройные связи.

Двойная связь имеет две общие электронные пары, тройная – три общие электронные пары. Одинарная связь изображается одной чертой, двойная – двумя, тройная – тремя.

В молекулах, содержащих двойные и тройные связи, имеются σ - и π -связи. В двойной связи 1 s -связь и 1 p -связь.

Например, в молекуле азота, имеющей тройную связь ($N \equiv N$), одна σ -связь, две другие π -связи.

4.5. ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Для объяснения фактов, когда атом образует большее число связей, чем число неспаренных электронов в его основном состоянии, используется постулат о гибридизации близких по энергии атомных орбиталей. Гибридизация АО происходит *при образовании ковалентной связи*, если при этом достигается более эффективное перекрывание орбиталей.

• **Гибридизация атомных орбиталей** – это смешение атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа (например, s и p -орбиталей), в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали.

Число образующихся гибридных орбиталей равно числу орбиталей, которые участвуют в гибридизации. Гибридизации подвергаются только орбитали разных электронных подуровней (например, s -, p -орбитали), в результате чего за счёт перекрывания гибридных орбиталей образуются ковалентные связи, совершенно одинаковые по длине и энергии (рис. 8).

Гибридные орбитали обеспечивают более полное перекрывание с электронными облаками других атомов, в результате чего выделяется гораздо большее количество энергии, чем расходуется на гибридизацию.

• **Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом.**

Тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона. Пространственная форма молекул AB_n в зависимости от типа гибридизации и числа электронных пар центрального атома приведена в табл. 10

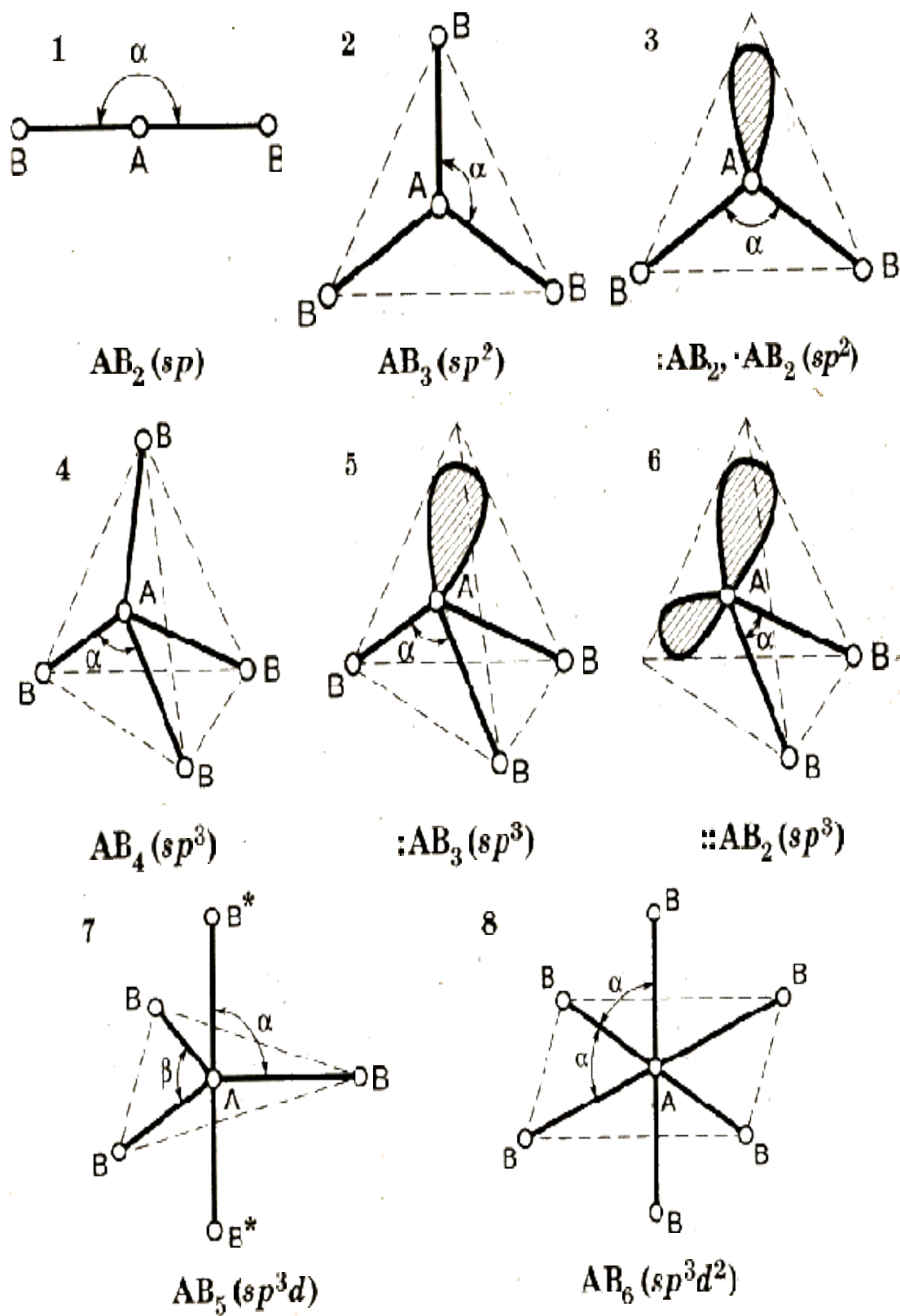
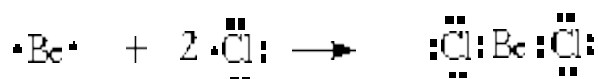


Рис. 8. Гибридизация атомных орбиталей.

Пространственная форма молекул AB_n в зависимости от типа гибридизации и числа электронных пар центрального атома

Состав молекулы	Тип гибридизации атома	Геометрическая форма молекулы	Угол между связями	Примеры веществ
AB_2	sp	Линейная	180^0	$BeCl_2$, CO_2 , BeH_2 , $HC\equiv CH$, HCN
AB_2E	sp^2	Угловая	120^0	$SnCl_2$, SO_2 , O_3 , H_2Se , $H_2C=CH_2$
AB_3	sp^2	Плоская тригональная	120^0	BCl_3 , C_6H_6 , SO_3 , CO_3^{2-}
AB_3E	sp^3	Тригональная пирамида	$109^028'$	NH_3 , H_3Sb , H_3O^+ , NF_3
AB_4	sp^3	Тетраэдрическая	$109^028'$	CH_4 , NH_4^+ , CCl_4 , H_3C-CH_3 , SiF_4
AB_2E_2	sp^3	Угловая	$109^028'$	H_2O , H_2S , OF_2
	sp^2d	Квадратная	90^0	$PtCl_4^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
AB_5	sp^3d	Тригонально-бипирамидальная	90^0 ; 120^0	PCl_5
AB_4E	sp^3d	Искажённый тетраэдр		SF_4
AB_3E_2	sp^3d	Искажённая Т-образная		ClF_3
AB_6	sp^3d^2	Октаэдрическая	90^0	SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} , $[CoF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

sp – гибридизация. Рассмотрим этот тип гибридизации на примере образования молекулы хлорида бериллия $BeCl_2$.



Электронная конфигурация атома бериллия ${}_4Be$ $1s^2 2s^2$. Валентность бериллия в этом соединении равна двум, что соответствует числу неспаренных

электронов в возбужденном состоянии атома: $2s^1 2p^1$. Для реакции с двумя атомами хлора необходим переход электронов бериллия в возбужденное состояние, т.е. у атома бериллия в образовании связей участвуют один s - и один p - электроны (рис. 9).

В молекуле типа AB_2 , к числу которых относится $BeCl_2$, центральный атом обладает двумя электронными парами. Максимально отталкиваясь друг от друга, они располагаются на одной линии, при этом молекула приобретает линейную форму, валентный угол B-A-B составляет 180° . Обе связи Be—Cl в молекуле совершенно равноценны, имеют одинаковую длину, прочность. В данном случае говорят о *sp-гибридизации* валентных атомных орбиталей бериллия.

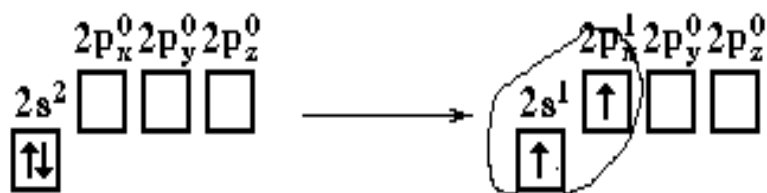


Рис.9. Образование sp – гибридизации

Аналогичный тип гибридизации электронных орбиталей характерен и для атома углерода, например, в оксиде углерода (IV), циановодороде, алкинах (при тройной связи).

sp^2 – гибридизация. Комбинация облаков *одного* s - и *двух* p -электронов приводит к образованию трёх гибридных облаков, расположенных друг к другу под углом 120° - sp^2 -гибридизация.

Примером может служить sp^2 -гибридизация бора при образовании молекулы BF_3 . На орбитальной диаграмме обведены одна s - и две p -орбитали, которые “смешиваются”, то есть гибридизуются (рис. 10).

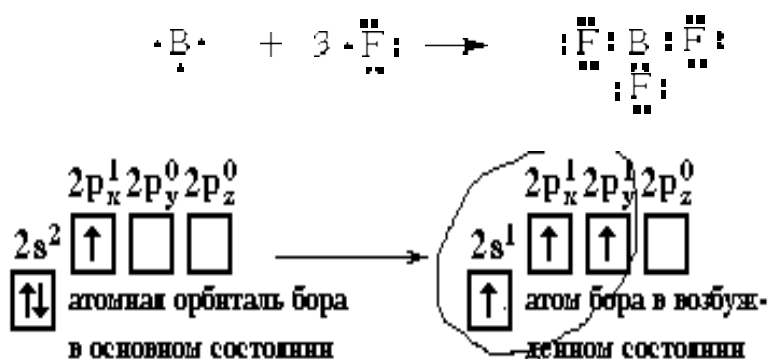


Рис. 10. Образование sp^2 – гибридизации

Состояние sp^2 – гибридизации наблюдается в соединениях типа AB_3 . Молекула фторида бора, как и все частицы состава AB_3 с sp – гибридизацией центрального атома, представляют собой *правильный треугольник*. Подобную форму имеют анионы CO_3^{2-} , NO_3^- , а также фрагменты молекул органических соединений вокруг атома углерода, который находится в состоянии sp^2 –

гибридизации: в алкенах, диенах, аренах, альдегидах, кетонах, карбоновых кислот.

sp^3 – гибридизация. Это когда смешиваются *одна s- и три p-орбитали*, возникают sp^3 -гибридизованные молекулы, имеющие геометрию тетраэдра. Примером может служить соединение углерода с водородом CH_4 (метан). Образование sp^3 - гибридизации показано на рис. 11

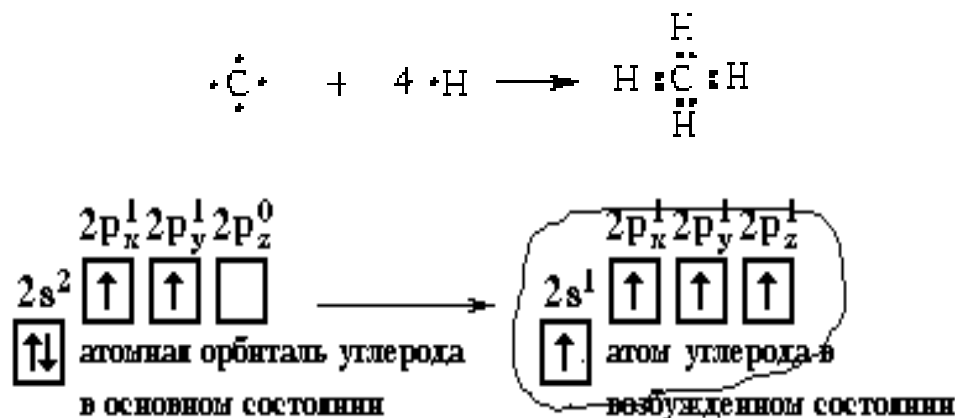


Рис. 11. Образование sp^3 - гибридизации

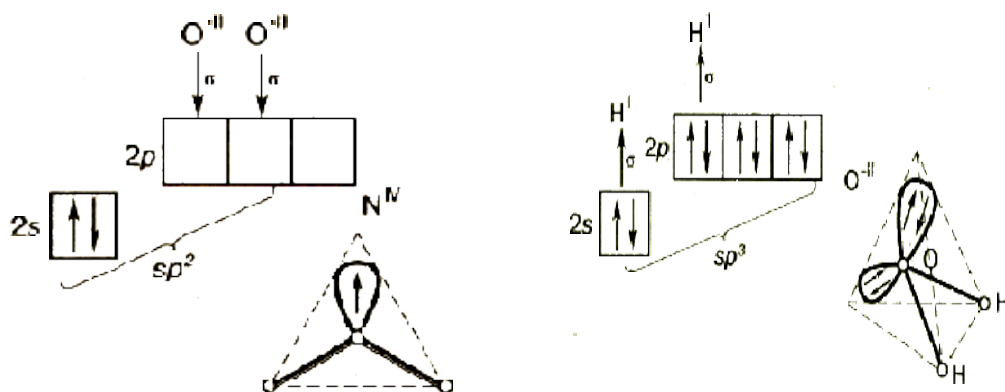
В молекулярных частицах типа AB_4 (CH_4 , SiF_4 , NH_4^+) атом А за счёт четырёх sp^3 – гибридных орбиталей образует четыре ковалентные связи с соседними атомами. Каждая связь – это пара электронов. Стремясь к максимальному удалению друг от друга в пространстве, оси гибридных орбиталей располагаются по направлению к вершинам правильного тетраэдра, при этом угол между осями и, следовательно, валентный угол В-А-В составляет $109^\circ 28'$.

Существует важное **правило**:

При гибридизации число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных атомных орбиталей.

Однако, sp^3 – гибридизация может осуществляться и тех случаях, когда центральный атом молекулы имеет неподелённые электронные пары. Так, если считать, что ковалентные связи в молекуле аммиака NH_3 образованы за счёт трёх p – электронов атома азота, то валентный угол должен быть равным 90° . Однако он составляет 107° , что гораздо ближе к тетраэдрическому углу $109^\circ 28'$, чем к 90° . Это означает, что связи N – H в молекуле NH_3 образованы не за счёт чистых p - орбиталей атома азота, а за счёт орбиталей, претерпевших частичную sp^3 - гибридизацию. Это приводит к пространственной ориентации неподелённой пары электронов атома азота.

Аналогичная картина наблюдается в молекуле воды. Молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода.



Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподелённые электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен $104,5^\circ$, а не 90° .

sp^3d – гибридизация. Общее число орбиталей, выравнивающихся по форме и энергии, равно в данном случае пяти. Значит, образуются пять новых гибридных облаков. В молекуле PCl_5 каждое из них участвует в образовании ковалентной связи с атомами хлора, поэтому центральный атом фосфора окружён пятью связывающими электронными парами. Соединения такого типа можно обозначить AB_5 .

В результате максимального взаимного отталкивания электроны пар молекул AB_5 приобретает форму тригональной бипирамиды. В молекуле есть два типа валентных углов $Cl-P-Cl$: 120° в плоскости трёх атомов хлора и 90° – перпендикулярно этой плоскости.

sp^3d^2 – гибридизация. Молекулы типа AB_6 имеют октаэдрическую форму. Валентные углы связей одинаковы и равны 90° .

Гибридизация электронных орбиталей характерна не только для атомов неметаллов. В комплексном ионе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ комплексообразователь Co^{3+} представляет для образования донорно – акцепторных связей (с неподелёнными электронными парами атомов азота аммиака) шесть вакантных орбиталей: одну s – и три p -орбитали. Все эти орбитали гибридизованы по sp^3d^2 – типу. В таком комплексном ионе наблюдается октаэдрическая координация лигандов относительно центрального атома.

Явление гибридизации встречается не только в мире сложных веществ. Например, аллотропные модификации углерода различаются типом гибридизации электронных орбиталей у его атомов. В кристаллической решётке алмаза атомы углерода находятся в состоянии sp^3 – гибридизации и образуют четыре прочные σ -связи под углом $109^\circ 28'$, обуславливая необычайную прочность этого вещества.

В графите орбитали атома углерода находятся в состоянии sp^2 – гибридизации. Структура этой аллотропной модификации образована плоскими параллельными слоями из правильных шестиугольников (угол С-С-С равен 120°).

4.6. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.

Несмотря на многообразие металлов и сплавов, все они обладают одинаковым и специфическим видом химической связи, которую так и называют – металлической.

С точки зрения строения атома, большинство металлов характеризуются небольшим числом электронов на внешнем энергетическом уровне, т.е. число вакантных орбиталей в них значительно больше числа вакантных электронов. Все металлы в твёрдом состоянии имеют металлическую кристаллическую решётку. При её образовании атомы начинают перекрываться. Валентный электрон может при этом относительно свободно перемещаться с орбитали своего атома на свободную, и близкую по энергии, орбиталь соседних атомов. Потеряв электрон, исходный атом превращается в катион.

Возможен и обратный процесс превращения катиона металла в атом. Таким образом, в узлах кристаллической решётки металлов, наряду с центральными атомами, присутствуют катионы. Электроны же, потеряв связь с атомами, могут относительно свободно перемещаться по всему объёму металла, связывая ионы и нейтральные атомы металлов в единое целое.

• **Металлическая связь** – это связь в металлах и сплавах, обусловленная взаимодействием относительно свободных электронов с катионами в узлах кристаллической решётки (рис.12).

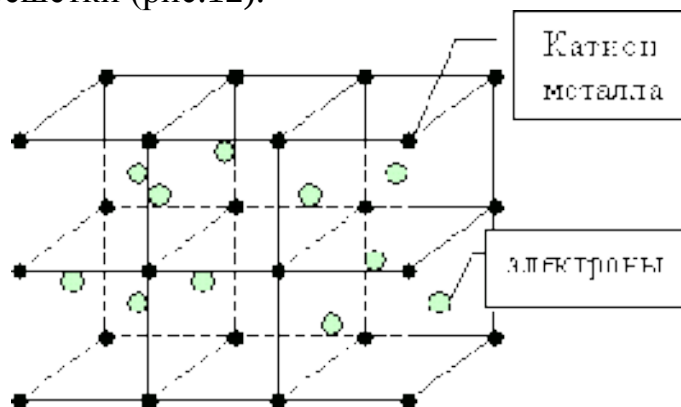


Рис. 12. Металлическая связь.

Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из “электронного газа”. Как следствие этого, металл представляет собой ряд положительных ионов, расположенных в определенных положениях

кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров.

Металлическая связь характерна для металлов, как в твёрдом (Al), так и в жидком состоянии (Hg). Особый тип связи в металлах и сплавах определяет все их общие физические свойства: электропроводность, теплопроводность, пластичность, металлический блеск. Все металлы являются электрическими проводниками первого рода, т.е. обладают электронной проводимостью. Их электропроводность с увеличением температуры уменьшается, так как в результате тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки сопротивление направленному движению электронов возрастает.

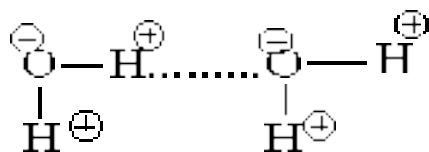
Металлы обладают пластичностью, т.е. способны без разрушения изменять свою форму под действием силы. Многие из них имеют высокие температуры плавления и кипения.

4.7. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ.

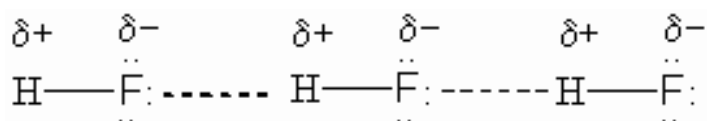
• **Водородная связь** – это связь, возникающая между атомами водорода одной молекулы (или её части) и атомами наиболее электроотрицательных элементов (фтор, кислород, азот) другой молекулы (или её части).

Важно, чтобы у этих электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Водородные связи характерны для таких веществ, как вода H_2O , аммиак NH_3 , фтороводород HF .

В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между двумя молекулами воды. Связи $\text{O}-\text{H}$ в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда δ^- - на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд δ^+ и может взаимодействовать с неподелёнными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды. Схематически водородную связь обозначают точками.



Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен взаимодействовать с неподелённой парой электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. Или, например, молекула HF :



Это примеры образования межмолекулярных водородных связей. Водородная связь может быть и внутримолекулярной. Водородные связи тем

сильнее, чем выше электроотрицательность атома – партнёра и чем меньше его размеры. Поэтому водородная связь наиболее характерна для соединений фтора, кислорода и в меньшей степени для соединений азота, серы, хлора. Водородные связи малоустойчивы и разрываются довольно легко, их наличием объясняются более высокие температура кипения и температура плавления веществ (в HF , H_2O и NH_3 есть водородная связь, а в HCl и H_2S её нет).

Водородная связь характерна для многих органических соединений (фенолов, карбоновых кислот, белков, нуклеиновых кислот и др.).

4.8. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

При изучении свойств различных веществ учитывается не только взаимодействие атомов, ведущее к образованию молекул, но и межмолекулярное взаимодействие. Об этом свидетельствует тот факт, что взаимодействие молекул приводит к образованию новых, более сложных молекул. Кроме того, все газообразные вещества при соответствующих условиях могут переходить в жидкое и твёрдое агрегатное состояние. Каждое вещество в какой – то мере растворимо в другом веществе.

- **Межмолекулярное взаимодействие** - взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей.

Между молекулами может осуществляться электростатическое и донорно – акцепторное взаимодействие.

- **Электростатическое взаимодействие молекул.** Различают ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие.

Наиболее универсально, проявляется в любых случаях, дисперсионное взаимодействие.

- **Дисперсионное взаимодействие** – обусловлено взаимодействием между двумя неполярными молекулами.

- **Ориентационное взаимодействие** – проявляется взаимодействие между полярными молекулами.

В результате беспорядочного теплового движения молекул при их сближении друг с другом одноимённо заряженные концы диполей взаимно отталкиваются, а противоположно заряженные притягиваются. Чем более полярны молекулы, тем сильнее притягиваются и тем самым больше ориентационное взаимодействие. Нагревание усиливает тепловое движение молекул, которое сильно уменьшает возможность ориентации, поэтому чем выше температура, тем слабее ориентационное взаимодействие.

- **Индукционное взаимодействие** – осуществляется взаимодействием между полярной и неполярной молекулами.

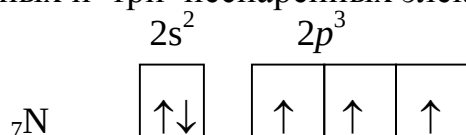
Оно практически не зависит от температуры и тем больше, чем больше поляризуемость молекулы и чем меньше межмолекулярное расстояние.

Изучение межмолекулярного взаимодействия имеет большое значение для исследования свойств и структуры газов, жидкостей и твёрдых веществ. Все три типа межмолекулярного взаимодействия носят название **Ван-дер-ваальсовых сил** по имени голландского учёного - физика.

Донорно–акцепторное взаимодействие молекул. Если одна из молекул имеет неподелённые пары электронов (донор), а другая – свободные орбитали (акцептор), то между ними возможно донорно – акцепторное взаимодействие.

Рассмотрим образование химической связи по донорно – акцепторному механизму при взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода молекулы хлороводорода. Так, аммиак, соединяясь с хлороводородом, образует хлорид аммония: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$

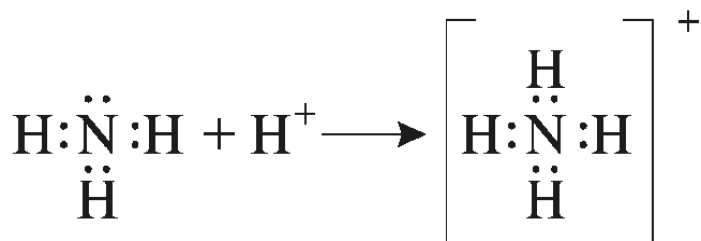
Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне пять электронов $2s^2 2p^3$, два спаренных и три неспаренных электрона:



В молекуле аммиака три неспаренных $2p$ - электроны атома азота пошли на образование ковалентных связей с тремя электронами атома водорода.

Из электронной структуры молекулы аммиака видно, что у атома азота остаётся одна пара электронов ($2s^2$), не участвующая в образовании химической связи. Это так называемая **неподелённая пара электронов**. За счёт этой пары появляется возможность образования новой химической связи между атомом азота в молекуле аммиака и иона водорода, у которого $1s$ -орбиталь свободна. При достаточном сближении молекулы аммиака и иона водорода двухэлектронное облако азота попадает в сферу притяжения иона водорода и становится общим и для атома азота, и для атома водорода. Возникает четвёртая ковалентная связь N - H.

Обозначив неподелённую пару электронов двумя точками, а связи чёрточками, можно представить образование **иона аммония** NH_4^+ следующей схемой:

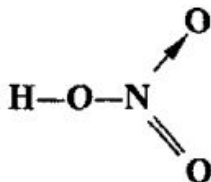


катион аммония

В образовавшемся ионе NH_4^+ все четыре связи N – H равноценны и неразличимы, независимо от первоначального происхождения. Это обусловлено тем, что в момент образования связи в атоме азота происходит $2s$ орбиталей и трёх $2p$ – орбиталей, т.е. sp^3 -гибридизация. В результате возникают четыре одинаковые гибридные орбитали, которые направлены к вершинам тетраэдра. Таким образом, ион аммония, как и молекулы типа AB_4 имеет тетраэдрическую форму. Обратите внимание, что валентность азота в ионе аммония равна IV, т.к. он образует четыре ковалентные связи. Атом азота молекулы аммиака является **донором**, а ион водорода – **акцептором**.

Этот тип связи имеет место в комплексных соединениях.

Для азота валентность IV является максимальной, потому что внешний слой атома азота (второй энергетический уровень) состоит из четырёх орбиталей. Такую валентность азот имеет и в таких соединениях, как N_2O_5 , HNO_3 , NaNO_3 и т.п. Например, в молекуле азотной кислоты три ковалентные связи N-O образуются неспаренными электронами атома азота, а одна связь N-O образуется неподелённой парой электронов атома азота:



4.9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

• Комплексные соединения - сложные вещества, в узлах кристаллической решётки которых находятся сложные комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию, как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Согласно теории строения молекул комплексных соединений (**координационной теории**) А.Вернера, большинство комплексных соединений имеет в своём составе внутреннюю сферу (комплексный ион) и внешнюю. При написании химических формул комплексных соединений внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки.



Например, в соединениях $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ внутренней сферой является ион $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, а внешнюю сферу составляют три иона калия. В составе внутренней сферы имеется **комплексообразователь** – центральный ион Al^{3+} , который координирует вокруг себя противоположного знака OH^- или полярные молекулы (**лиганды** - от латинского "ligare" - связывать).

Комплексообразователями являются ионы металлов, такие как Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} и др., но могут быть и ионы неметаллов, чаще всего это ионы d – элементов. Лигандами могут быть ионы OH^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , а также молекулы H_2O , NH_3 . Число, которое показывает, сколько лигандов координировано комплексообразователем, называют **координационным числом** комплексообразователя. Координационные числа имеют значения от 2 до 12. Заряд комплексного иона численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположен ему по знаку.

Например, во внешней сфере комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$ находятся три положительно заряженных иона калия K^+ , следовательно, заряд комплексного иона $[Fe(CN)_6]$ (внутренняя сфера) равен (-3). Fe – комплексообразователь, CN^- – лиганды, число 6 – количество лиганд.

Классификация комплексных соединений.

1. По заряду комплексного иона:

- а) катионные: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - гексаамминокобальта (III) хлорид.
 $[Co(H_2O)_6]Cl_3$ - гексааквакобальта (III) хлорид.
- б) анионные: $K_3[Fe(CN)_6]$ - калия гексацианоферрат (III).
 $Co[CoCl_4]$ - кобальта тетрахлоркобальтат (II).
- в) нейтральные комплексы:
 $[Pt(NH_3)_2]Br_2$ - дибромдиамминплатина (II).

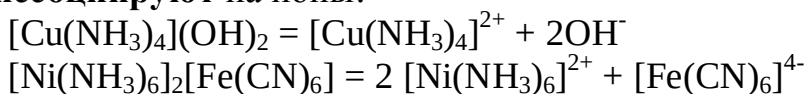
2. По природе лиганда:

- а) с нейтральными лигандами:
 $[Co(H_2O)_6]Cl_3$ - гексааквакобальта (III) хлорид.
 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ - тетраамминплатина (II) хлорид.
- б) ацидокомплексы, лигандами которых являются анионы кислот, например, $K_3[Fe(CN)_6]$
- в) гетеролигандные:
 $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ - дихлордиамминпалладий (II)
- г) аммиакаты, лигандами которых являются молекулы аммиака
- д) аквакомплексы, лигандами которых являются молекулы воды.

Номенклатура (IUPAC).

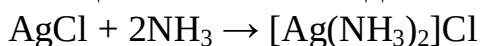
- 1. Дается название катиона (простого или комплексного).
- 2. Если соединение неэлектролитного типа (не подразделяется на внешнюю и внутреннюю сферы), то его название пишется в одно слово.
- 3. Степень окисления центрального атома указывается римскими цифрами в скобках.
- 4. Нейтральные лиганды имеют то же название, что и молекула.
- 5. К лигандам анионам на конце добавляется **-о** (NH_3 – два **-мм-** в корне, остальные производные – одно **-м-**).
- 6. Для указания количества координированных лигандов используют греческие приставки (моно-, ди-, три-, тетра- и т. д.).
- 7. Название координационного соединения пишется в одно слово.
- 8. В комплексном ионе сначала указываются названия ионов, а потом нейтральных молекул.
- 9. Если комплексный ион имеет отрицательный заряд, то его название заканчивается на **-ат**.

При растворении в воде комплексные соединения **необратимо диссоциируют** на ионы:



Получение:

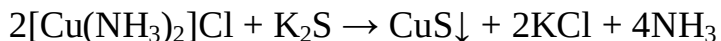
Реакции солей с лигандами:



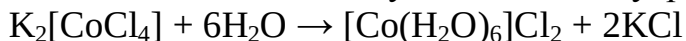


Химические свойства:

1. Разрушение комплексов за счёт образования малорастворимых соединений:



2. Обмен лигандами между внешней и внутренней сферами.



4.10. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА.

Твёрдые вещества, как правило, имеют кристаллическое строение. Оно характеризуется правильным расположением частиц в строго определённых точках пространства. При мысленном соединении этих точек пересекающимися прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют **кристаллической решёткой**. Точки, в которых размещены частицы, называются **узлами** кристаллической решётки. В узлах кристаллической решётки могут находиться ионы, атомы или молекулы. Они совершают колебательные движения.

В соответствии с природой составляющих частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решёток: **атомные, молекулярные, металлические и ионные** (рис.13).

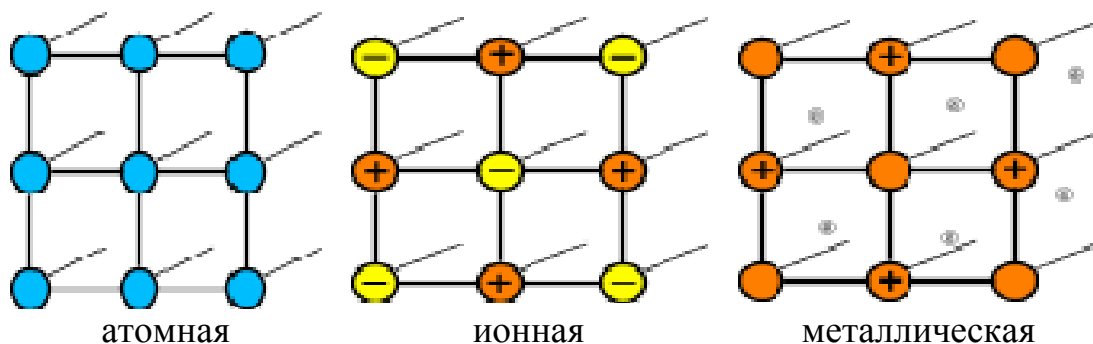


Рис.13 Типы кристаллических решёток

1. Атомная кристаллическая решётка. В узлах решётки находятся атомы, связанные между собой прочными ковалентными связями. Свойства веществ с данным типом решётки - высокие температуры плавления и кипения, большая прочность, твёрдость, нерастворимость в воде. Примеры веществ: алмаз, графит, твёрдый бор, кремний, германий, мышьяк, висмут, сурьма и соединения некоторых элементов с углеродом и кремнием.

2. Молекулярная кристаллическая решётка. В узлах решётки находятся молекулы, связанные друг с другом слабыми межмолекулярными силами. Свойства веществ с данным типом решётки: в обычных условиях являются газами, жидкостями или легкоплавкими твёрдыми веществами, имеют низкую температуру кипения, нерастворимы или мало растворимы в

воде, их растворы почти не проводят электрический ток, легко летучи. Примеры веществ: лёд, твёрдый оксид углерода (IV) («сухой лёд»), аммиак, твёрдые галогеноводороды, твёрдые простые вещества, образованные одно – (благородные газы), двух – (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , O_2 , N_2), трёх – (O_3), четырёх – (P_4), восьми – (S_8) атомными молекулами и большинство органических соединений (этанол, глюкоза, бензол, фенол, белки и т.д.).

3. Металлическая кристаллическая решётка. В узлах решётки находятся нейтральные или ионизированные атомы металлов, окружённые «электронным газом», т.е. свободными электронами. Свойства веществ с данным типом решётки: обладают высокой электро-, теплопроводностью, ковкостью, металлическим блеском. Переходные металлы имеют высокие температуры плавления, кипения и плотность; металлы главных подгрупп – более лёгкие, имеют более низкие температуры плавления и кипения. Примеры веществ: металлы (Na, Ba, Zn, Al, Cu, Au и др.).

4. Ионная кристаллическая решётка. В узлах решётки находятся разноимённо заряженные атомные или молекулярные ионы, прочно связанные между собой силами электростатического притяжения. Свойства веществ с данным типом решётки: тугоплавки, мало летучи, без запаха, часто хорошо растворимы в воде, в твёрдом состоянии не проводят электрический ток, в растворе электропроводны. Ионные решётки характерны для соединений элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности. Примеры веществ: основные оксиды, щёлочи, соли.

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислите разность электроотрицательностей для связей: K-Cl, H-O, C-O, Fe-Cl, Na-Cl, P – H, и дайте характеристику этих связей. В какую сторону смещается электронная плотность при образовании этих связей?
2. Составьте графическое изображение молекулы ортофосфата цинка, и указать число связей P-O.
3. Составьте графическое изображение молекулы гидрокарбоната меди (II) и указать число связей O-H. Определите тип химической связи в молекулах NaCl, HBr, O_2 . Приведите схему перекрывания электронных облаков.
4. Перекрыванием каких электронных орбиталей образуются химические связи в молекулах Cl_2 , PH_3 , HBr, H_2 ?
5. Напишите структурные формулы тиосульфата натрия, гидросульфата железа (III), бихромата алюминия, гидрокарбоната магния. По сколько σ - и π – связей имеется в их молекулах?
6. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь (центральный атом) и лиганды в следующих комплексных соединениях и определить степень окисления комплексообразователя: $K_3[Co(C_2O_4)_3]$; $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$; $Sr_2[Cu(OH)_6]$, $[Cr(CO)_6]$.

7. Какой характер имеют связи в молекулах NCl_3 , CS_2 , OF_2 , CO_2 , CCl_4 , Cl_2O ? Укажите для каждой из них направление смещения общей электронной пары.
8. Напишите формулы перечисленных комплексных соединений:
а) тетраамминфосфатахром; б) диамминдихлорплатина; в) нитрат диакватетраамминникеля (II); г) трифторогидроксобериллат магния. В каждом из комплексов указать степень окисления комплексообразователя.
9. Твёрдое вещество, с каким типом химической связи в молекуле обладает хорошей электропроводностью?
10. Напишите структурные формулы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция и определите общее количество σ - и π – связей в этих молекулах.
11. Какие типы химических связей Вы знаете? Приведите примеры соединений.
12. Какую химическую связь называют ковалентной? Опишите ее основные свойства
13. Какая из связей $\text{Ca} - \text{H}$, $\text{C} - \text{Cl}$, $\text{Br} - \text{Cl}$ является наиболее полярной и почему?
14. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему HF и H_2O , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

ТЕСТЫ К 4 ГЛАВЕ

1. В молекуле какого химического соединения имеется ковалентная р-р связь:
А) Cl_2
В) NH_3
С) KCl
D) H_2
2. Молекула какого из данных соединений построена по ионному типу?
А) Cl_2
В) NH_3
С) NaBr
D) H_2O
3. В молекуле какого соединения имеет место s-р- связь?:
А) Cl_2
В) Br_2
С) H_2S
D) CaH_2
4. Сколько химических связей образуется в молекуле KClO_3 ?
А) 3 В) 6 С) 9 D) 14
5. Сколько σ - связей имеется в графической формуле Na_2SO_4 ?
А) 2 В) 4 С) 6 D) 5

6. В какой из приведённых молекул связь ковалентная полярная?
A) H_2
B) O_2
C) $NaCl$
D) HCl
7. Между атомами каких элементов возникает ионная связь?
A) между атомами металлов
B) между атомами металлов и неметаллов
C) между атомами неметаллов
D) между водородом и другим наиболее электроотрицательным элементом
8. В каком соединении частицы связаны между собой посредством донорно- акцепторной связью?
A) H_2O
B) $Mg(OH)_2$
C) $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$
D) $KAl(SO_4)_2$
9. Выберите вещества, где химическая связь полярная, а сама молекула неполярная
1) SO_2 , 2) SO_3 , 3) H_2O , 4) CO_2 , 5) SiO_2 , 6) NH_3
A) 2,4,5
B) 4,5,6
C) 1,2
D) 2,4
10. Сколько валентных электронов в атоме хрома?
A) 5 B) 6 C) 4 D) 3
11. Какую геометрию имеют атомы в поваренной соли?
A) плоский треугольник
B) кубическую
C) тетраэдра
D) пирамида
12. Какая структура кристаллической решётки у веществ, имеющих высокую температуру плавления и большую твёрдость.
A) ионная
B) молекулярная
C) атомная
D) металлическая
13. С участием электронов каких энергетических подуровней осуществляется связь между атомами в молекулах водорода и хлора?
A) $2s, 2p$
B) $1s, 2p$
C) $1s, 3p$
D) $2s, 3p$

Глава 5

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(термохимические и некоторые термодинамические расчёты)

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Термодинамика – наука, изучающая закономерности обмена энергией между системой и окружающей средой.

Химическая термодинамика изучает превращения энергии и энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы, а также возможность и направление самопроизвольного протекания процесса. Вместе с учением о строении вещества и химической кинетикой химическая термодинамика образует теоретическую основу всей современной химии.

Любой объект, который является предметом рассмотрения с точки зрения превращения энергии, называют *термодинамической системой*.

Различают три типа термодинамических систем в зависимости от того, может ли она обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. Закрытый сосуд, термоизолированный от окружающей среды, – пример изолированной системы. Если позволить этому сосуду отдавать теплоту в окружающее пространство или нагреваться за счёт внешнего источника теплоты, система становится закрытой. Если существует возможность добавлять в систему какие – либо вещества, то её называют открытой.

Химическая система характеризуется определёнными параметрами. К параметрам системы относятся температура T , давление p , объём V , масса m и концентрация c . Термодинамическое состояние системы описывается **функциями состояния**, которые однозначно определяются через параметры состояния. Изменение хотя бы одного из них влечёт за собой изменение всех функций состояния системы. Последние не зависят от пути и времени процесса, приводящих систему в данное состояние. К функциям состояния (называемых также термодинамическими потенциалами) относятся:

U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса (свободная энергия).

Внутренняя энергия системы – это полная энергия системы, равная сумме кинетической, потенциальной и других видов энергии всех частиц этой системы (молекул, атомов, ядер, электронов). Поскольку полный учёт всех составляющих невозможен, поэтому при термодинамическом изучении системы достаточно знать лишь изменение её внутренней энергии при переходе из одного состояния (U_1) в другое (U_2):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Большинство химических реакций идёт при постоянном давлении (*изобарные процессы*) и система может обмениваться энергией (теплотой Q) с окружающей средой и совершать работу A против сил внешнего давления или. Наоборот, над системой может быть совершена работа:

$$\Delta U = |Q| + |A|$$

В общем виде работа $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$, где ΔV – изменение объёма системы. Если над системой совершается работа, то она считается положительной, а если система сама совершает работа, то такая работа считается отрицательной:

$$A = -p\Delta V$$

Поэтому в нашем случае (p -const.): $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ или

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1), \text{ Откуда}$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Функция $U + pV$, обозначенная через H , называется **энтальпией**. Энтальпия есть функция состояния

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

При изменениях агрегатного состояния вещества и при аллотропных переходах изменение энтальпии равно по величине, но обратно по знаку теплоте соответствующего превращения (плавление, кипение). В случае химической реакции изменение энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции, проведенной при постоянной температуре и постоянном давлении. $\Delta H = -Q$ и выражают в джоулях (Дж) и килоджоулях (кДж). Для экзотермических реакций: $\Delta H < 0$, для эндотермических: $\Delta H > 0$.

Обычно термодинамические величины определяют при **стандартных условиях**: давление $p = 101,325$ кПа (760 мм рт. ст.) и температура 25°C (298K).

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования этих веществ, например, $\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль. Энтальпии образования простых веществ считают равными нулю.

При химических реакциях рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Сумма энергий связей после реакции не равна сумме энергий связи до реакции, т.е. протекание химической реакции всегда сопровождается выделением или поглощением энергии, причём формы её различны. Раздел химии, посвящённый количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название термохимии.

5.2. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЗАКОН ГЕССА.

Уравнения химических реакций основаны на **законе сохранения массы реагирующих веществ**: поскольку при химических реакциях атомы сохраняются, масса атомов, вступивших в реакцию, в точности равна массе атомов, содержащихся в продуктах реакции. Это количественная сторона

химических реакций. Её используют для расчётов по уравнениям химических реакций.

В основе химических и физических явлений лежит также **закон сохранения и превращения энергии**. Поэтому в уравнение химической реакции могут входить значения теплового эффекта или теплоты реакции (Q).

В процессе прохождения реакции происходит разрыв связей в исходных веществах и образование новых связей в конечных продуктах реакции. При этом общее число атомов каждого элемента до и после реакции остаётся постоянным. Поскольку образование связи идет с выделением, а ее разрыв - с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты, т.е. химическая форма энергии преобразуется в тепловую. Так, горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот со щелочами. Таким образом, химические реакции сопровождаются *тепловыми эффектами*.

• **Тепловой эффект процесса** – количество теплоты, которое выделяется или поглощается химической системой при протекании в ней химической реакции.

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических процессов, называют *термохимией*. В термохимии тепловой эффект обозначается символом Q и выражается в джоулях (Дж) и килоджоулях (кДж). Соотношение между количеством энергии и количеством вещества выражается *термохимическими уравнениями*. В них, кроме формул и коэффициентов, записывается количество выделяемой или поглощаемой теплоты. Величина теплового эффекта обычно указывается в правой части уравнения и со знаком плюс в случае экзотермической реакции и со знаком минус в случае эндотермической реакции. В термохимических уравнениях можно указывать и изменение энтальпии. Величина ΔH записывается после уравнения реакции и имеет знак, противоположный знаку Q . Т.е., если в результате реакция теплота выделяется ($Q > 0$), то энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$).

• Химические реакции, при которых наблюдается выделение энергии, называют **экзотермическими**, т.е. они проявляют **положительный тепловой эффект ($Q > 0$)**. Например, $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + Q$

• Химические реакции, сопровождающиеся поглощением энергии, называют **эндотермическими**, проявляют **отрицательный тепловой эффект ($Q < 0$)**. Например, $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - Q$

Величина теплового эффекта зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величине их тепловых эффектов последние обычно указывают для случая, когда температура исходных веществ и продуктов реакции равна 25°C .

Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчёты, установлен в 1840 г. русским химиком акад. Г.И. Гессом. Этот принцип, известный под названием **закона Гесса** и являющийся частным случаем закона сохранения энергии, можно сформулировать так:

• **Тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути реакции и её промежуточных стадий.**

Это означает, что если из данных реагентов данные продукты могут быть получены с помощью двух или несколько различных последовательных реакций, то сумма тепловых эффектов для каждой из этих последовательностей будет одной и той же.

Часто в термохимических расчётах применяют **следствие из закона Гесса**: тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ (суммирование проводится с учётом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H (\text{прод. обр.}) - \sum \Delta H (\text{исх. обр.})$$

Второе следствие закона Гесса заключается в том, что тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции. В термохимических уравнениях справа от формул каждого вещества в скобках указывают его агрегатное состояние: газообразное (г.), жидкое (ж), твёрдое кристаллическое (тв.). Это объясняется тем, что тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ. В термохимических уравнениях тепловой эффект реакции относится к мольным количествам исходных веществ и продуктов реакции.

Тепловые эффекты реакций дают в расчёте на 1 моль исходного или конечного вещества. Поэтому здесь допускаются дробные коэффициенты. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации) – уменьшению P , а с другой стороны – к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растёт с понижением температуры, а вторая – с её повышением.

Тенденцию к беспорядку характеризует величина, названная **энтропией S** . Её можно рассматривать как меру неупорядоченности, хаотичности, беспорядка частиц, составляющих систему. Она имеет размерность энергии, деленной на температуру; выражают обычно в Дж/К. Энтропия является мерой неупорядоченности системы.

Энтропия пропорциональна количеству вещества и возрастает с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы, такие как, кристаллизация, конденсация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.д., ведут к уменьшению энтропии. Энтропия – функция состояния, т.е.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх.}}$$

В термодинамике можно ввести такие функции, которые отражают влияние на направление протекания процесса как тенденции к уменьшению внутренней энергии, так и тенденции к достижению наиболее вероятного

состояния системы. Знак изменения подобной функции при той или иной реакции может служить критерием возможного самопроизвольного протекания реакций.

Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является энергия Гиббса (ΔG), называемая также изобарно – изотермическим потенциалом или свободной энергией при постоянном давлении. Изменение свободной энергии Гиббса связано с энтальпией, энтропией и температурой соотношением:

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

Энергия Гиббса также подчиняется следствию закона Гесса. Она равна сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергии Гиббса образования исходных веществ. Суммирование производят с учётом числа молей участвующих в реакции веществ.

$$\Delta G_{\text{р}} = \sum \Delta G_{\text{р}}(\text{прод. обр.}) - \sum \Delta G_{\text{р}}(\text{исх. обр.})$$

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль.

В закрытых системах при постоянных температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарно–термического потенциала системы. Поскольку ΔG равно по величине, но обратно по знаку максимальной полезной работе процесса, то сказанное можно сформулировать иначе, самопроизвольно могут протекать только те реакции, за счёт энергии которых можно совершать полезную работу.

При состоянии равновесия $\Delta G=0$; $\Delta H=T \cdot \Delta S$ температура начала равновесной реакции равна: $T_{\text{равн.}} = \Delta H / \Delta S$.

Величина энергии Гиббса при реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ. Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения ΔG при стандартных условиях, т.е. при одинаковых концентрациях веществ.

Термодинамические величины, характеризующие вещество в его стандартном состоянии, называют стандартными величинами. Например, стандартная энтропия обозначается символом S^0 , стандартное изменение энтальпии ΔH^0 , стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0 .

При решении задач пользуются табличными данными стандартных теплот (энтальпии) образования, абсолютных энтропий, энергии Гиббса образования некоторых веществ при температуре 25⁰С (298К). Эта температура принимается в качестве стандартной величины.

Энтальпия образования и энергия Гиббса образования наиболее устойчивых простых веществ принимаются равными нулю.

При постоянной температуре и давлении химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). В табл. 11 показана возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции при разных сочетаниях знаков ΔH и ΔS .

Таблица 11

Направленность протекания реакция при разных ΔH и ΔS

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции	Пример реакции
ΔH	ΔS	ΔG		
-	+	-	Возможно при любых температурах	$C_6H_6(ж.) + 7,5O_2(г.) = 6CO_2(г.) + 3H_2O(г.)$
+	-	+	Невозможно при любых температурах	$N_2(г.) + 2O_2(г.) = 2NO_2(г.)$
-	-	$\pm$	Возможно при достаточно низких температурах	$3H_2(г.) + N_2(г.) = 2NH_3(г.)$
+	+	$\pm$	Возможно при достаточно высоких температурах	$N_2O_4(г.) = 2NO_2(г.)$

Задача 31. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ вычислить ΔG^0_{298} реакции $NH_3(г.) + HCl(г.) = NH_4Cl(тв.)$

Решение: ΔG^0 определяем из уравнения $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$,

где ΔH и ΔS - функции состояния. Поэтому

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх.}}$$

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}}$$

По табличным данным находим значения стандартных энтальпий, энтропий

$$\Delta H^0_{x.p.} = -315,39 - (-46,19) - (-92,31) = -176,89 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{x.p.} = +94,5 - 192,50 - 186,68 = -284,68 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta G^0 = -176,89 - 298(-0,2847) = -92,08 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение ΔG реакции указывает на возможность её протекания.

Задача 32. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж тепла и получилось 16 г оксида серы (IV) SO_2 . Вычислить теплоту образования SO_2

Решение: Напишем уравнение реакции: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + Q$

Так как $M(\text{SO}_2) = 32 + 32 = 64(\text{г/моль})$, то

отсюда $Q = 293,9 \text{ кДж}$

5.3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

● **Химическая кинетика** - раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.

Рассмотрим некоторые понятия, которые пользуются в химической кинетике.

● **Система** в химии – это рассматриваемое вещество или совокупность веществ.

● **Фаза** – часть системы, отличающаяся по своим физическим или химическим свойствам от других частей системы и отделённая от них поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Системы, которые состоят из одной фазы, называются **гомогенными**, или однородными. Примером гомогенных систем являются газовые смеси, растворы. Системы, которые состоят из двух или нескольких фаз называются **гетерогенными** (неоднородными). Гетерогенными системами являются смеси твёрдых веществ, газ + твёрдое вещество, жидкость + твёрдое вещество.

● **Химическая реакция** - процесс превращения одних веществ в другие, отличающихся от исходных веществ составом и свойствами.

Скорость служит количественной характеристикой быстроты течения химических реакций. Многие реакции протекают очень быстро, известны и медленные химические процессы. Для регулирования промышленных процессов очень важно знать не только скорость той или иной химической реакции, но и закономерности, которые позволяют её изменять в нужном направлении.

Необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции) и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

В **гомогенных** системах, протекающих при постоянном объёме, исследуется скорость реакции между реагентами, не имеющими границы раздела (газовые реакции, реакции в растворах).

● **Скорость химической реакции в гомогенных системах** – это изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени в единице объёма системы.

$$V_{\text{гомог.}} = \frac{\Delta \nu}{V \cdot \Delta \tau}$$

где $V_{\text{гомог.}}$ - скорость реакции в гомогенной системе

ν - число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ

V - объём системы

τ - время, сек.

$$\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1$$

$$\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$$

Отношение изменения количества вещества к объёму системы это концентрация. Поэтому можно сказать, что скорость реакции в гомогенных системах измеряется изменением концентрации одного из веществ, участвующих в процессе, за единицу времени.

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$$\Delta C = C_2 - C_1$$

где знак «+» относится к изменению концентрации вещества, образующегося в результате реакции ($\Delta C > 0$), а знак «-» - к изменению концентрации вещества, вступающего в реакцию ($\Delta C < 0$). Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции во времени приведено на рис. 14

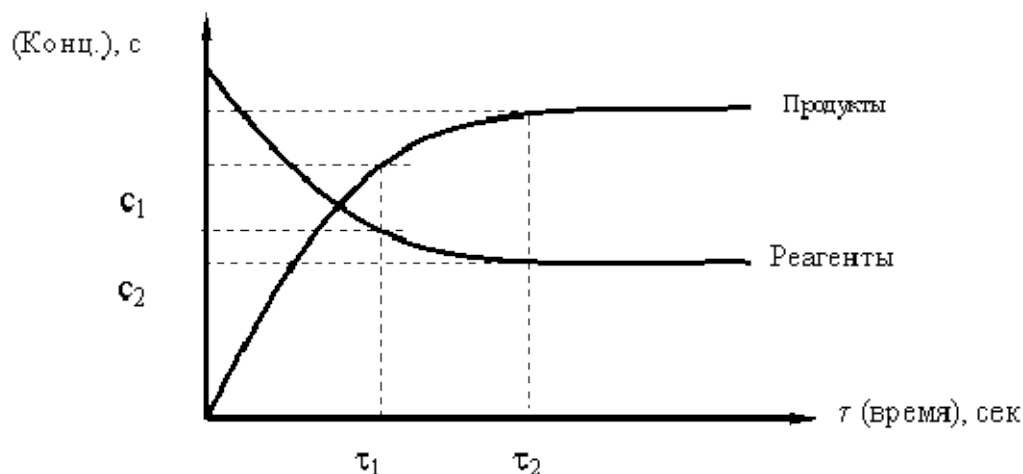


Рис. 14. Зависимость изменения концентраций исходного вещества и продукта реакции от времени.

В начальный момент времени ($\tau=0$) концентрация реагентов наибольшая, а концентрация продуктов равна нулю. В процессе реакции концентрация реагентов уменьшается, а концентрация продуктов растёт.

Реакции могут протекать с различными скоростями. Одни из них проходят мгновенно, заканчиваются за малые доли секунды, другие –крайне медленно, известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет.

Обычно для реакций, протекающих в газах или растворах, концентрации реагентов выражают в моль/л, а *скорость реакции* — в моль/(л· мин) или моль/(л· с).

Если, например, исходная концентрация одного из реагирующих веществ составляла 2 моль/л, а через 3 сек. от начала реакции она стала 0,8 моль/л, то средняя скорость будет равна $(2-0,8)/3=0,4$ моль/(л · с)

Многие химические процессы, имеющие большое значение в технике, относятся к числу гетерогенных реакций: горение топлива, химическая коррозия металлов и сплавов и т.п.

В **гетерогенных** (неоднородных) – взаимодействие протекает на границе раздела между реагирующими веществами, находящимся в разных фазах. Например: А – твёрдое вещество, В – газ или А – твёрдое вещество, В – вещество в растворе.

● **Скорость химической реакции в гетерогенных системах** - это изменение количества веществ, вступивших в реакцию или образовавшихся в результате реакции в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

Это можно записать в математической форме:

$$V_{гетер.} = \frac{\Delta \nu}{S \cdot \Delta \tau}$$

где $V_{гетер.}$ - скорость реакции в гетерогенной системе

τ - время, сек.

S - площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция.

Всякое увеличение поверхности приводит и к увеличению скорости реакции. Также, растворение металлов в кислотах протекает намного быстрее, если брать металлы в виде порошков.

5.4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов.

1. Природа реагентов.

Здесь большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Например, выделение водорода цинком из раствора хлороводорода происходит значительно быстрее, чем из раствора уксусной кислоты, так как полярность связи Н-Сl больше, чем для связи О-Н в молекуле CH_3COOH , иначе говоря, из-за того, что HCl – сильный электролит, а CH_3COOH – слабый электролит в водном растворе.

2. Концентрация реагирующих веществ.

Для того, чтобы частицы молекулы, ионы реагирующих веществ вступили в химическое взаимодействие, необходимо их столкновение друг с другом (соударение). Следовательно, чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. А число столкновений молекул тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ.

В 1865 г. проф. Н.Н. Бекетов впервые высказал гипотезу о количественной взаимосвязи между реагентами и временем течения реакции. Эта гипотеза нашла подтверждение в основном законе химической кинетики, сформулированном в 1867 г. норвежскими учёными К. Гульдбергом и П. Вааге и названном **законом действующих масс**:

• При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции в общем виде: $aA + bB = cC + dD$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$V_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

где V_1 - скорость прямой реакции,

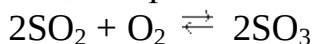
$[A]$ и $[B]$ - молярные концентрации реагирующих веществ

A и B , моль/л

a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении,

k_1 – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости прямой реакции.

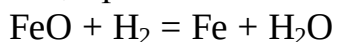
Так, для реакции окисления оксида серы (IV):



$$V_1 = k_1 \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$$

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящиеся в твёрдом состоянии, ибо их концентрации постоянны, в ходе реакции не изменяются, и они реагируют на поверхности.

Так, при восстановлении оксида железа (II) водородом



$$V_1 = k_1 \cdot [H_2]$$

Чтобы понять физический смысл константы скорости реакции, надо принять в написанном уравнении, что $[A]=1$ моль/л и $[B]=1$ моль/л (либо приравнять единице их произведение), и тогда $V = k$. Отсюда ясно, что **константа скорости k** численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение в уравнениях скорости) равны единице.

Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

3. Температура реакции. Большое значение на скорость химических реакций оказывает температура. Например, экспериментальные данные показали, что при комнатной температуре реакция образования воды из

водорода и кислорода не идёт – её скорость равна нулю; при 400⁰С она протекает очень медленно, при 500⁰С гораздо быстрее, а при 600⁰С осуществляется мгновенно, со взрывом.

С повышением температуры скорость реакции возрастает, т.к. увеличивается скорость движения молекул и возрастает число активных молекул. Следовательно, возрастает число столкновений активных молекул в единицу времени.

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражает **правило Вант – Гоффа** (конец XIX в., голландский химик):

- Для газовых реакций при увеличении температуры на каждые 10⁰С скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где V_1 и V_2 – скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах,

γ – температурный коэффициент скорости реакции, для различных реакций он различен. Его физический смысл заключается в том, что он показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры реагирующих веществ на 10⁰С.

Задача 33. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры с 0⁰С до 50⁰С, принимая температурный коэффициент скорости равным трём?

Решение: Температура увеличивается на 50⁰С, а $\gamma = 3$. Подставляя эти значения в формулу, получим $V = V_0 \cdot 3^5$, следовательно, скорость увеличится в 243 раза.

Ещё одно соотношение связывает скорость реакции со временем её протекания. Очевидно, что чем быстрее идёт реакция, тем скорее она завершится. В соответствии с определением **скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции**, следовательно,

$$\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \frac{\tau(t_1)}{\tau(t_2)} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

где $\tau(t_1)$ и $\tau(t_2)$ – время реакции при температурах t_1 и t_2

4. Поверхность соприкосновения реагирующих веществ. Чем больше поверхность соприкосновения реагирующих веществ, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твёрдых веществ может быть увеличена

путём их измельчения, а для растворимых веществ - путём их растворения. Вот почему твёрдые вещества значительно быстрее реагируют в измельчённом виде, т.к. в гетерогенных системах реакция происходит на поверхности раздела фаз. Например, растёртый в порошок мел быстрее растворяется в соляной кислоте, чем равный по массе кусочек мела.

В промышленности для увеличения скорости гетерогенных реакций используют технологический приём, называемый «методом кипящего слоя». Поток газообразных или жидких реагентов под давлением подают в нижнюю часть реактора, заполненного слоем твёрдого измельчённого реагента или катализатора на твёрдом носителе. Поток газа или жидкости равномерно омывает твёрдые частицы, заставляя их переворачиваться, перемешиваться, как бы «кипеть». Так, в производстве серной кислоты проводят обжиг пирита, в органическом синтезе осуществляют каталитический крекинг нефтепродуктов.

5. Катализатор. Использование катализаторов – один из важнейших и самых эффективных способов повышения скорости химических реакций.

Задача 34. Реакция при температуре 50°C протекает за 2 мин 15 с. За сколько времени закончится эта реакция при температуре 70°C , если в данном температурном интервале температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

Д а н о:
 $t_1 = 50^{\circ}\text{C}$
 $\tau(t_1) = 2 \text{ мин. } 15 \text{ с.}$
 $t_2 = 70^{\circ}\text{C}$

$\tau(t_2) = ?$

Решение.

При увеличении температуры от 50°C до 70°C скорость реакции возрастает в соответствии с правилом Вант – Гоффа в 9 раз. Из формулы:

$$\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \frac{\tau(t_1)}{\tau(t_2)},$$

учитывая, что 2 мин 15 с. – это 135 с., получаем:

$$\tau(t_2) = \frac{V(t_1) \cdot \tau(t_1)}{V(t_2)} = \frac{135}{9} = 15 \text{ с.}$$

Ответ: $\tau(t_2) = 15 \text{ с.}$

5.5. ПОНЯТИЕ О КАТАЛИЗАТОРАХ И КАТАЛИЗЕ.

В настоящее время современную химическую промышленность невозможно представить без использования каталитических процессов. Производство серной и азотной кислот, аммиака, метанола, уксусной кислоты и полимеров использует катализаторы.

● **Катализатор** - вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после её окончания своего химического состава и количества.

Катализаторы могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными веществами. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру.

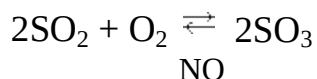
● Изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов называют **катализом**.

Реакции, протекающие при участии катализаторов, называются **каталитическими**.

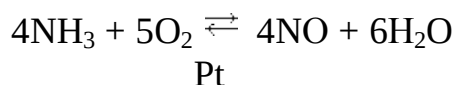
Катализ называется *положительным*, если скорость реакции увеличивается, и *отрицательным*, если скорость уменьшается.

Различают *гомогенный и гетерогенный катализ*.

При **гомогенном катализе** катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии (образуют одну фазу). В этом случае между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Например: реакция окисления оксида серы (VI)



При **гетерогенном катализе** – в разных агрегатных состояниях (фазах). Обычно, катализатор в твердом состоянии, а реагенты - в жидком или газообразном. Например, окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твёрдая фаза).



Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора.

Существуют *вещества, которые замедляют химические реакции*. Их называют отрицательными катализаторами или **ингибиторами**. Например, резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев, таких как, например, при коррозии металлов, можно, добавляя их в реакционную среду.

5.6. УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ.

Необходимым условием начала химического взаимодействия между молекулами должно быть их соударение. Но не все они эффективны. С.Аррениус высказал гипотезу, что эффективные столкновения происходят только между активными молекулами. На это надо затратить определённую энергию.

- **Энергия активации** – это избыточная энергия, которую надо сообщить частицам (атомам, молекулам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные.

Обозначают E_a и выражают в кДж/моль. Зависит от природы реагирующих веществ и характеризует скорость химического взаимодействия.

Энергия активации реакции равна разности энергий переходного и исходного состояний: $E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$

Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость. Зависимость константы скорости реакции k от энергии активации $E_{\text{ак}}$ выражается **уравнением Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k – константа скорости реакции;
 e – основание натурального логарифма;
 E_a – энергия активации;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура по шкале Кельвина;
 A – коэффициент пропорциональности.

Т.к. $A = P \cdot z$, тогда уравнение можно записать в виде:

$$k = z \cdot P \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где z – число столкновений молекул в секунду в единице объёма,
 P – стехиометрический множитель, обычно $P < 1$

Из уравнения Аррениуса следует, что константа скорости тем больше, чем меньше энергия активации.

Энергетическая диаграмма химической реакции показана на рис. 15

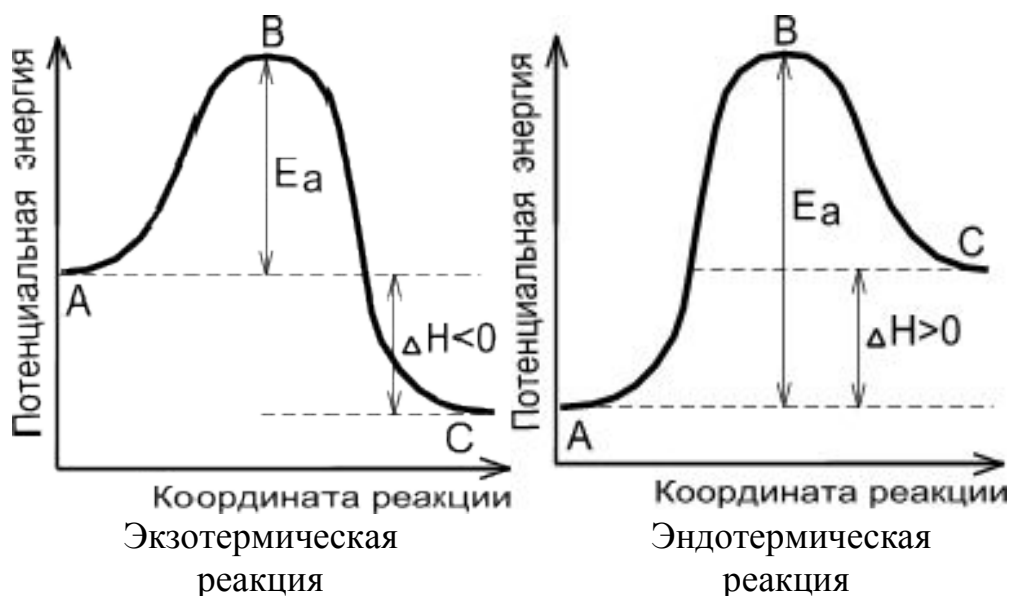


Рис. 15 Энергетическая диаграмма химической реакции.

A - реагенты, **B** - активированный комплекс (переходное состояние), **C** - продукты.

5.7. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ.

Все химические реакции делятся на два типа: необратимые и обратимые реакции.

• **Необратимыми** называются химические реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные продукты, т.е. продукты реакции не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ.

При этом возможны случаи:

1. Один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции – выпадает в виде осадка, выделяется в виде газа. Например:

$$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$$

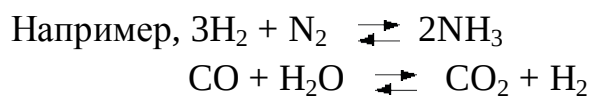
$$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$$
2. Образуется малодиссоциированные соединения, например, вода (реакция нейтрализации).

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
3. Реакция сопровождается большим выделением энергии.

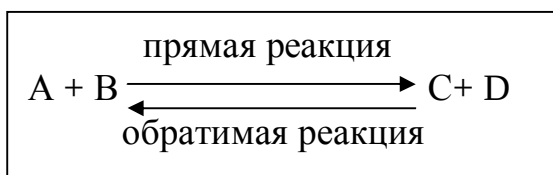
$$2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO} + Q$$

В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка $\rightarrow$

• **Обратимыми** называются химические реакции, способные в одинаковых условиях протекать одновременно в двух взаимно противоположных направлениях: ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.



Реакцию между исходными веществами называют прямой ($\rightarrow$), а реакцию между образующимися веществами, обратной ($\leftarrow$).



5.8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ – ШАТЕЛЬЕ.

Большинство химических реакций протекает обратимо. По мере протекания химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, в соответствии с законом действия масс это приводит к уменьшению скорости химической реакции. Если реакция обратима, то с течением времени скорости обратной реакции будет возрастать, т.к. увеличиваются концентрации продуктов реакции. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия (рис. 16)

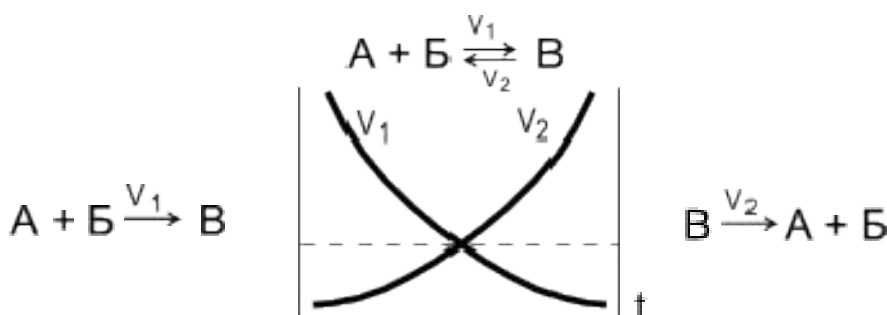


Рис. 16. Процесс протекания обратимых реакций.

где V_1 и V_2 – скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Точка пересечения этих скоростей говорит об их равенстве в определённый момент времени.

- Состояние реагирующей системы, при котором когда скорость прямой реакции (V_1) равна скорости обратной реакции (V_2), называется состоянием **химического равновесия**

Необходимо отметить, что состояние равновесия может быть достигнуто только в замкнутой системе. При химическом равновесии дальнейшего изменения концентраций участвующих в реакции веществ не происходит. При этом прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются. Такое состояние называется **подвижным** или **динамическим равновесием**. Концентрации всех веществ, как исходных, так и образующихся, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются **равновесными**. Они обычно обозначаются формулами реагирующих веществ, заключёнными в квадратные скобки. Например, $[A]$ – означает, что это равновесная концентрация вещества А. Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия.

Динамический характер химического равновесия

Для обратимой химической реакции: $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$ выражения для скоростей прямой V_1 и обратной реакции V_2 имеют вид:

$$V_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n, \quad V_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

где $[A], [B], [C], [D]$ – равновесные концентрации веществ A, B, C, D;

k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, называемые константами скоростей

Из условия равновесия $V_1 = V_2$ следует:

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

Отсюда получаем выражение для константы химического равновесия $K_{x.p.}$:

$$K_{x.p.} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Константа химического равновесия $K_{x.p.}$ определяется природой реагирующих веществ, не зависит от их концентрации, но зависит от температуры. Чем выше величина $K_{x.p.}$, тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции. Численное значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции. Чем больше константа равновесия K_p , тем больше выход продуктов реакции. При $K_{x.p.} < 1$ в равновесной системе преобладают исходные вещества. Катализатор не влияет на значение константы химического равновесия, поскольку он одинаково снижает энергии активации прямой и обратной реакций и поэтому одинаково изменяет скорость прямой и скорость обратной реакции. В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для реакции, уравнение которой $CO_{2(г)} + C_{(тв.)} = 2CO_{(г)}$ константа химического равновесия равна:

$$K_{x.p.} = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Задача 35. Реакция образования HI протекает по уравнению $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$. Исходная концентрация водорода равна 0,5 моль/л, а йода 0,6 моль/л. Рассчитать концентрации всех трёх веществ в момент равновесия, если при некоторой температуре в реакцию вступило 50% водорода. Чему равна константа химического равновесия?

Решение: Из уравнения видно, что вследствие взаимодействия 1 моля водорода с 1 молем йода образуется 2 моля HI. По условию задачи в реакцию вступило 50% водорода, т.е. 0,5 моль/л, следовательно, в реакцию вступило столько же молей йода и образовался 1 моль/л HI. Отсюда, в момент равновесия концентрации веществ следующие:

$$[H_2] = 1 - 0,5 = 0,5$$

$$[I_2] = 0,6 - 0,5 = 0,1$$

$$[HI] = 1 \text{ моль/л}$$

$$K_{x.p.} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{1}{0,5 \cdot 0,1} = 20$$

Задача 36. Равновесные концентрации исходных веществ при реакции, протекающей по уравнению $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ известны: $[NO]=0,8$ моль/л; $[O_2]=0,26$ моль/л, $[NO_2]=0,2$ моль/л. Найти сумму исходных концентраций.

Решение: По мере течения реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации получающихся веществ увеличиваются. Следовательно, изменение концентрации исходного вещества отрицательно, а получающегося вещества – положительно. Изменение концентрации веществ происходит в строгом соответствии со стехиометрическими отношениями, выражаемыми уравнением реакции.

В газовых реакциях отношения изменений концентрации веществ равны отношению коэффициентов в уравнении реакции.

Согласно этому для рассматриваемой реакции, изменение концентраций участвующих в ней веществ относятся друг к другу следующим образом: $\Delta[NO] : \Delta[O_2] : \Delta[NO_2] = 2 : 1 : 2$

Приняв исходную концентрацию $[NO_2]=0$, а конечную, равной 0,2, можем из уравнения соотношения изменений концентраций реакций найти изменение концентрации $\Delta[NO]$. Оно равно $\Delta[NO_2]$, только со знаком минус, и $\Delta[O_2]$, которое в два раза меньше, т.е. (-0,1).

При расчётах для нахождения искомых концентраций необходимо сложить исходные концентрации веществ с изменениями этих концентраций.

Получаем: $[\text{NO}] = 0,8 - (-0,2) = 1,0$; $[\text{O}_2] = 0,26 - (-0,1) = 0,36$. И тогда сумма исходных концентраций веществ будет равна 1,36

Положение химического равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными условия, в которых система находится. Но при изменении же внешних условий (температура, концентрация какого-либо из участвующих в реакции веществ и давление, если в реакции участвуют газы), состояние равновесия нарушается, т.к. при этом скорости противоположных процессов изменяются в разной степени.

- Переход системы из одного равновесного состояния в другое, отличающееся от первого концентрациями участвующих в реакции веществ и скоростями реакций, называется **смещением или сдвигом химического равновесия**.

Направление смещения химического равновесия определяется правилом, впервые сформулированным в 1884 г. французским химиком Ле Шателье и вошедшим в химическую науку под названием **принципа Ле - Шателье или принципа подвижного равновесия**:

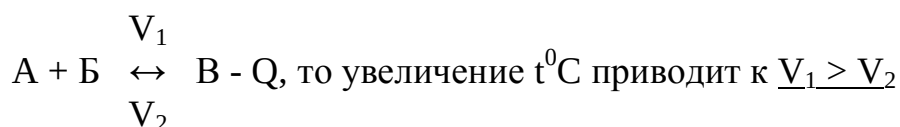
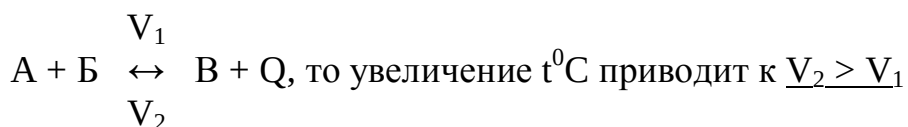
- Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону преимущественного протекания того процесса, который ослабляет произведённое воздействие.

1. Влияние давления.

Давление влияет на равновесие реакций, в которых принимают участие газообразные вещества. Если внешнее давление повышается (равносильно сжатию газа, т.е. происходит увеличение его концентрации), то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой число молекул газа уменьшается. И наоборот, равновесие смещается в сторону образования большего числа молекул при понижении внешнего давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то давление не влияет на равновесие в данной системе.

2. Влияние температуры.

Прямая и обратная реакции имеют противоположные тепловые эффекты: если прямая реакция экзотермическая, то обратная реакция – эндотермическая и, наоборот. При нагревании системы (т.е. повышение её температуры), равновесие смещается в сторону эндотермической реакции; при охлаждении (понижении температуры) равновесие смещается в сторону экзотермической реакции.



3. Влияние концентрации веществ.

Если в равновесную систему вводится какое-либо из участвующих в реакции веществ, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой данное вещество расходуется. Если из равновесной системы выводится какое-либо вещество, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой данное вещество образуется.

4. Влияние катализатора.

Катализаторы не влияют на положение равновесия.

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим реакциям, но и ко многим другим процессам: фазовым переходам, электролитической диссоциации, адсорбции и др.

Задача 37. Определить, в какую сторону сместится равновесие в системе: $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г}) + Q$ при изменении концентрации веществ, давления, температуры?

Решение: Согласно принципу Ле Шателье, уменьшение концентрации одного из компонентов вызовет сдвиг химического равновесия в сторону образования этого компонента. Уменьшение концентрации азота или водорода в приведённой системе вызовет смещение равновесия в сторону диссоциации аммиака, и наоборот. При повышении температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции. При увеличении давления равновесие смещается в сторону прямой реакции, т.е. в сторону полученных продуктов.

Задача 38. Как влияет изменение концентрации веществ в данной реакции: $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$?

Решение: Система гетерогенная, концентрации твёрдых веществ не входят в выражение константы равновесия, т.е. твёрдые вещества не влияют на состояние равновесия. Следовательно, добавление в систему дополнительного количества карбоната кальция и оксида кальция не повлияет на состояние равновесия этой реакции.

Задачи для самостоятельной работы:

1. Во сколько раз изменится скорость прямой гомогенной реакции, уравнение которой $A + 2B \rightarrow AB_2$, при повышении давления в 3 раза? Ответ: увеличится в 27 раз.
2. В процессе реакции за 2 минут концентрация вещества уменьшилась с 1,5 до 0,3 моль/л. Вычислите скорость реакции [моль/(л·с)]. Ответ: 10^{-2}
3. Напишите математическое выражение для скорости прямой реакции: окисление аммиака с получением оксида азота (II) и воды, определить, как она изменится при увеличении концентрации аммиака в 2 раза? Напишите уравнение константы химического равновесия. Ответ: увеличится в 16 раз.
4. Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе: $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. Ответ: 0,416.
5. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 8 раз, если температурный коэффициент реакции равен двум? Ответ: на $30^{\circ}C$.
6. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ составляли соответственно $[SO_2] = 0,04$ моль/л, $[O_2] = 0,06$ моль/л, $[SO_3] = 0,02$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .
7. Константа равновесия реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ равна 0,5. Равновесные концентрации $[NO_2]$ и $[NO]$ по 0,06 и 0,24 моль/л. Рассчитайте начальную концентрацию кислорода.
8. В каком направлении сместится равновесия:
 $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{2(г)}$; $\Delta_r H = -566$ кДж;
 $N_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{(г)}$; $\Delta_r H = 180$ кДж
а) при понижении температуры; б) при повышении давления?
9. Напишите выражение скорости для гетерогенной реакции
 $C(\text{графит}) + O_2(г) = CO_2$ и определите, во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении концентрации кислорода в 4 раза? Ответ: в 4 раза
10. Реакция идёт по уравнению $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Концентрация исходных веществ до начала реакции были: $[N_2] = 0,8$ моль/л; $[H_2] = 1,5$ моль/л, $[NH_3] = 0,1$ моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2] = 0,5$ моль/л.
Ответ: $[NH_3] = 0,7$ моль/л; $[H_2] = 0,6$ моль/л.
11. В системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции? Ответ: в 12 раз.

ТЕСТЫ К 5 ГЛАВЕ

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции, уравнение которой $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, при увеличении концентрации оксида серы (IV) в 4 раза?
A) 4 B) 8 C) 16 D) 32
2. Во сколько раз увеличится скорость реакции, уравнение которой $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$, при увеличении давления системы в 3 раза?
A) 3 B) 24 C) 27 D) 6
3. Во сколько раз возрастёт скорость химической реакции при изменении температуры от 25°C до 55°C ? Температурный коэффициент равен 3.
A) 6 B) 27 C) 20 D) 30
4. Какие параметры нужно изменить, чтобы сдвинуть равновесие $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$ в правую сторону?
A) увеличить концентрации азота, водорода и повысить давление и температуру
B) уменьшить концентрации азота и понизить давление и температуру
C) увеличить концентрацию азота, водорода и давление, понизить температуру
D) уменьшить только давление, повысить только температуру
5. В какую сторону сместится равновесие в системе:
 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$ вследствие увеличения давления?
A) увеличение давления не вызовет смещения равновесия
B) равновесие сместится в сторону полученных продуктов
C) равновесие сместится в сторону исходных веществ
D) зависит от температуры
6. Гомогенной является система
A) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
C) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$
B) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$
D) $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$
7. В процессе реакции за 5 минут концентрация вещества уменьшилась с 1,6 до 0,2 моль/л. Вычислите скорость реакции [моль/(л·с)]
A) $2,8 \cdot 10^{-2}$ B) $1,4 \cdot 10^{-2}$ C) $7,0 \cdot 10^{-3}$ D) $4,7 \cdot 10^{-3}$
8. Рассчитайте соотношение скоростей прямой и обратной реакции в системе $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$ при повышении давления в системе в 3 раза?
A) 1:3 B) 2:3 C) 2:1 D) 3:1
9. Теплота образования аммиака, оксида азота (II) и паров воды равны 46; 90,4 и 242 кДж соответственно. Рассчитайте тепловой эффект (кДж) реакции каталитического окисления аммиака.
A) 1630 B) 1583 C) 378 D) 1251

Глава 6

РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА.

6.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О РАСТВОРАХ.

Растворы широко применяются в различных сферах деятельности человека. Они имеют большое значение для живых организмов. Человек, животное и растение усваивают питательные вещества в виде растворов. Сложные физико–химические процессы в организме человека, животного протекают в растворах. Растворами являются природная вода, а также физиологические жидкости – плазма крови, лимфа, желудочный сок. Многие химические реакции протекают в растворах.

● **Растворы** – это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух или более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия.

Так, например, раствор серной кислоты состоит из растворителя - вода, растворённого вещества - кислоты и продуктов их взаимодействия - гидратированных ионов: H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} .

По агрегатному состоянию растворы бывают: **жидкие, твёрдые и газообразные**. Примерами жидких растворов могут быть водные растворы соли, сахара, спирта; твёрдых растворов - сплавы металлов; газообразных растворов – воздух или другие смеси газов.

В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы. Всякий раствор состоит из растворённых веществ и растворителя, т.е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул, атомов или ионов. Обычно растворителем считается тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если оба компонента до растворения были одинаковыми (газ с газом, жидкость с жидкостью), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве. В случаях водных растворов растворителем является вода. На практике часто применяют водные растворы.

6.2. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Растворение веществ. Растворение – сложный физико – химический процесс. Разрушение структуры растворяемого вещества и распределение его частиц между молекулами растворителя – это физический процесс. Одновременно происходит взаимодействие молекул растворителя с частицами растворённого вещества, т.е. химический процесс. В результате этого взаимодействия образуются **сольваты**. Если растворителем является вода, то образующиеся соединения - **гидраты**.

• Кристаллические вещества, содержащие в своём составе воду, называются **кристаллогидратами**. Вода, входящая в их состав, называется кристаллизационной ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Впервые идею о химическом характере процесса растворения высказал Д.И.Менделеев в разработанной им химической (гидратной) теории растворов (1887 г.). Тепловой эффект растворения равен сумме тепловых эффектов физического и химического процессов. Физический процесс протекает с поглощением теплоты, химический – с выделением.

Растворимость веществ. В воде могут растворяться твёрдые, жидкие и газообразные вещества. По растворимости в воде вещества условно можно разделить на три группы:

- 1) хорошо растворимые (более 10 г вещества в 100 г воды),
- 2) мало растворимые (менее 1 г вещества),
- 3) практически нерастворимые.

Абсолютно нерастворимых веществ нет.

К первым относятся: сахар, медный купорос, гидроксид натрия (твёрдые), спирт, ацетон (жидкие), аммиак, хлороводород (газообразные вещества).

Ко вторым: гипс, сульфат свинца (твёрдые), бензол (жидкие), метан, азот, кислород (газообразные вещества).

К третьим: стекло, золото, серебро (твёрдые), керосин, растительное масло (жидкие), благородные газы (газообразные вещества).

По соотношению преобладания числа частиц различают растворы насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

• **Насыщенным называется раствор**, который при данной температуре находится в динамическом равновесии с избытком растворённого вещества.

В насыщенном растворе при данной температуре содержится максимально возможное количество растворённого вещества.

• **Ненасыщенным называется раствор**, который при данной температуре продолжает растворять вещество. Он содержит меньше растворённого вещества, чем насыщенный раствор.

При нагревании смеси соли с водой до 100°C произойдёт растворение 39,8 г NaCl в 100 г воды. Если теперь удалить из раствора нерастворившуюся соль, а раствор осторожно охладить до 20°C , избыточное количество соли не всегда выпадет в осадок. В этом случае мы имеем дело с пересыщенным раствором.

• **Пересыщенным называется раствор**, содержащий больше вещества, чем в насыщенном.

Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Помешивание, встряхивание, добавление крупинок соли может вызвать кристаллизацию избытка соли и переход в насыщенное устойчивое состояние.

Выделение вещества из раствора при понижении температуры называется **кристаллизацией**.

Мы говорим: "сахар растворяется в воде хорошо" или "мел плохо растворяется в воде". Но можно и количественно оценить способность того

или иного вещества к растворению или, другими словами, *растворимость* вещества.

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют *хорошо растворимым*. Если растворяется менее 1 г вещества – вещество *малорастворимо*. Наконец, вещество считают практически *нерастворимым*, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества. Абсолютно нерастворимых веществ не бывает. Даже когда мы наливаем воду в стеклянный сосуд, очень небольшая часть молекул стекла неизбежно переходит в раствор.

Растворимость, выраженная при помощи массы вещества, которое может раствориться в 100 г воды при данной температуре, называют также **коэффициентом растворимости**.

В целом растворимость разных веществ определяется многими причинами: она зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления.

Растворимость твёрдых веществ не зависит от давления, т.к. при растворении твёрдых веществ в воде, объём системы обычно изменяется незначительно. С повышением температуры она увеличивается. Зависимость растворимости твёрдых веществ от температуры показывают кривые растворимости. По кривым растворимости можно определить: 1) коэффициент растворимости веществ при различных температурах; 2) массу растворённого вещества, которое выпадает в осадок при охлаждении растворов от $t_1^{\circ}\text{C}$ до $t_2^{\circ}\text{C}$.

Процесс выделения вещества путём испарения или охлаждения его насыщенного раствора называется перекристаллизацией. Перекристаллизация используется для очистки веществ.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях (спирта и вода). С повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях. Она называется **критической температурой растворения**. Растворимость жидкостей в жидкостях различна. Некоторые смешиваются друг с другом в любых соотношениях, другие практически нерастворимы друг в друге. При повышении температуры растворимость жидкостей в одних случаях увеличивается, а в других – уменьшается.

Растворение газов в воде представляет собой эндотермический процесс. Поэтому в соответствии с принципом Ле - Шателье растворимость газов уменьшается при нагревании и понижении давления. Для газов, растворимость которых невелика, и, которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, существует следующая зависимость:

- **Закон Генри**

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

- **Парциальное давление** представляет собой то давление, которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре объём всей газовой смеси.

Из закона Генри следует, что объём растворяющегося газа при данной температуре не зависит от его парциального давления.

Задача 38. Смешивают 2л O_2 и 4л NO , взятых при одинаковом давлении, равном 120 кПа. Объём смеси 8 л. Определить парциальное давление газов в смеси.

Решение: По условию задачи объём кислорода увеличился после смешения в $8/2=4$ раза, объём оксида азота (II) – в $8/4=2$ раза. Во столько же раз уменьшились парциальные давления газов. Следовательно, $p_{O_2} = 120/4=30$ кПа, $p_{NO}=120/2=60$ кПа

- **Закон парциальных давлений** (Дальтон).

Общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

Задача 39. Смешивают 3л CO_2 с 4л O_2 и 6л N_2 . До смешивания давления CO_2 , O_2 и N_2 составляло соответственно 96, 108, и 90,6 кПа. Общий объём смеси 10 л. Определить давление смеси.

Решение: Находим парциальные давления отдельных газов:
 $p_{CO_2} = 96 \cdot 3/10 = 28,6$ кПа;
 $p_{NO} = 108 \cdot 4/10 = 43,2$ кПа;
 $p_{O_2} = 90,6 \cdot 6/10 = 54,4$ кПа.
Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений:
 $P=28,6 + 43,2 + 54,4 = 126,4$ кПа

Растворимость газов часто выражают через **коэффициент абсорбции** - число объёмов газа, приведённых в $0^{\circ}C$ и нормальному атмосферному давлению, растворяющихся в одном объёме жидкости при парциальном давлении газа, равном 105 Н/м^2 , с образованием насыщенного раствора.

6.3. СПОСОБЫ ЧИСЛЕННОГО ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Важной характеристикой любого раствора является его состав, который выражается концентрацией.

● **Концентрация раствора** - это содержание растворенного вещества в определённой массе или объёме раствора или растворителя.

Для приближённого выражения концентрации растворов применяют термины концентрированный и разбавленный растворы.

● **Концентрированный раствор** содержит количество растворённого вещества достаточно высокое.

● **Разбавленный раствор** содержит очень малое количество растворённого вещества.

Границы между концентрированными и разбавленными растворами условны.

Для *точного* выражения состава растворов **существуют различные виды концентрации**: процентная (по массе) концентрация, мольная доля, молярная, моляльная, нормальная концентрации и титр. Иногда концентрацию раствора выражают через его плотность.

● **Массовая доля растворённого вещества** – это отношение массы растворённого вещества к массе раствора.

$$\omega_{в-ва} = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

где: $\omega_{в-ва}$ - массовая доля растворённого вещества, выраженная в долях единицы,

$m_{в-ва}$ – масса растворённого вещества, г

$m_{р-ра}$ – общая масса раствора, г

Массовую долю можно выражать также в процентах (%).

$$\omega_{в-ва} = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\%$$

Массовую долю растворённого вещества в процентах называют **процентной концентрацией раствора**. Так, 5% раствор - означает, что 5 г вещества растворено в 95 г воды.

Если известна плотность раствора, то масса раствора определяется по формуле $m_{р-ра} = \rho \cdot V$, где V – объём раствора.

Задача 40. 2 г сахара растворено в 30 г воды. Определить процентную концентрацию раствора

Д а н о:

$$m(\text{сахара}) = 2 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ г}$$

$$\omega(\%) = ?$$

Решение.

1. Находим массу раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{сахара}) + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{раствора}) = 2 + 30 = 32 \text{ (г)}$$

2. Из формулы находим процентную концентрацию:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{сахара})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\% = \frac{2}{32} \cdot 100 = 6,25$$

Ответ: $\omega = 6,25\%$

Задача 41. Какие массы кристаллогидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять, чтобы получить раствор массой 71 г с массовой долей Na_2SO_4 20%?

Д а н о:

$$m(p-pa) = 71 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20\%$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$$

Решение.

1. Вычислим массу Na_2SO_4 , необходимую для приготовления 71 г раствора:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(p-pa) \cdot \omega\%}{100\%} = \frac{71 \cdot 20}{100} = 14,2(\text{г})$$

2. Вычислим массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления раствора:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$$

$$322 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ содержат } 142 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \text{ содержат } 14,2 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{322 \cdot 14,2}{100} = 32,2(\text{г})$$

3. Вычислим массу воды:

$$m(p-pa) = m(\text{H}_2\text{O}) + (m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}))$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(p-pa) - (m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})) = 71 - 32,2 = 38,8(\text{г})$$

Ответ: 32,2 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 38,8 г H_2O

Задача 42. В 200 г воды растворили 67,2 л хлороводорода HCl (н.у.).
Определить массовую долю хлороводорода в полученном растворе

Д а н о:	Решение.
$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ г}$	1. Определим количество вещества HCl:
$V(\text{HCl}) = 67,2 \text{ л}$	$\nu = \frac{V}{V_m} = \frac{67,2}{22,4} = 3(\text{моль})$
$\omega\%(\text{HCl})=?$	2. Определим массу HCl:
	$m(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) \cdot \nu(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 109,5(\text{г})$
	3. Определим массу раствора:
	$m(p - pa) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{HCl}) = 200 + 109,5 = 309,5(\text{г})$
	4. Определим массовую долю HCl в растворе:
	$\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(p - pa)} = \frac{109,5 \cdot 100}{309,5} = 35,38(\%)$
	Ответ: 35,38%

Задача 43. Определите массовую долю (в %) кристаллизационной воды в кристаллической соде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Решение: Выбрав для расчетов образец соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 100 г, вычисляем количество вещества соды:

$$\nu(\text{соды}) = m(\text{соды}) / M(\text{соды}) = 100 / 186 = 0,35 (\text{моль})$$

Из формулы соды следует:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 10 \cdot \nu(\text{соды}); \quad \nu(\text{H}_2\text{O}) = 10 \cdot 0,35 = 3,5 (\text{моль})$$

Рассчитываем массу кристаллизационной воды в образце соды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 3,5 \cdot 18 = 63 (\text{г})$$

Определяем массовую долю кристаллизационной воды в соде:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / m(\text{соды}) = 63 / 100 = 0,63, \text{ или } 63\%.$$

Ответ: 63%

● **Мольная доля** – это отношение количества растворённого вещества (или растворителя) к сумме количества всех веществ, находящихся в растворе.

$$N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$$

$$N_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

где, N_1, N_2 – мольная доля растворённого вещества и растворителя соответственно,

V_1, V_2 – соответственно количество растворённого вещества и растворителя

● **Молярная концентрация (C_m) (или «молярность»)** – это количество растворённого вещества, содержащего в 1 л (1000 мл) раствора.

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V}$$

где: m – масса растворённого вещества, г

M – молярная масса растворённого вещества, г/моль

V – объём раствора, л

Молярная концентрация измеряется в моль/л и обозначается «М». 2М NaOH – двухмолярный раствор гидроксида натрия, означает, что 1 л такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г ($M_{\text{NaOH}} = 40$ г/моль)

Задача 44. Какую массу бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и сколько воды нужно взять для приготовления 500 мл 0,1М раствора?

Решение: Молярная масса равна 294 г/моль

294 г – 1000 мл – 1М раствор

x – 500 мл – 0,1М раствор

$x = 294 \cdot 0,5 = 14,7$

Навеска – 14,7 г, воды $500 - 14,7 = 475,3$ (г)

Ответ: $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 14,7$ г, $m(\text{H}_2\text{O}) = 475,3$ г

● **Моляльная концентрация (или «моляльность»)** выражается количеством растворённого вещества, приходящегося на 1 кг растворителя.

$$C_m = \frac{v(v - va)}{m(p - pa)}$$

где: v – количество вещества, моль

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг

$C_m = 2$ моль/кг – означает, что 2 моля вещества растворено в 1 кг растворителя.

Задача 45. Определить моляльность насыщенного при 25⁰С раствора хлорида натрия (NaCl)-?

Решение: По справочной таблице находим, что при 25⁰С в 100 г воды растворяется 36 г NaCl. Следовательно, в 1000 г воды растворяется 360 г поваренной соли. Для определения моляльности раствора (m) нужно эту навеску разделить на массу 1 моля NaCl, т.е. на 58,5 г:
 $M = 360 / 58,5 = 6,15$

● **Эквивалентная или нормальная концентрация (или «нормальность»)**, выражается числом грамм-эквивалентов растворённого вещества, содержащегося в 1 л раствора (обозначение C_n или N).

$$C_n = \frac{m}{V \cdot \mathcal{E}}$$

где: m - масса растворённого вещества, г
 $\mathcal{E}$ - эквивалент растворённого вещества, г/моль
 V - объём раствора, л

Величина нормальности обозначается буквой «н». Например, однонормальный раствор (1н) – означает, что в 1 л раствора растворён 1 г-экв. вещества.

Задача 46. Определить нормальность раствора, содержащего в 200 мл 1,96 г серной кислоты.

Решение: Находим число граммов серной кислоты в 1 л раствора
200 - 1,96 г
1000 - x
 $x = 9,8 \text{ г (H}_2\text{SO}_4\text{)}$

$$\mathcal{E} = \frac{98}{2} = 49$$

Нормальность находим, деля число граммов кислоты, содержащихся в 1л раствора, на грамм – эквивалент кислоты:

$$N = \frac{m}{\mathcal{E}} = \frac{9,8}{49} = 0,2$$

Если нормальные концентрации растворов различны, то объёмы растворов веществ, вступающих в реакцию, обратно пропорциональны значениям их нормальных концентраций, т.е.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

• **Титр** – масса растворённого вещества в граммах, содержащаяся в 1 мл раствора (Т).

$T(\text{HCl}) = 0,02 \text{ г/мл}$ – означает, что в 1 мл раствора содержится 0,02 г HCl.

Молярность, нормальность и титр растворов зависят от температуры, так как при нагревании увеличиваются их объёмы, а в отличие от молярности, молярная концентрация не изменяется при изменении температуры.

На практике часто осуществляют переход от одного выражения концентрации к другому. Так как процентная и молярная концентрации относятся к определённой массе раствора, а молярная и нормальная к его объёму, то для перехода от одного способа выражения концентрации к другому нужно знать плотность раствора

Задача 47. Рассчитайте молярность и нормальность 70%-ного раствора серной кислоты H_2SO_4 ($\rho = 1,615 \text{ г/мл}$).

Решение: Для вычисления молярности и нормальности надо знать число граммов H_2SO_4 в 1 л раствора.

70%-ный раствор H_2SO_4 содержит 70 г H_2SO_4 в 100 г раствора.

Это массовое количество раствора занимает объём

$$V = 100 / 1,615 = 61,92 \text{ (мл)}$$

Следовательно, в 1 л раствора содержится

$$70 \cdot 1000 / 61,92 = 1130,49 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Отсюда, молярность данного раствора равна:

$$1130,49 / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1130,49 / 98 = 11,53 \text{ М}$$

Нормальность этого раствора (считая, что кислота используется в реакции в качестве двухосновной) равна $1130,49 / 49 = 23,06 \text{ н}$

Переход с одной концентрации в другую:

$$\frac{\omega \cdot \rho \cdot V}{100} = \frac{C_m \cdot M \cdot V}{1000} = \frac{N \cdot \Xi \cdot V}{1000}$$

$$\omega = \frac{C_m \cdot M}{10 \cdot \rho}$$

Легко решать задачи на приготовление раствора заданной процентной концентрации из более концентрированного раствора и воды, или из двух растворов с известным процентным содержанием, пользуясь **правилом смешения (правило креста)**: количества смешиваемых растворов обратно пропорциональны разностям концентраций смешиваемых растворов и концентрации смеси.

$$\begin{array}{cc|c} \omega_1 & (\omega_3 - \omega_2) & m_1 \\ \backslash & / & \\ & \omega_3 & \\ / & \backslash & \\ \omega_2 & (\omega_1 - \omega_3) & m_2 \end{array}$$

$$m_1 / m_2 = (\omega_3 - \omega_2) / (\omega_1 - \omega_3)$$

Для этого по диагонали из большего значения концентрации вычитают меньшую, получают $(\omega_1 - \omega_3)$, $\omega_1 > \omega_3$ и $(\omega_3 - \omega_2)$, $\omega_3 > \omega_2$. Затем составляют отношение масс исходных растворов m_1 / m_2 и вычисляют.

Допустим необходимо приготовить 30%- ный раствор из 50%-ного и 20%-ного растворов. Концентрации исходных растворов записываем в первом столбце (50 и 20), во втором столбце записываем заданную концентрацию (30). Разность между исходными концентрациями и заданной записываем в третьем столбце в направлении пересекающихся диагоналей (стрелки на схеме). Полученные цифры (10 и 20) указывают, в каком соотношении по массе должны быть смешаны растворы:

$$\begin{array}{ccc} 50 & & \nearrow 10 \\ & \searrow 30 & \\ 20 & & \searrow 20 \end{array}$$

Следовательно, на 10 частей 50%-ного раствора надо взять 20 частей 20%-ного раствора, т.е. смешать их в соотношении 1:2.

Так как при смешивании растворов изменяется объём, применять правило можно лишь к сильно разбавленным молярным и нормальным растворам.

Задача 48. Какой объём 0,6н раствора нужно прибавить к 750 мл 0,2н раствора, чтобы получить 0,3н раствор?

Решение: По правилу смешения

$$\frac{V_x}{750} = \frac{0,3-0,2}{0,6-0,3} = \frac{0,1}{0,3}$$

$$V_x = \frac{750 \cdot 0,1}{0,3} = 250 \text{ (мл)}$$

Задача 49. Сколько кг 15% раствора NaCl надо прибавить к 1000 кг 80% раствора, чтобы получить 30% раствор?
 $C_1 = 15\%$, $C_2 = 80\%$, $C_3 = 30\%$

Решение:

$$\frac{m_x}{1000} = \frac{C_2 - C_3}{C_3 - C_1} = \frac{80 - 30}{30 - 15} = \frac{10}{3}$$

Задача 50. Сколько воды надо прибавить к 5 кг 20% раствора, чтобы получить 12% раствор?

Решение:

0	8	2
12		
20	12	3

$$\frac{m(H_2O)}{5 \text{ кг}} = \frac{2}{3}$$

$$m(H_2O) = 3,33 \text{ кг}$$

Упаривание раствора

Пусть имеется m_r исходного раствора с массовой долей растворенного вещества ω_1 и плотностью ρ_1 . В результате упаривания исходного раствора его масса уменьшилась на Δm г. Определить массовую долю раствора после упаривания ω_2 .

Исходя из определения массовой доли, получим выражения

для ω_1 и ω_2 ($\omega_2 > \omega_1$): $\omega_1 = \frac{m_1}{m}$, где m_1 – масса растворенного вещества в исходном растворе $m_1 = \omega_1 \cdot m$

$$\omega_2 = \frac{m_1}{m - \Delta m} = \frac{\omega_1 \cdot m}{m - \Delta m}$$

Задача 51. Упарили 60 г 5%-ного раствора сульфата меди до 50 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение: $m = 60$ г; $\Delta m = 60 - 50 = 10$ г;
 $\omega_1 = 5\%$ (или 0,05)
 $\omega_2 = (0,05 \cdot 60) / (60 - 10) = 3 / 50 = 0,06$ (или 6%-ный)

6.4. ОСМОС. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.

• **Осмоз** – односторонняя диффузия веществ из растворов через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор чистый растворитель или два раствора различной концентрации.

В результате осмоса раствор разбавляется, образуется гидростатическое давление. Когда оно достигнет определённой величины, осмос сам прекратится, наступит равновесие: гидростатическое давление станет равным осмотическому давлению раствора. Величину осмотического давления можно определить по закону Вант-Гоффа (1886 г.):

• **В разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации и абсолютной температуре:**

$$P_{\text{осм.}} = C_m \cdot R \cdot T,$$

где: $P_{\text{осм.}}$ - осмотическое давление, кПа

C_m - молярная концентрация раствора неэлектролита, моль/л

R - универсальная газовая постоянная, $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

T - абсолютная температура, К

Осмотическое давление зависит от температуры раствора и его концентрации и не зависит от природы растворителя и растворённого вещества.

Задача 52. Чему равно осмотическое давление 0,5М раствора глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) при 25°C ?

Решение: По формуле:

$$P_{\text{осм.}} = C_m \cdot R \cdot T = 0,5 \cdot (25 + 273) \cdot 8,31 = 1,24 \text{ (МПа)}$$

6.5. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРОВ.

Каждый растворитель имеет температуру кипения. Когда давление насыщенных паров жидкости равно давлению атмосферы, происходит процесс кипения. Температура кипения растворов отличается от температуры кипения растворителя. Во многих случаях температура кипения раствора выше температуры чистого растворителя, а температура замерзания чистого раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя.

Чем концентрированнее раствор, тем присутствие растворённого вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя. Из раствора кристаллизуется или выкипает только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе замерзания или кипения возрастает. Температура начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называется **температурой замерзания ($t_{\text{зам.}}$)** и **температурой кипения ($t_{\text{кип.}}$)** соответственно. Изменение температуры кипения (замерзания) равно разности температуры кипения (замерзания) раствора и температуры кипения (замерзания) растворителя. Зависимость между понижением температуры кристаллизации и повышением температуры кипения разбавленных растворов от концентрации неэлектролита определяется **законом Рауля** (фр. учёный):

- Изменение температуры кипения или замерзания раствора по сравнению с растворителем прямо пропорционально молярной концентрации растворённого вещества.

Математически это выглядит таким образом:

$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$ - повышение температуры кипения

$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$ - повышение температуры замерзания

где: E и K – коэффициенты пропорциональности, зависящие от природы растворителя;

C_m - молярная концентрация растворённого вещества.

Коэффициенты пропорциональности E_m и K называют соответственно эбуллиоскопической и криоскопической константами. Их значения константы зависят только от природы растворителя, но не зависят от природы растворённого вещества, для разных растворителей различны. Например, для воды $E = 0,52$; $K = 1,86$

Задача 53. Рассчитать, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы?

Д а н о:

$m(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г}$

$m(\text{глюкозы}) = 54 \text{ г}$

$T_{\text{кр.}} = ?$

Решение.

При пересчёте на 1000 г воды содержание глюкозы в растворе равно 216 г. Поскольку молярная масса глюкозы составляет 180 г/моль, то молярность раствора будет

$C_m = 216/180 = 1,2 \text{ моль.}$

Отсюда $T_{\text{кр.}} = 1,86 \cdot 1,2 = 2,23\text{К}$

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Сколько граммов Na_2SO_3 потребуется для приготовления 5л 8%-ного (по массе) раствора в количестве (плотность равна 1,075 г/мл)? Ответ: 430 г.
2. Определите массовую долю (%) вещества в растворе, полученном смешением 200 г 25% - ного и 300 г 35%-ного (по массе) растворов этого вещества. Ответ: 31%.
3. Сколько граммов BaCl_2 содержится в 25 мл 0,5н раствора? Ответ: 1,71 г
4. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 350 г воды при 293°C . Плотность раствора считать равной единице. Ответ: 311 кПа.
5. Определите нормальность 20%-ного раствора H_2SO_4 , если плотность раствора равна 1,14. Ответ: 4,65 н
6. Определите молярную концентрацию раствора сульфата меди (II), который получен сливанием 10 мл 10%-ного раствора с плотностью 1,1 г/мл и 10 мл 1%-ного раствора с плотностью 1 г/мл, если плотность полученного раствора равна 0,92 г/мл. Ответ: 0,375 М.
7. Определите молярную концентрацию азотной кислоты, полученной смешиванием 40 мл 96%-ного раствора с плотностью 1,5 г/мл и 30 мл 48%-ного раствора с плотностью 1,3 г/мл, если полученный раствор имеет плотность 1,45 г/мл. Ответ: 17,7 М.
8. Вычислите осмотическое давление 0,02М раствора при 0°C . Ответ: 0,45 атм.
9. При 36°C осмотическое давление раствора, содержащего 4,8 г растворённого вещества в 2 л раствора, равно 385,3 мм рт. ст. Вычислите молярную массу растворённого вещества. Ответ: 122 г/моль.
10. Вычислите температуру замерзания 10%-ного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ответ: $101,14^\circ\text{C}$.
11. Вычислите понижение температуры замерзания раствора, содержащего 0,2 моль растворённого вещества в 750 г бензола. $K_{\text{бензола}} = 5,12$ град. Ответ: $1,365^\circ\text{C}$.
12. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5н раствора щёлочи. Чему равна нормальность кислота? Ответ: 0,25н.
13. Определить моляльность 5%-ного раствора хлорида калия. Ответ: 0,706 м.
14. Сколько сульфата бария получится при сливании 200 мл 0,5М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 150 мл 2М раствора BaCl_2 ? Ответ: 70 г
15. Сколько молекул воды приходится на 1 молекулу Na_2CO_3 в 10%-ном растворе? Ответ: 53 молекулы.

ТЕСТЫ К 6 ГЛАВЕ

1. Сколько молей серной кислоты потребуется для приготовления 500 мл 0,5М раствора?
A) 1 B) 0,25 C) 2 D) 1,5
2. Какова молярная концентрация 20%-ного раствора гидроксида натрия NaOH ($\rho = 1,2$ г/мл)?
A) 5 B) 6 C) 7 D) 8
3. Найдите массу NaNO_3 (в г), необходимую для приготовления 300 мл 0,2М раствора
A) 10,2 B) 5,1 C) 2,5 D) 3,0
4. В каком объёме 0,1 н раствора содержится 8 г CuSO_4 ?
A) 1 л B) 2 л C) 0,5 л D) 10 л
5. Для нейтрализации 30 мл 0,1 н раствора щёлочи потребовалось 12 мл раствора кислоты. Определите нормальность кислоты.
A) 0,5 н B) 0,25 н C) 1 н D) 2 н
6. 30 г соли растворили в 220 г воды. Определите процентную концентрацию раствора.
A) 30 B) 20 C) 24 D) 12
7. К 150 г 8%-ного раствора добавили воды 50 г. Определите концентрацию полученного раствора.
A) 7,0 B) 10 C) 6,0 D) 12
8. Вычислите массу соли (г), образовавшейся при взаимодействии 500 мл 0,2М раствора KOH с 200 г 10%-ного раствора азотной кислоты
A) 5,05 B) 20,2 C) 30,3 D) 15,7
9. Чему равно осмотического давление (кПа) 0,02М раствора при 0°C ?
A) 45,4 B) 30 C) 90,8 D) 27,7
10. Какой объем 50 %-ного раствора KOH требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора ($\rho = 1,048$ г/мл)?
A) 245,5 мл B) 550 мл C) 120 мл D) 1 л
11. Какую массу KCl нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор?
A) 200 г B) 100 г C) 50 г D) 180 г
12. Сколько граммов растворённого вещества содержится в 50 г раствора с массовой долей вещества 10%?
A) 10 г B) 20 г C) 5 г D) 40 г
13. При прибавлении раствора щелочи в раствор какого из веществ выпадает зеленый осадок?
A) FeSO_4 B) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ C) CuSO_4 D) AgNO_3

Глава 7

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

7.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

Вода является растворителем для многих веществ. По способности проводить электрический ток в водном растворе или в расплаве вещества делятся на электролиты и неэлектролиты.

- **Электролиты** – это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

К электролитам относятся растворы кислот, щелочей и большинства солей. В молекулах электролитов атомы связаны ионной или достаточной полярной ковалентной связью.

- **Неэлектролиты** – это вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток.

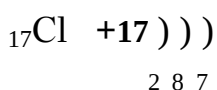
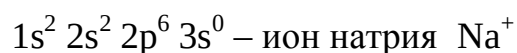
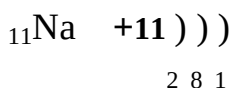
К неэлектролитам относятся: газы, твердые вещества (неметаллы), органические соединения (глюкоза, бензин, спирт) и некоторые неорганические кислоты, такие как угольная H_2CO_3 , сероводород H_2S .

Для объяснения поведения электролитов в растворах и в расплавленном состоянии шведским учёным С. Аррениусом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации.

- **Электролитическая диссоциация** – это процесс распада молекул электролита на ионы в растворе или в расплаве.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. Молекулы электролиты при растворении в воде или расплавлении распадаются (диссоциируют) на ионы. Ионы - это атомы или группа атомов, имеющие положительный или отрицательный заряд. «Ион» в переводе с греч. означает «странствующий». Ионы в растворе беспорядочно передвигаются в различных направлениях. Ионы могут состоять из одного атома – это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , S^{2-} , Cl^-) и из нескольких атомов – это сложные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+)



2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительные движутся к катоду (-), отрицательные к аноду (+).

Поэтому первые называются катионами (ионы водорода H^+ , металлов, NH_4^+), вторые – анионами (к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид ионы OH^-).

Если атом отдаёт или принимает электрон, то он становится ионом.

3. Электролитическая диссоциация – процесс обратимый: ионы противоположного знака, встречаясь в растворе, притягиваются друг к другу и вновь образуют молекулы, т.е. параллельно с распадом молекул на ионы протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Процесс электролитической диссоциации в общем виде записывают как уравнение обратимой химической реакции:



7.2. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ.

Для количественной оценки способности электролита распадаться на ионы С. Аррениус ввёл понятие «степень электролитической диссоциации»

● **Степень электролитической диссоциации (α)** - отношение числа молекул электролита, распавшегося на ионы (n) в данном растворе, к общему числу молекул электролита в растворе (N).

Величина степени диссоциации выражается в процентах или долях единицы. Физический смысл этой величины заключается в том, что она показывает долю электролита, распавшегося на ионы.

Для веществ молекулярного строения степень диссоциации можно выразить через число молекул электролита:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

где, n – число молекул электролита, распавшихся на ионы,

N – общее число молекул электролита в растворе

Так, если $\alpha=0$, то это означает, что диссоциации отсутствует, $\alpha=1$ или 100% - полный распад. Например, $\alpha=80\%$ - означает, что из 100 молекул 80 диссоциируют на ионы.

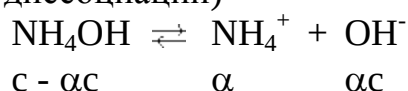
Степень диссоциации зависит от концентрации раствора слабого электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, т.к. увеличивается число молекул растворителя (H_2O) на одну молекулу растворенного вещества. По принципу Ле-Шателье равновесие электролитической диссоциации в этом случае должно сместиться в

направлении образования продуктов, т.е. гидратированных ионов. *Степень электролитической диссоциации также зависит от температуры раствора.* Обычно при увеличении температуры степень диссоциации растёт, т.к. активируются связи в молекулах, они становятся более подвижными и легче ионизируются.

Концентрацию ионов в растворе слабого электролита можно рассчитать, зная степень диссоциации и исходную концентрацию вещества в растворе.

Пример 54. Определите концентрацию недиссоциированных молекул и ионов в 0,1М раствора NH_4OH , если степень диссоциации равна 0,01.

Решение: Концентрации молекул NH_4OH , которые к моменту равновесия распадутся на ионы, будет равна $\alpha \cdot c$. Концентрация ионов NH_4^+ и OH^- будет равна концентрации продиссоциированных молекул и равна $\alpha \cdot c$ (в соответствии с уравнением электролитической диссоциации)



$$[\text{NH}_4]^+ = [\text{OH}]^- = \alpha c = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = c - \alpha c = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ (моль/л)}$$

В зависимости от величины степени диссоциации все электролиты условно делятся на: сильные ($\alpha > 30\%$), слабые ($\alpha < 2\%$) и средние ($2\% \leq \alpha \leq 30\%$).

Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы. У таких электролитов степень диссоциации стремится к единице. Как правило, к сильным электролитам относятся вещества с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые соли, сильные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 , HClO_3 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и сильные основания (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). В растворе сильного электролита растворённое вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

Слабые электролиты, напротив, в незначительной степени диссоциируют на ионы, их степень диссоциации значительно меньше единицы. Растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы. К слабым электролитам относятся:

- почти все органические кислоты (CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и др.);
- некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HCN , H_3BO_3 , HClO , HClO_2 и др.);
- почти все малорастворимые в воде соли, основания и гидроксид

аммония ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; NH_4OH);

- вода.

Они плохо (или почти не проводят) электрический ток.

Степень электролитической диссоциации зависит от ряда факторов. В первую очередь способность вещества к диссоциации определяет *природа электролита*. Немаловажное значение имеет и *природа растворителя*, причём, чем он полярнее, тем выше степень диссоциации растворённого вещества. Поскольку степень диссоциации слабого электролита гораздо меньше 100%, непродиссоциировавшие молекулы в растворе находятся в равновесии с гидратированными ионами. Следовательно – электролитическая диссоциация – процесс обратимый.

Степень диссоциации электролита зависит от *температуры*. Поскольку электролитическая диссоциация – процесс эндотермический, в соответствии с принципом Ле Шателье увеличение температуры способствует смещению равновесия вправо, т.е. степень диссоциации при нагревании немного увеличивается.

Степень диссоциации зависит от *концентрации* электролита в растворе. Разбавление раствора всегда усиливает диссоциацию вещества.

Способность электролитов к диссоциации оценивают и с помощью физической величины - константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$).

● **Константа диссоциации** – отношение произведения равновесных концентраций ионов в степенях, соответствующим стехиометрическим коэффициентам к концентрации недиссоциированных молекул.

Она является константой равновесия процесса электролитической диссоциации.

Например, для уравнения диссоциации гидроксида аммония

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, константа диссоциации имеет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Чем меньше величина степени диссоциации электролита, тем труднее он распадается на ионы, следовательно, тем он слабее. Константа диссоциации не зависит от концентрации вещества, а зависит от природы электролита и температурой раствора. Константы диссоциации слабых электролитов при температуре 25⁰С приводятся в справочниках.

Некоторые электролиты, в частности, многоосновные кислоты, диссоциируют ступенчато. Каждая ступень диссоциации слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований характеризуется определённой константой диссоциации. К каждой из ступеней применим закон действующих масс, т.е. справедливы выражения для ступенчатых констант диссоциации. Константа диссоциации по первой ступени выше, чем второй и т.д., $K_1 > K_2 > K_3$. Для слабого электролита константа диссоциации – постоянная величина при данной температуре, которая не зависит от

концентрации раствора. Константы диссоциации некоторых слабых кислот приведены в табл. 12.

Таблица 12
**Константы диссоциации некоторых слабых кислот
 в водных растворах (25⁰С)**

Химическая формула	Название кислоты	Константа диссоциации
HIO ₃	Йодноватая	$1,7 \cdot 10^{-1}$
H ₂ SO ₃	Сернистая	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
H ₃ PO ₄	Ортофосфорная	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
HF	Фтороводород	$K = 7,0 \cdot 10^{-4}$
HNO ₂	Азотистая	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$
H ₂ CO ₃	Угльная	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
H ₂ S	Сероводород	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
HCOOH	Муравьиная	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ COOH	Уксусная	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
HClO	Хлорноватистая	$K = 3,0 \cdot 10^{-8}$
HCN	Циановодород	$K = 8,0 \cdot 10^{-10}$
H ₃ BO ₃	Борная	$K = 5,7 \cdot 10^{-10}$
H ₂ SiO ₃	Кремниевая	$K_1 = 2,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
HIO	Йодноватистая	$K = 2,3 \cdot 10^{-11}$

7.3. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА. АКТИВНОСТЬ ИОНОВ.

Зависимость между константой и степенью диссоциации выражается законом разбавления Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1 - \alpha}$$

Для слабых электролитов степень диссоциации значительно меньше единицы, ($\alpha \ll 1$) то может принять $(1 - \alpha) \approx 1$ и тогда данное уравнение запишется в виде:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 \cdot C_m,$$

где C_m – молярная концентрация электролита, моль/литр

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_m}}$$

При разбавлении раствора, т.е. при уменьшении концентрации электролита, процесс диссоциации ускоряется, $K_{\text{дис}}$ и α возрастают.

Действие ионов соответствует их пониженной концентрации, называемой активной концентрацией или **активностью ионов**.

Активную концентрацию ионов можно вычислить по фактической концентрации (концентрации, соответствующей фактической диссоциации электролита на ионы), используя коэффициент активности: соотношение между фактической концентрацией ионов и активной их концентрацией выражается следующим уравнением: $C_a = f \cdot C$,

где C_a – активная концентрация ионов;

f – коэффициент активности;

C – фактическая концентрация ионов.

Коэффициент активности определяют различными способами. Для разбавленных растворов сильных электролитов коэффициент активности может быть вычислен по ионной силе раствора. Ионная сила равна полусумме произведений молярных концентраций ионов на квадрат их валентности:

$$\mu = 0,5 \cdot (C_1 \cdot B_1^2 + C_2 \cdot B_2^2 \dots),$$

где, μ , C , B – соответственно ионная сила, концентрация ионов и их валентность.

Если в растворе находятся два и более электролита, то при расчёте ионной силы учитываются все ионы, содержащиеся в растворе.

Пусть, например, имеется раствор, в котором содержится NaCl в концентрации 0,01 моль/л и CaCl₂ в концентрации 0,02 моль/л. В растворе

содержатся ионы Na^+ , Ca^{2+} Cl^- . Концентрация этих ионов следующая (моль/л):
 $[\text{Na}^+] = 0,01$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0,02$; $[\text{Cl}^-] = 0,02 \cdot 2 + 0,01 = 0,05$.
 Отсюда, ионная сила $\mu = 0,5 \cdot (0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,07$

Задача 55. Вычислить ионную силу 0,02М раствора сульфата калия K_2SO_4

Решение: В этом растворе содержатся ионы K^+ и SO_4^{2-} в концентрациях $[\text{K}^+] = 0,02 \cdot 2 = 0,04$ моль/л;
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,02$ моль/л. В соответствии с этим:
 $\mu = 0,5 \cdot (0,04 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,06$

Задача 56. Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты и концентрацию ионов H^+ в 0,1М растворе, если $K_D(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,85 \cdot 10^{-5}$

Решение: Воспользуемся законом разбавления Оствальда:

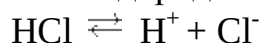
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{Cm}} = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,0136 \text{ или } 1,36\%$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 0,0136 \cdot 0,1 \text{ моль/л}$$

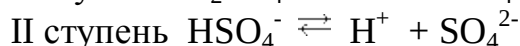
7.4. ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ, СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

На основании теории электролитической диссоциации можно дать следующие определения основаниям, кислотам, солям:

Кислоты - электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода H^+ и анионов кислотных остатков.

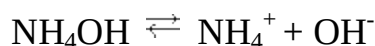
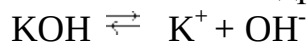


Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

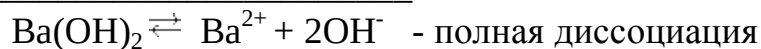
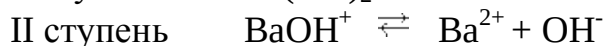


Основность кислот определяется числом атомов водорода в кислоте. Сила кислородных кислот увеличивается в группах снизу вверх, а бескислородных – наоборот.

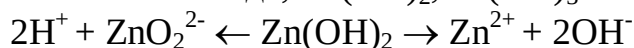
Основания - электролиты, диссоциирующие с образованием катионов металлов и анионов гидроксид - ионов OH^-



Основания, содержащие в молекуле две и более групп OH^- , диссоциируют ступенчато:

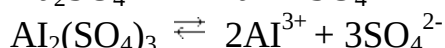
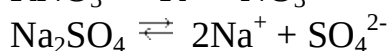
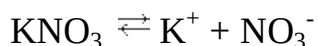


Кислотность оснований определяется числом гидроксогрупп. Амфотерные основания (или амфолиты) могут давать ионы водорода H^+ и OH^- . К ним относятся вода, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

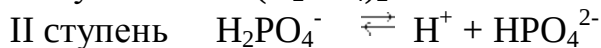
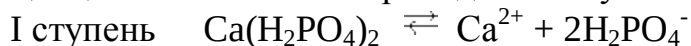


Соли. Различают следующие виды солей: средние, кислые, основные, двойные, смешанные, комплексные.

Средние или нормальные соли, растворимые воде, – это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов и анионы кислотных остатков.

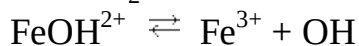
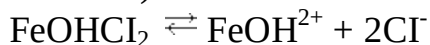


Кислые соли – электролиты, содержащие в анионе водород, способный отщепляться в виде иона H^+ . Их рассматривают как продукт, получающийся из многоосновных кислот, в которых не все атомы водорода замещены на металл. Диссоциация кислых солей проходит по ступеням, например:



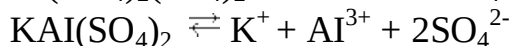
Однако степень электролитической диссоциации уже во второй ступени очень мала, поэтому раствор кислой соли содержит лишь незначительное число ионов водорода.

Основные соли – электролиты, содержащие в катионе одной или несколько гидроксогрупп OH^- , способных переходить в состояние ионов OH^- (отщепляться).

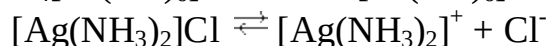
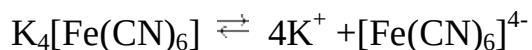


Двойные соли – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор два катиона и кислотный остаток.

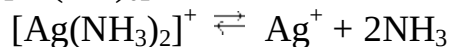
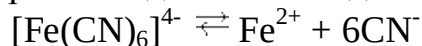
Диссоциацию таких солей можно выразить уравнениями:



Комплексные соли. В состав комплексных солей входят сложные (комплексные) ионы (в формулах они заключаются в квадратные скобки), которые и отщепляются при диссоциации:



В свою очередь сложные (комплексные) ионы в очень малой степени подвергаются дальнейшей диссоциации с отщеплением лигандов:



Таким образом, комплексные соли при диссоциации сначала отщепляют комплексные ионы, которые затем подвергаются вторичной диссоциации как слабые электролиты. Константу диссоциации комплексных соединений называют константой нестойкости.

7.5. ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ.

По теории электролитической диссоциации химические реакции, протекающие в водных растворах электролитов, сводятся к взаимодействию противоположных ионов растворённых веществ. Уравнения этих реакций называются ионными уравнениями.

• **Реакции ионного обмена** – это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

В соответствии с правилом Бертолле, реакции обмена протекают в том случае, если в результате электростатического взаимодействия разноимённо заряженных ионов образуются молекулы нового вещества: труднорастворимого, газообразного или малодиссоциированного, в том числе воды. Если ни одно из таких веществ в реакции не образуется, то не происходит и самой реакции, т.е. такие реакции можно считать необратимыми, идущими “до конца”.

Реакции ионного обмена в растворе принято изображать тремя уравнениями: молекулярным, ионно-молекулярным и сокращённым ионным, которые позволяют понять сущность протекающих процессов.

Правила составления ионных уравнений реакций:

1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания, соли) не диссоциируют.

2. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым.

3. Сумма электрических зарядов ионов в левой и в правой части уравнения должна быть одинаковой.

В ионных уравнениях осадок, газ и малодиссоциирующие соединения записываются в молекулярном виде. Образование осадка отмечают значком (↓), образование газа знаком (↑).

Порядок составления ионных уравнений реакции:

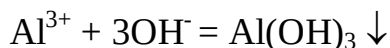
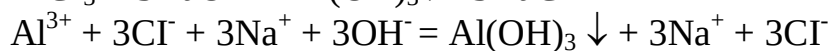
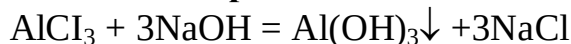
1. Записывают молекулярное уравнение реакции
2. Определяют растворимость каждого из веществ с помощью таблицы растворимости
3. Записывают уравнения диссоциации растворимых в воде исходных

веществ и продуктов реакции:

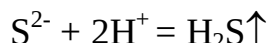
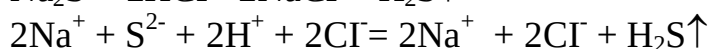
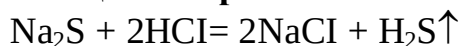
4. Записывают полное ионное уравнение реакции
5. Составляют сокращенное ионное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон:

Например:

- **Реакции с образованием осадков**

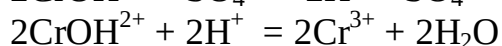
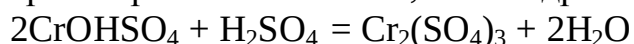


- **Реакции с образованием газов**



- **Реакции с образованием слабых электролитов**

К слабым электролитам относятся, например, вода, слабые кислоты, труднорастворимые основания, соли и др.



Данные по растворимости веществ в воде приведены в табл. 13.

Таблица 13

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Катион анион	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻		P	P	P	—	P	M	M	H	H	—	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	P	—	—	H	H	H	H	H	H	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	P	M	—	—	H	M	—	—
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	—	M	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	—	H	H	H	—	—
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	P	H	H	H	H	H	—	—	H	H	—	—
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

P - растворимое (>1 г в 100 г воды);

M - малорастворимое (0,001 г - 1г в 100 г воды);

H - нерастворимое (< 0,001 г в 100 г воды);

— - разлагается водой или не существует.

7.6. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

Вода относится к слабым электролитам. Уравнение электролитической диссоциации воды выглядит так:



H_3O^+ называется катионом гидроксония. С целью упрощения в химических уравнениях чаще всего пишут символ катиона водорода, подразумевая под ним катион гидроксония:



Для данного обратимого процесса можно написать выражением константы диссоциации:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad \text{где } K_{\text{дис.}} - \text{константа диссоциации воды}$$

Равновесную концентрацию ионов обычно обозначают с помощью квадратных скобок и выражают в молях ионов в 1 л раствора. По опытным данным установлено, что в 1 литре чистой воды при комнатной температуре 25⁰С диссоциации подвергаются лишь 10⁻⁷ моль/л ионов H^+ и 10⁻⁷ моль/л ионов OH^-

• Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется **ионным произведением воды** (обозначается $K_{\text{H}_2\text{O}}$).

Установлено, что при 25⁰С ионное произведение воды - величина постоянная и равно 10⁻¹⁴:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Прибавление к воде ионов H^+ или OH^- сдвигает ионное равновесие воды. Концентрация обоих ионов меняется и становится неравной друг другу. Однако произведение концентраций ионов не меняется и остаётся равным ионному произведению воды, т.е. 10⁻¹⁴. Это даёт возможность по концентрации одного из ионов воды вычислить концентрацию другого. Из постоянства произведения следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона.

В чистой воде концентрация катионов водорода и гидроксид – анионов равны между собой и, следовательно, составляют по 10⁻⁷ моль/л, т.е.

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Такую среду называют **нейтральной**. Если в неё добавить кислоту, то $[\text{H}^+]$ станет больше 10⁻⁷, а $[\text{OH}^-]$ - меньше 10⁻⁷ моль/л. И, наоборот, если к воде добавить щёлочь, то $[\text{H}^+]$ становится меньше 10⁻⁷, а $[\text{OH}^-]$ - больше 10⁻⁷ моль/л.

Например, среда раствора с концентрацией ионов водорода 3,5·10⁻² моль/л будет кислотной, а с концентрацией 8,7· 10⁻¹¹ – щелочной.

Задача 57. К чистой воде прибавили кислоту, вследствие чего концентрация ионов водорода $[H^+]$ стала $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Найти концентрацию ионов OH^-

Решение: Исходя из ионного произведения воды, находим:
 $[OH^-] = K_{H_2O} / [H^+] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$ моль/л

В 1909 г. датский химик С. Сёренсен предложил использовать для количественной характеристики кислотности растворов величину – так называемый водородный показатель рН (буква “р” – начальная буква датского слова *potenz* – математическая степень, буква Н – символ водорода).

• **Водородным показателем рН** называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе:

$$pH = - \lg [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH},$$

соответственно $pOH = - \lg [OH^-]$

где $[H^+]$, $[OH^-]$ – соответственно концентрации ионов водорода и гидроксид – ионов соответственно, моль/л.

$$pH + pOH = 14$$

При вычислении рН сильных оснований, концентрация ионов OH^- в растворах сильных оснований равна концентрации основания:

$$[OH^-] = [осн.] ; [H^+] = 10^{-14} / [OH^-] = 10^{-14} / [осн.]$$

Концентрация ионов водорода в растворе очень мала, поэтому в расчёте коэффициент активности не принимается во внимание.

$$\text{Тогда } pH = - \lg 10^{-14} - \lg[осн.] = 14 + \lg[осн.]$$

Задача 58. Вычислить рН 0,001М раствора NaOH.

Д а н о:
 NaOH
 $C_m = 0,001M$

 рН = ?

Решение.

$$pOH = - \lg 0,001 = 3$$

Исходя из соотношения $pH + pOH = 14$,
 находим $pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$

Ответ: рН=11

Чем меньше значения рН, тем больше кислотность раствора. И наоборот, с увеличением рН кислотность раствора уменьшается, щелочность увеличивается.

Существуют различные методы определения рН растворов. Примерную оценку кислотности водных растворов электролитов можно провести с помощью особых веществ, называемых *индикаторами*.

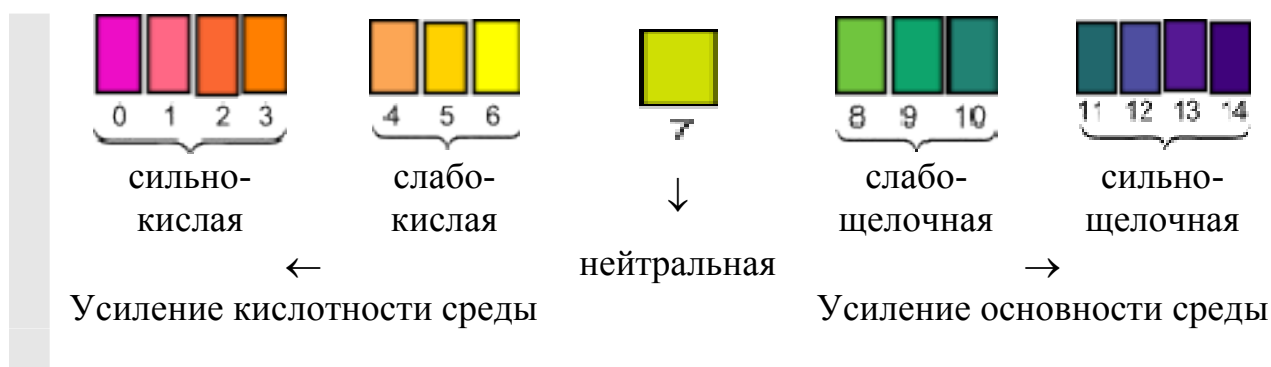
• **Индикаторы** – или «указатели» - обратимо изменяют свой цвет в зависимости от среды, т.е. рН растворов.

Наиболее распространёнными индикаторами являются лакмус, фенолфталеин, метилоранж. Данные по определению их поведения в различных средах показаны в табл.14.

Таблица 14

Изменение окраски индикаторов в зависимости от среды раствора

Название индикатора	Окраска индикатора в среде		
	кислая	нейтральная	щелочная
лакмус	$[H^+] > [OH^-]$ $pH < 7$ красный	$[H^+] = [OH^-]$ $pH = 7$ фиолетовый	$[OH^-] > [H^+]$ $pH > 7$ синий
фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
метилоранж	розовый	оранжевый	жёлтый

Реакция раствора**7. 7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ, СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА.**

Растворение многих веществ часто сопровождается химическим взаимодействием их с растворителем. Реакции взаимодействия между составными частями молекул растворителя и растворённого вещества называется **сольволизом**, если растворитель вода - **гидролизом**. Гидролизу могут подвергаться самые разнообразные вещества: неорганические (соли, карбиды, гидриды, фосфиды, нитриды металлов, а также некоторые бинарные соединения неметаллов) и органические (галогеналканы, функциональные производные карбоновых кислот, олиго- и полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты).

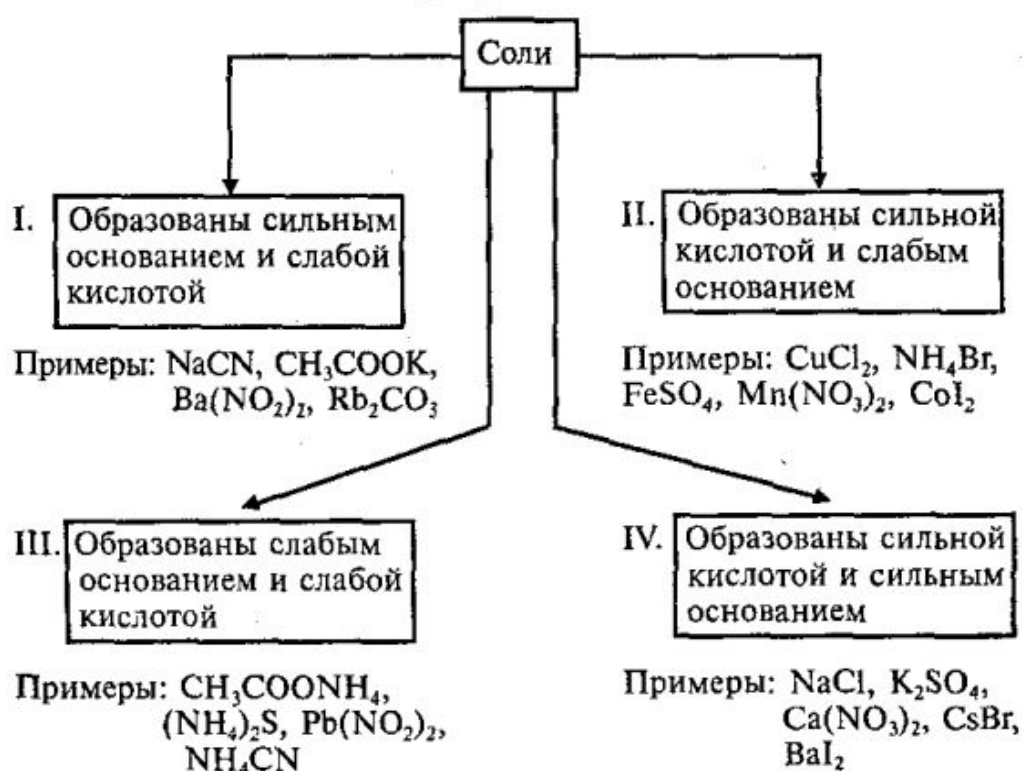
Реакции гидролиза могут быть как обратимыми, так и необратимыми. В общей неорганической химии чаще всего приходится встречаться с гидролизом солей, который мы и рассмотрим.

- **Гидролиз солей** - процесс обменного химического взаимодействия катионов металлов (аммония) или аниона кислотного остатка с молекулами

воды. В результате этого взаимодействия образуются малодиссоциирующие соединения, и происходит изменение рН среды раствора

В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды вследствие связывания одного из ионов в слабый электролит и поэтому растворы большинства солей имеют кислую (происходит связывание ионов OH^- и накопление ионов H^+) или щелочную (при связывании ионов H^+ в растворе накапливаются ионы OH^-) реакции. Большинство реакций гидролиза – обратимы.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания с кислотой. Рассмотрим поведение солей различных типов в водных растворах. В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли можно разделить на **четыре типа**:



Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или слабого основания. Для анализа состава солей при написании уравнений гидролиза нужно помнить, что:

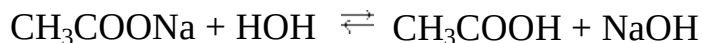
- К сильным основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (LiOH , NaOH , KOH , CsOH , FrOH , RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Основания всех остальных металлов и NH_4OH относятся к слабым.

- К сильным кислотам относятся: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4 . Слабые кислоты: H_2SO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2S , CH_3COOH , H_2CO_3 , HF , HClO и т.д.

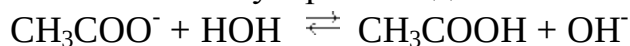
1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой

Например: CH_3COONa , KCN , K_2CO_3 , Na_2S , KNO_2 . Гидролиз протекает по аниону слабой кислоты.

Рассмотрим гидролиз ацетата натрия **CH_3COONa** . Ионы связывают водородные ионы воды, образуя слабодиссоциирующие молекулы. Ионы натрия не связывают гидроксид-ионы воды, так как NaOH - сильное основание:



в ионно-молекулярном виде:

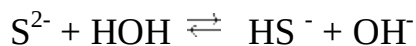
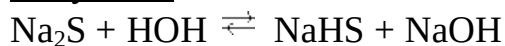


Накопление ионов гидроксила обуславливает щелочную реакцию среды, $\text{pH} > 7$

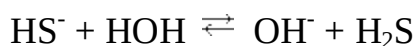
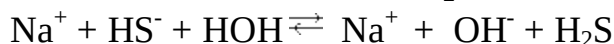
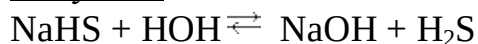
Соли, образованные многоосновной слабой кислотой и сильным основанием, также гидролизуются по аниону, но ступенчато, в основном по первой ступени с образованием кислой соли и основания. Однако, в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью, так как, накапливаясь, ионы OH^- сообщают раствору сильнощелочную реакцию, что приводит к реакции нейтрализации, сдвигу равновесия влево.

Гидролиз соли сульфида натрия **Na_2S** :

1 ступень:



2 ступень:



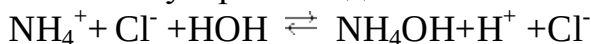
2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием.

Например: NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CuCl_2 . Гидролиз таких солей протекает по катиону слабого основания. Рассмотрим на примере гидролиз соли - хлорид аммония - **NH_4Cl** (NH_4OH - слабое основание, HCl - сильная кислота).

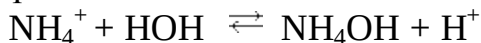
Уравнения реакции в молекулярном виде:



в ионно-молекулярном виде:



в сокращённом ионном виде:

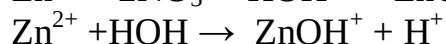
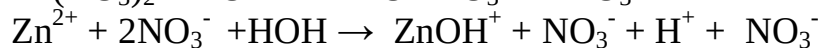
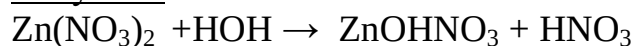


Ионы OH^- связываются в слабый электролит, а ионы H^+ накапливаются, среда раствора кислая, $\text{pH} < 7$.

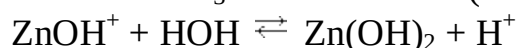
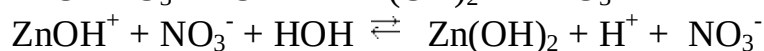
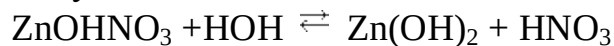
Соль слабого основания многозарядного металла и сильной кислоты гидролизуются ступенчато, в основном по первой ступени с образованием основной соли и кислоты.

Рассмотрим на примере гидролиз соли нитрата цинка - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:

1 ступень:



2 ступень:



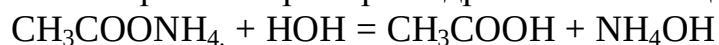
При обычных условиях гидролиз практически заканчивается на первой ступени. Образование молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ являются более слабым электролитом, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В результате накопления ионов H^+ создаётся сильноокислая среда и гидроксид цинка растворяется, как амфотерное основание.

В рассмотренных случаях гидролиз является процессом обратимым.

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.

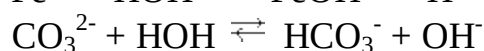
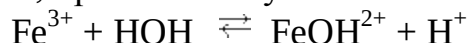
Гидролиз таких солей протекает и по катиону, и по аниону, их ионы одновременно связывают ион H^+ и OH^- . Гидролиз идёт глубоко. Реакция среды чаще всего близка к нейтральной. Такие соли, как Al_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, как правило, в водных растворах не существуют - они гидролизуются необратимо (*полный гидролиз*).

Рассмотрим на примере гидролиз соли - ацетат аммония - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

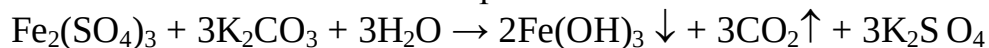


Образуется слабая кислота и слабое основание.

При взаимодействии растворов двух солей может происходить взаимное усиление гидролиза. Так, например, в растворах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 , взятых порознь, практически устанавливаются следующие равновесия:



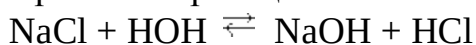
Если смешать растворы этих солей, то ионы H^+ и OH^- в виде воды уходят из сферы реакции, что приводит к активизации последующих ступеней гидролиза и в конечном счёте - к образованию основания и кислоты:



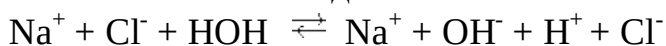
4. Соль образована сильным основанием и сильной кислотой.

Такие соли гидролизу не подвергаются. Растворы их нейтральны, $\text{pH}=7$, так как концентрация H^+ и OH^- ионов не изменяется при растворении, ионы водорода и гидроксид - ионы не связываются с другими ионами в слабый электролит. Например: NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3 , LiBr и т. д.

Уравнения реакции - в молекулярном виде:



в полном ионном виде:



в сокращённом ионном виде: $\text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Количественно гидролиз характеризуется **степенью гидролиза** - β это отношение числа подвергшихся гидролизу молекул к общему числу молекул соли в растворе, и **константой гидролиза**.

$$\beta = \frac{N_{\text{гидр.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

Для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, степень гидролиза практически равна нулю. Для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, степень гидролиза может приближаться к 100%. Чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу её соли.

На величину степени гидролиза влияет температура и концентрация раствора соли. Гидролиз протекает с поглощением теплоты - процесс эндотермический. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, с ростом температуры, степень гидролиза растёт и гидролиз усиливается, т.к. увеличивается диссоциация воды. Поэтому надо хранить растворы концентрированными и при низкой температуре. Разбавление усиливает гидролиз. Это объясняется тем, что молекулы соли полнее диссоциируют и больше образуется частиц слабого электролита. Гидролиз солей имеет практическое значение в ряде технологических процессов в текстильной и лёгкой промышленности. Так, при крашении и печатании тканей для закрепления краски используется гидролиз сульфата алюминия, при дублении в кожевенном производстве используется гидролиз солей хрома и циркония.

7.8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

Как уже было сказано выше, растворы являются гомогенными смесями веществ, в которых составные части нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов.

Кроме гомогенных, существуют гетерогенные смеси, в которых можно различить области разных веществ, разграниченные поверхностью раздела. Такие области называются фазами. Гетерогенная смесь состоит из двух и большего числа фаз.

- Гетерогенные смеси, в которых одна фаза в виде отдельных частиц равномерно распределена (диспергирована) в другой, называются **дисперсными системами**.

Они широко распространены в природе и технике. В дисперсных системах различают *дисперсную фазу* — мелкораздробленное 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 дыме 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. Они отличаются друг от друга, прежде всего, размерами частиц, т.е. **степенью дисперсности** (раздробленности).

- **Истинные растворы** – это системы с размером частиц менее 1 нм (10^{-9} м). Они состоят из молекул или ионов растворённого вещества. Их следует рассматривать как однофазную систему. Пример – раствор сахара или поваренной соли в воде. Системы с размерами частиц больше 100 нм — это грубодисперсные системы — суспензии и эмульсии.

- **Суспензии** - это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионной средой - жидкость, причем твёрдое вещество практически нерастворимо в жидкости. Например – *смесь глины с водой*. Чем меньше частички, тем дольше будет сохраняться суспензия.

- **Эмульсии** - это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями, взаимно не смешивающихся. Пример – смесь растительного масла или бензина с водой, молоко, в котором мелкие шарики жира плавают в жидкости.

Среди дисперсных систем особый интерес представляют коллоидные растворы, или золи. Коллоидные частицы называются **мицеллами**.

- **Коллоидные растворы** (или коллоиды) - это высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100 нм.

Коллоидные растворы иначе называют ***золями***. Значение золей исключительно велико: с ними связано получение искусственных волокон, дубление кож, крашение, изготовление клеев, лаков, плёнок.

В отличие от суспензий и эмульсий, коллоидные растворы не отстаиваются в течение длительного времени, так как их частицы сравнительно малы и находятся в постоянном движении в результате действия молекул растворителя. В качестве растворителей используют воду и другие жидкости. Процесс соединения частиц в более крупные агрегаты называется ***коагуляцией***. При коагуляции некоторые коллоидные растворы образуют студнеобразную массу, которую называют ***гелем*** (студень). Например, 3%-ный раствор желатина в тёплой воде превращается в гель. Многие гели известны из повседневной жизни – желе, мармелад, мясной студень.

- **Аэрозоль** – дисперсная система, где в газовой среде диспергированны твёрдые (пример – дым, копоть, пыль) или жидкие (пример – туман, облако) частицы.

Многие химические реакции протекают в растворах. В природе и технике также имеют огромное значение растворы, так и усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Растворами также являются важнейшие физиологические жидкости - кровь, лимфа. Многие химические реакции протекают в растворах.

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих соединений: гидроксонитрат алюминия, хлорид меди (II), гидросульфид кальция, дигидрофосфат меди (II), сульфат кадмия, гидроксосульфит магния, гидроксид стронция, гидрофосфат натрия, гидроксид бария, нитрат магния
2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) хлоридом железа (III) и нитратом серебра; б) сульфатом железа (II) и гидроксидом натрия; в) ортофосфатом калия и гидроксидом кальция; г) серной кислотой и хлоридом бария.
3. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:
а) $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3$
б) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
в) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow$
г) $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- = \text{HNO}_2$
4. Напишите уравнения всех ступеней гидролиза в молекулярном и ионном видах следующих солей: хлорид хрома (III), сульфид натрия, нитрат висмута (III), сульфит лития, сульфат меди (II). Определите среду раствора.
5. Степень диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени в 0,1М растворе равна 0,17. Вычислите константу диссоциации.
Ответ: $28,9 \cdot 10^{-5}$
6. Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $3 \cdot 10^{-7}$. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты, в котором степень диссоциации 1,74%. Ответ: $1,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
7. Вычислите ионную силу 0,05М раствора MgCl_2 . Ответ: 0,15
8. Вычислите концентрацию ионов водорода по концентрации гидроксид – ионов, равной: $7,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
Ответ: $1,35 \cdot 10^{-9}$ моль/л
9. Какое из веществ: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – будет реагировать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно – молекулярными уравнениями.
10. Какое из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2S , NiSO_4 – будет реагировать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно – молекулярными уравнениями.
11. При смешивании растворов CuSO_4 и Na_2CO_3 выпадает осадок основной соли $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и выделяется CO_2 . Составьте ионно – молекулярное и молекулярное уравнения происходящего гидролиза.

ТЕСТЫ К 7 ГЛАВЕ

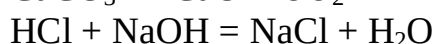
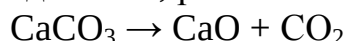
1. Найти степень диссоциации одноосновной кислоты в 0,001 М растворе. Константа диссоциации равна $4 \cdot 10^{-5}$?
А) 0,2 В) 0,1 С) 0,02 D) 2
2. Как называется процесс распада электролита на ионы при растворении его в воде или разбавлении?
А) гидролиз
В) гидратация
С) электролитическая диссоциация
D) дегидратация
3. С помощью какого вещества можно определить ион SO_4^{2-} ?
А) NaCl В) NH_4Cl С) BaCl_2 D) FeCl_3
4. Продуктом диссоциации ортофосфорной кислоты по II ступени будут ионы:
А) H^+ , H_2PO_4^- В) H^+ , HPO_4^{2-} С) H^+ , PO_4^{3-} D) H_2O , P_2O_5
5. Выберите ряд солей, подвергающихся гидролизу
А) KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S , MgSO_4
В) CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_3PO_4 , CuS
С) NH_4Cl , Na_2SiO_3 , K_2SO_4 , MgCl_2
D) NH_4Cl , Na_3PO_4 , K_2SiO_3 , FeCl_3
6. Растворы каких солей имеют щелочную среду?
1) NaCN 2) NaNO_3 3) Na_2CO_3 4) Na_2SO_4 5) NaNO_2
А) 1, 2, 5 В) 1, 3, 5 С) 2, 3 D) 3, 4
7. Какой парой ионов нужно воспользоваться для составления молекулярного уравнения следующего ионного уравнения:
 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$
А) NO_3^- , Ba^{2+} В) SO_4^{2-} , K^+ С) NO_3^- , K^+ D) PO_4^{3-} , Ba^{2+}
8. Растворы каких солей имеют кислую среду?
1) Na_3PO_4 2) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 3) ZnSO_4 4) K_2SO_4 5) AlCl_3
А) 1, 2, 4 В) 2, 3, 5 С) 2, 3 D) 3, 4
9. Полному гидролизу подвергается соль:
А) NaNO_3 В) Na_2CO_3 С) K_2SO_4 D) Cr_2S_3
10. Определить pH раствора гидроксида бария с концентрацией 0,01 моль/л. Степень диссоциации 100%.
А) 7 В) 12 С) 2 D) 11
11. Гидролиз каких солей идёт по аниону?
1. сода 2. ортофосфат калия 3. хлорид бария
4. нитрат кальция 5. силикат натрия 6. сульфат магния
А) 1, 2, 4 В) 1, 2, 3 С) 1, 2, 5 D) 4, 5, 6
12. Укажите электролит, образующий наибольшее число ионов при диссоциации
А) соль жёлтой кровяной крови
В) кристаллическая сода
С) глауберова соль
D) бертолетова соль

Глава 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.

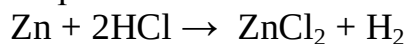
8.1. ТЕОРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.

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. К ним относятся реакции присоединения, разложения, обмена. Например:



Ко второму - идущие с изменением степени окисления атомов элементов.

Например:



● **Окислительно– восстановительные реакции** – это реакции, идущие с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав молекул реагирующих веществ.

Они очень распространены и играют в химии важную роль. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов, при электролизе, процессах окраски и отделки тканей и полиграфии. На этих реакциях основана работа химических источников тока - аккумуляторов и гальванических элементов (ГЭ), в которых происходит превращение химической энергии в электрическую.

С современной точки зрения, изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов. Поэтому можно дать и такое определение: окислительно - восстановительные реакции - это такие реакции, при которых происходит перемещение электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.

● **Степень окисления** - это условный заряд атома элемента в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит только из ионов и в целом электронейтральна.

Пояснение. При написании зарядов ионов величина заряда ставится перед знаками плюс «+» или минус «-». А при написании степени окисления элементов её значение записывается после этих знаков.

Следует различать понятия “степень окисления” и “валентность”.

● **Валентность элемента** - определяется числом неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне атома (для s- и p- элементов) или на внешнем и предвнешнем незавершённым d- подуровне (для d- элементов).

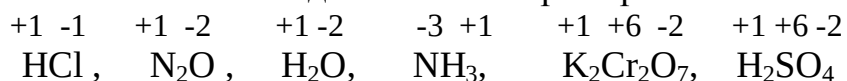
Это число электронов атома, участвующих в образовании валентных связей. Степень окисления в отличие от валентности может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение.

Для правильного составления уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо правильно определять величину и знак степени окисления любого атома в молекуле. Для этого следует руководствоваться **следующими положениями**:

1. Степень окисления атома любого элемента в свободном состоянии равна нулю (Na^0 ; H_2^0).
2. Постоянную степень окисления в соединениях проявляют металлы I группы главной подгруппы - щелочные металлы (+1), II группы главной подгруппы - щелочноземельные металлы (+2), цинк Zn (+2), кадмий Cd (+2), алюминий Al (+3), а также фтор F(-1).
3. Степень окисления атома водорода в его соединениях с другими элементами равна (+1), кроме гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, где она (-1). Например: NaH , CaH_2
4. Степень окисления атома кислорода в его соединениях равна (-2), кроме пероксидных соединений, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$ и OF_2 , степень окисления соответственно равна (-1), (+2).
5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе равна заряду иона.

В качестве примера рассмотрим вычисление степени окисления азота в азотной кислоте HNO_3 . Степень окисления водорода в соединениях равна (+1), а степень окисления кислорода (-2). Соответственно степень окисления азота равна: $+1 + x + (-2) \cdot 3 = 0$, откуда, $x = +5$. Допустим, требуется найти степень окисления марганца в ионе MnO_4^- . Сумма всех степеней окисления атомов в ионе должна быть равна заряду иона. Тогда, $x + (-2) \cdot 4 = -1$, отсюда $x = +7$

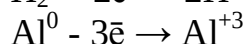
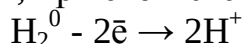
Аналогичным способом можно определить степень окисления элементов в любых соединениях. Например:



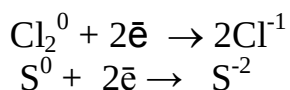
Основные положения теории окисления – восстановления.

Теория окисления- восстановления, принятая ныне, была впервые предложена С. А. Даиным и Л.В. Писаржевским в 1914 г.

1. Окисление - процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, при этом степень окисления элемента повышается.



2. Восстановление - процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, при восстановлении степень окисления элементов понижается за счёт того, что заряд электрона отрицательный.



3. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется **восстановителем**, вещество, в состав которого входит восстанавливающий элемент, - **окислителем**.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и, наоборот. Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов - окисления и восстановления.

8.2. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ.

Окислители. Мерой окислительной способности атома или иона является сродство к электрону, т.е. способность принимать электроны. Окислителями могут быть:

1. Все атомы неметаллов.

В периодах периодической системы элементов с повышением порядкового номера элемента, окислительные свойства простых веществ возрастают и становятся максимальными у галогенов.

В пределах главной подгруппы, сверху вниз, с повышением порядкового номера элемента, т.е. вследствие увеличения радиусов их атомов, окислительные свойства атомов неметаллов также уменьшаются. Так, например, в главной подгруппе VI группы кислород - окислитель, а теллур ведёт 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.

2. Вещества, содержащие в своём составе атомы с высокой степенью окисления, могут быть только окислителями.



Например, KMnO_4 , H_2SO_4 (конц.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 .

3. Ионы металлов с высокой степенью окисления, например, Hg^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Ag^+ , а также электрический ток на аноде.

Фтор имеет самую высокую электроотрицательность и поэтому является самым сильным окислителем, за ним идёт кислород.

Восстановители. Мерой восстановительной способности атомов или ионов является способность отдавать электроны. Восстановителями могут быть:

1. Атомы всех элементов, кроме He, Ne, Ar. Наиболее легко теряют электроны атомы тех металлов, которые на последнем слое имеют 1,2,3 электрона (щелочные, щелочноземельные металлы, а также Zn, Al).

2. Положительно заряженные ионы металлов, находящиеся в низкой степени окисления, например, Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+

3. Атомы неметаллов в отрицательной степени окисления, например, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}

Важнейшие восстановители и окислители представлены в табл.15

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители	Окислители
Все простые вещества- металлы, водород, уголь Оксид углерода (II) (CO) Сероводород (H₂S) Оксид серы (IV) (SO₂) Сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли Галогеноводородные кислоты и их соли Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl₂, FeCl₂, MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃ Азотистая кислота HNO₂ Аммиак NH₃ Оксид азота(II) (NO) Фосфин PH₃ Нитриды и фосфины, галогениды сульфиды, гидриды металлов Катод при электролизе	Простые вещества – неметаллы с наибольшими значениями ЭО Галогены Перманганат калия(KMnO₄) Оксид марганца (IV) (MnO₂) Дихромат калия (K₂Cr₂O₇) Азотная кислота (HNO₃) Серная кислота (H₂SO₄) конц. Оксид меди(II) (CuO) Оксид свинца(IV) (PbO₂) Оксид серебра (Ag₂O) Пероксид водорода (H₂O₂) Хлорид железа(III) (FeCl₃) Бертолетова соль (KClO₃) Анод при электролизе

Необходимо знать, что:

- ◆ Металлы во всех сложных соединениях имеют только положительные степени окисления.
- ◆ Неметаллы могут иметь и положительные и отрицательные степени окисления, за исключением фтора. В соединениях с металлами и водородом степени окисления неметаллов всегда отрицательные.
- ◆ Высшая (максимальная) степень окисления элемента, как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе.
- ◆ Низшая (минимальная) степень окисления металлов равна нулю.
- ◆ Минимальная степень окисления неметаллов обычно равна (*n*-8), где *n* - номер группы, в которой находится элемент
- ◆ Значения степеней окисления между высшей и низшей степенью окисления называются промежуточными.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной

степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами.

Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от соединения, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

8.3. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.

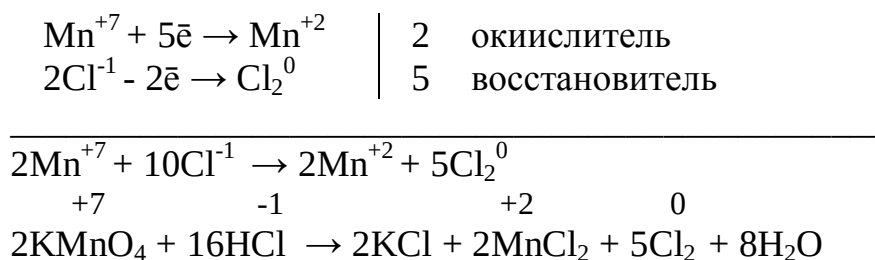
Правильно составленное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым.

Для составления уравнений окислительно–восстановительных реакция используют два метода: метод электронного баланса и электронно–ионный метод (метод полуреакций). В основе обоих методов лежит положение о том, что в окислительно–восстановительном процессе общее число электронов, отданных восстановителем, равняется числу электронов, принятых окислителем.

● Метод электронного баланса - основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах.

Рассмотрим применение этого метода на примере. При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса следует соблюдать следующую *последовательность*:

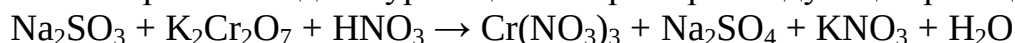
1. Запишем схему реакции
 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. Определим степень окисления элементов до и после реакции и выясним, какие элементы её изменили:
 $\begin{array}{ccccccccccc} +1 & +7 & -2 & +1 & -1 & +1 & -1 & +2 & -1 & 0 & +1 & -2 \\ \text{KMnO}_4 & + & \text{HCl} & \rightarrow & \text{KCl} & + & \text{MnCl}_2 & + & \text{Cl}_2 & + & \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Как видно, степень окисления меняется только у марганца и хлора, у первого она понижается, у второго – повышается
3. Составим электронные уравнения. Определим число электронов, отдаваемых восстановителем HCl и принимаемых окислителем KMnO_4
4. Подбираем коэффициенты при восстановителе и окислителе, т.к. общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем, и записываем справа в схеме перехода электронов. Для этого находим наименьшее общее кратное. Полученные числа и являются коэффициентами в уравнении реакции перед окислителем и восстановителем.



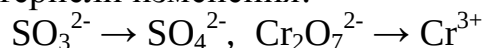
5. Затем начинаем уравнивать по порядку: сначала металлы, потом неметаллы, водород.
6. Проверка правильности, т.е. баланс. Проверяют по кислороду, количество атомов которого в левой и правой части уравнения реакции должно быть одинаково. Окончательно получаем:
 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

• **Метод полуреакций** - или, ионно-электронный метод, основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления – восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Этот метод учитывает реальное состояние веществ в растворе.

Рассмотрим метод полуреакций на примере следующей реакции:



Выявляем те ионы (или молекулы), которые в результате реакции претерпели изменения:



На основе этих схем составляем уравнения полуреакций: окисления SO_3^{2-} и восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для превращения сульфит - ионов в сульфат ионы необходимо к 1 моль SO_3^{2-} присоединить 1 моль атомарного кислорода. В результате образуется также 2 моль ионов водорода:

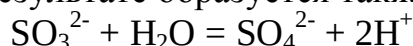
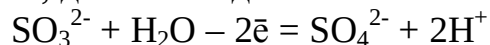
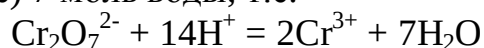


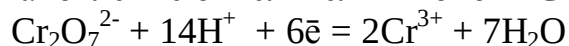
Схема уравнена по числу атомов, необходимо уравнивать также заряды. Для осуществления процесса окисления частицы, указанные в левой части схемы, должны отдать 2 моль электронов:



Получаем уравнение первой полуреакции (окисления восстановителя - ионов SO_3^{2-}). При восстановлении хромат - анионов (вторая полуреакции) из 1 моль ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ должно образоваться 2 моль ионов Cr^{3+} . Кроме того, 7 моль атомарного кислорода образует с 14 моль ионов водорода (в кислой среде) 7 моль воды, т.е.

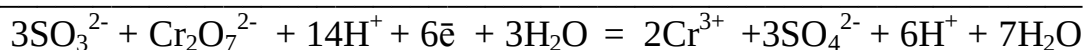
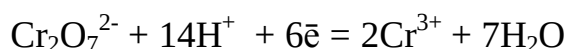
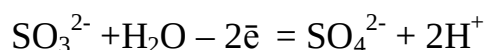


Уравнивая заряды, получаем уравнение второй полуреакции (восстановление окислителя – ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):

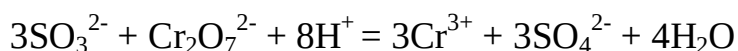


Для составления суммарной реакции в сокращённой ионной форме следует сложить уравнения двух полуреакций. Предварительно необходимо

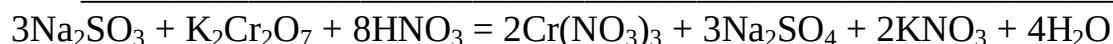
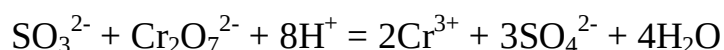
уравнять числа электронов в уравнениях полуреакций, для чего каждое из них умножается на соответствующий коэффициент:



или, сократив в обеих частях равенства, получаем



Для записи уравнения в молекулярной форме к левой и правой частям равенства прибавляем одинаковое количество ионов, которое с записанными ионами составят формулы веществ, участвующих в реакции:

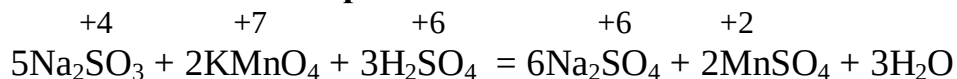


8.4. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ.

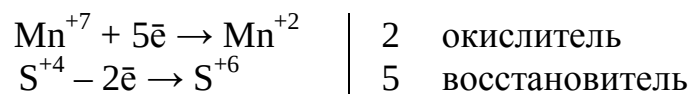
Окислительно - восстановительные реакции могут протекать в различных средах: в кислой (избыток ионов H^+), в нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид- ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Рассмотрим реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя. При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды. Схематически эти изменения можно представить на примере иона MnO_4^- следующим образом:



Пример 1. Реакции в кислой среде.

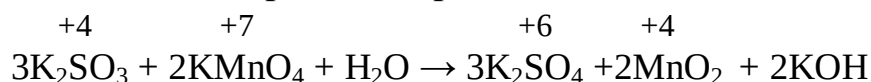


Составляем электронный баланс:

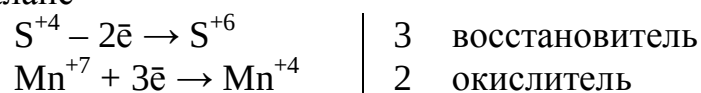


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора Na_2SO_3 .

Пример 2. Реакции в нейтральной среде

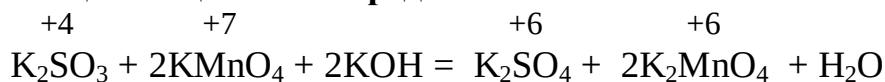


электронный баланс

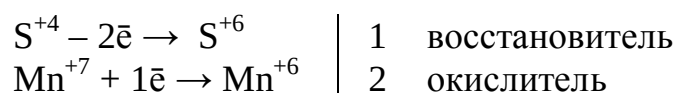


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

Пример 3. Реакции в щелочной среде.



Составляем электронный баланс

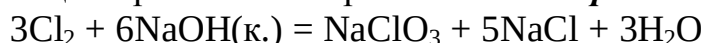


Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

Часто на ход процесса оказывает влияние концентрация вещества, среда и температура. Так, реакция взаимодействия хлора с водой *на холоде* и с разбавленным раствором щёлочи протекает с образованием *гипохлоритов и хлоридов*:



При нагревании до 100°C и с концентрированным раствором щёлочи та же реакция протекает с образованием *хлоратов и хлоридов*:

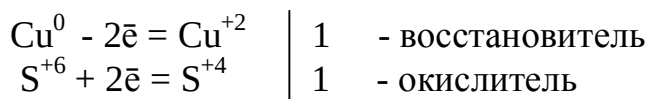
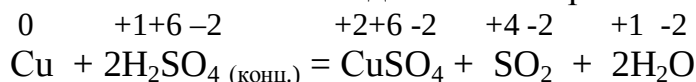


8.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.

Различают *четыре типа* окислительно-восстановительных реакций:

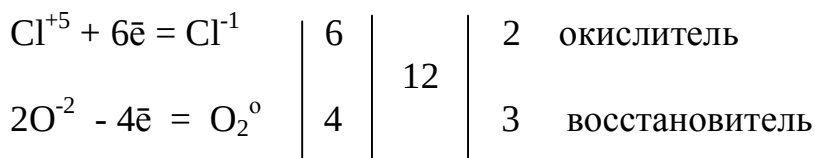
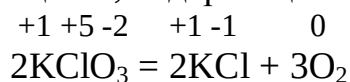
- **Межмолекулярные окислительно - восстановительные реакции.**

В таких реакциях атомы - окислители и атомы - восстановители являются атомами различных элементов и входят в состав разных веществ:

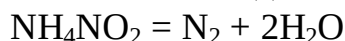


- **Внутримолекулярные окислительно - восстановительные реакции.**

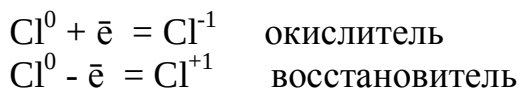
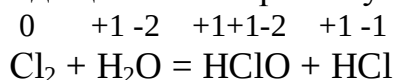
В таких реакциях атом - окислитель и атом -восстановитель входят в состав одного вещества, но являются атомами различных элементов. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



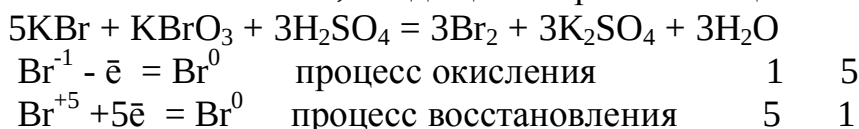
Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного и того же элемента находятся в разных степенях окисления:



- **Реакции диспропорционирования.** В таких реакциях атомы-окислители и атомы- восстановители являются атомами одного и того же элемента, находящимися в промежуточной степени окисления:

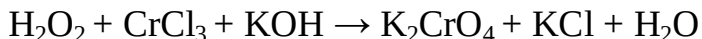
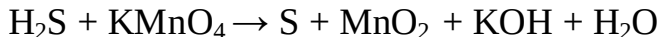
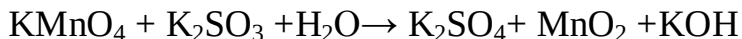
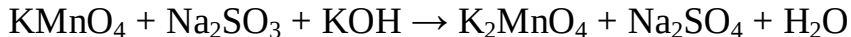
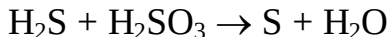
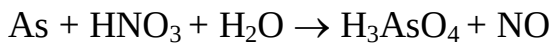
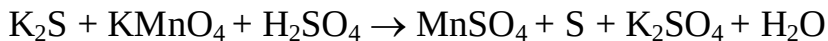
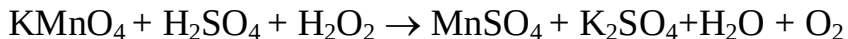
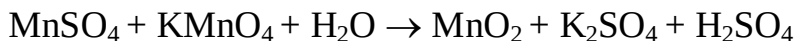
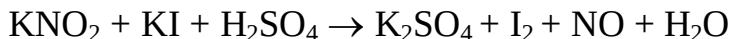
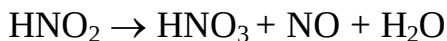
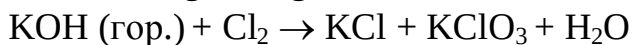
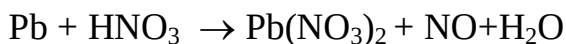
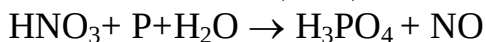
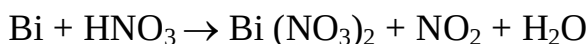


- **Реакции конпропорционирования** - это окислительно-восстановительные реакции, в которых в процессе окисления и в процессе восстановления образуются одни и те же продукты. В этих реакциях окислитель и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в различных степенях окисления, входящими в разные вещества.



Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?
2. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют фосфор, кремний, мышьяк? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.
3. Исходя из степени окисления азота в свободном виде и в соединениях NH_3 , NO , N_2O , N_2O_3 , HNO_3 , HNO_2 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему?
4. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях: $\text{Mn}^{6+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Cl}^{5+} \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{N}^{5+}$
5. Окислительно – восстановительные реакции выражаются схемами:



Уравнять методом электронного баланса. Для каждой реакции указать, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем.

ТЕСТЫ К 8 ГЛАВЕ

1. Какую степень окисления проявляет хлор в своей кислоте, которая является слабым электролитом?
A) (-1) B) 0 C) (+1) D) (+3)
2. Определить тип химической реакции
 $6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
A) обмена
B) замещения
C) окислительно – восстановительная- диспропорционирования
D) окислительно – восстановительная-межмолекулярная
3. Какие из следующих схем соответствуют процессу восстановления?
1. $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 2. $\text{Cl}^{+5} \rightarrow \text{Cl}^-$ 3. $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{+4}$ 4. $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^0$
A) 2,3 B) 3,4 C) 1,4 D) 1,3
4. Какие из следующих схем соответствуют процессу окисления?
1. $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ 2. $\text{S}^{+4} \rightarrow \text{S}^{+6}$ 3. $\text{Mn}^{+4} \rightarrow \text{Mn}^{+7}$ 4. $\text{C}^{+4} \rightarrow \text{C}^{+2}$
A) 1 и 4 B) 1 и 2 C) 1 и 3 D) 2 и 3
5. Какая последовательность степеней окисления соответствует степеням окисления азотсодержащих частиц NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-
A) -3,+3,+5 B) +5, -3, +3 C) +4,0,+3 D) +3,-4,+2
6. Только окислителем может быть:
A) Cl^- B) Fe^{2+} C) Br_2 D) MnO_4^-
7. Сумма коэффициентов в реакции, выраженной схемой
 $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ равна:
A) 20 B) 14 C) 24 D) 35
8. Какое вещество может быть и окислителем, и восстановителем?
A) хромовая кислота
B) перманганат калия
C) азотистая кислота
D) аммиак
9. Укажите коэффициент перед окислителем в реакции:
 $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
A) 6 B) 4 C) 8 D) 2
10. Какое соединение участвует во внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции?
A) сульфат калия B) нитрит натрия
C) бихромат аммония D) фосфат аммония
11. В какой группе и в каком периоде периодической таблицы расположен элемент со степенью окисления -1,0,+1,+3,+5,+7
A) группа VII, период 2 B) группа VI, период 3
C) группа VII, период 3 D) группа V, период 2
12. В каком соединении степень окисления серы самая низкая?
A) серная кислота B) сероводород
C) сульфит натрия D) оксид серы (IV)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

9.1. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛОВ.

Процессы взаимного превращения химических и электрических форм энергии называются электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1. Процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах)
2. Процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

При любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю. Можно осуществить эту реакцию таким образом, чтобы процессы окисления и восстановления оказались пространственно разделёнными, а электроны будут переходить от восстановителя к окислителю по проводнику электрического тока – по внешней цепи. При этом энергия химической реакции превращается в электрическую. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются химическими источниками электрической энергии. Они делятся на гальванические элементы (ГЭ) и аккумуляторы.

При действии гальванических элементов на электродах возникают электрические потенциалы. Величина этих потенциалов характеризует активность восстановителей и окислителей. Поэтому для её характеристики вместо отдельных потенциалов используется разность потенциалов в гальваническом элементе, образованном электродом, содержащим изучаемый восстановитель или окислитель, и стандартным электродом, потенциал которого условно принимается равным нулю. В качестве такого принимается электрод, образованный платиной, насыщенной водородом при давлении 1 атм. и погружённой в раствор кислоты, содержащей ионы водорода в активной концентрации 1 моль/л. Этот электрод называется нормальным **водородным электродом**. Водород хорошо растворяется в платине, при этом молекулы водорода распадаются на атомы. Платина не принимает участие в электродных реакциях, она только выполняет роль губки, пропитанной атомарным водородом.

Измеренная разность потенциалов в образованном гальваническом элементе называется электродным, или окислительно – восстановительным, потенциалом изучаемого восстановителя или окислителя.

Величина электродных потенциалов металлов зависит от свойств самих металлов и от активной концентрации их ионов в растворе.

Для определения потенциала того или иного металла, нужно составить ГЭ, одним электродом которого будет нормальный электрод, а другим – испытуемый металл, погружённый в раствор своей соли с концентрацией 1 моль/л. Определяемые потенциалы называются **стандартными (или нормальными) электродными потенциалами** данного металла (табл. 16).

Таблица 16

Стандартные электродные потенциалы E^0 некоторых металлов.

Электрод	$E^0, \text{В}$	Электрод	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li^0	- 3,04	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	- 0,27
Rb^+/Rb^0	- 2,99	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	- 0,25
K^+/K^0	- 2,92	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	- 0,13
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^0$	- 2,90	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	- 0,12
$\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}^0$	- 2,89	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$	- 0,03
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0$	- 2,87	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$	0,00
Na^+/Na^0	- 2,71	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^0$	+ 0,20
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$	- 2,37	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$	+ 0,21
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$	- 1,70	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	+ 0,34
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0$	- 1,60	Cu^+/Cu^0	+ 0,52
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$	- 1,18	Ag^+/Ag^0	+ 0,80
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	- 0,76	$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$	+ 0,83
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$	- 0,74	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$	+ 0,85
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	- 0,44	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$	+ 1,19
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	- 0,40	Au^{3+}/Au	+ 1,50

Если на металлическом электроде идёт процесс окисления, его электродный потенциал имеет отрицательное значение, а процесс восстановления – значение электродного потенциала положительно.

● Ряд металлов, расположенных по нарастанию алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, называется **рядом напряжений металлов**:

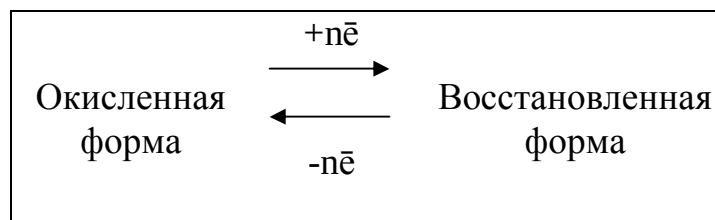
Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H), Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

В этот ряд включён и водород, потенциал которого принимается равный нулю. Ряд напряжений металлов характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче он отдаёт электроны (окисляется) и тем труднее ионы присоединяют обратно электроны).

2. Каждый металл способен вытеснить из раствора солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его, т.е. восстанавливает ионы последующих металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны и сам превращаясь в ионы.

3. Только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.



9.2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА.

Каждые два металла, будучи погружёнными в растворы их солей, которые сообщаются между собой посредством сифона, заполненного электролитом, образуют гальванический элемент. Пластины металлов, погруженные в растворы, называются электродами элемента. Если соединить наружные концы электродов (полюсы элемента) проволокой, то от металла, у которого величина потенциала меньше, начинают перемещаться электроны к металлу, у которого она больше (например, от Zn к Pb). Уход электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, и вызывает переход в раствор нового количества ионов – металл постепенно растворяется. В то же время электроны, переходящие к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе ионы – металл выделяется из раствора.

- Электрод, на котором протекает окисление, называется **анодом** (-).
- Электрод, на котором протекает восстановление, называется **катодом** (+).

В свинцово-цинковом элементе цинковый электрод является анодом, а свинцовый – катодом.

Таким образом, в замкнутом гальваническом элементе происходит взаимодействие между металлом и раствором соли другого металла, не соприкасающиеся непосредственно друг с другом. Атомы первого металла, отдавая электроны, превращаются в ионы, а ионы второго металла, присоединяя электроны, превращаются в атомы. Первый металл вытесняет второй из раствора его соли.

Действие любого **гальванического элемента** (ГЭ) основано на протекании в нём окислительно-восстановительной реакции. ГЭ состоит из двух пластин (электродов), изготовленных из различных металлов и погружённых в раствор электролита. Примером может служить гальванический элемент Даниэля – Якоби, схема которого приведена на рис.17. Схема состоит из медной пластины, погружённой в раствор CuSO_4 и

цинковой пластины, погружённой в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие. В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие поэтому возникает электродный потенциал меди.

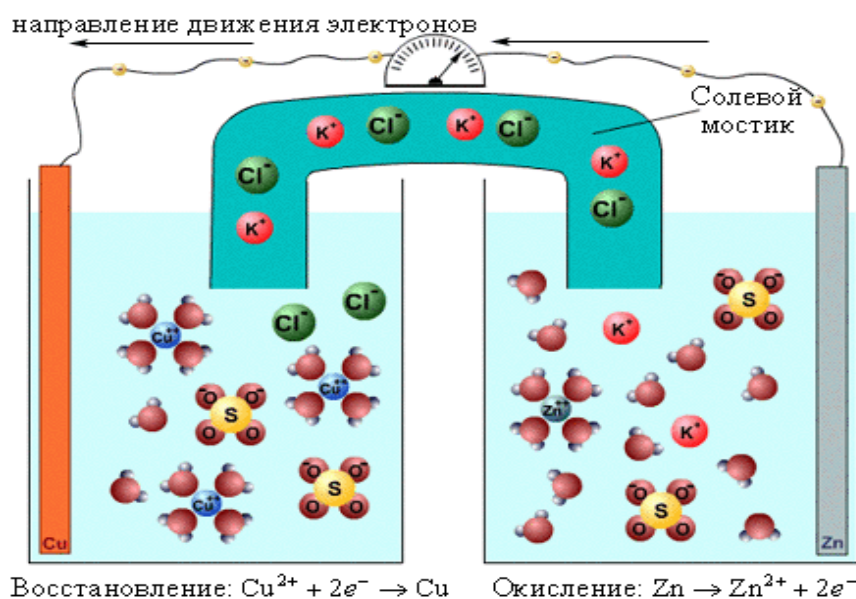


Рис. 17. Схема ГЭ Даниэля - Якоби

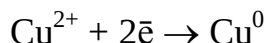
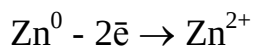
Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдёт разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения на цинковом электроде и выделение меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится цинк.

При схематическом изображении ГЭ граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, а граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Схема медно - цинкового гальванического элемента записывается в виде:

(–) анод $\text{Zn}^0 \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}^0$ катод (+)

При работе ГЭ, т.е. при замкнутой внешней цепи, цинк окисляется на аноде и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде восстанавливается медь:



Протекает окислительно-восстановительная реакция.

Таким образом, в растворе наблюдается направленное движение ионов. Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой элемента**. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

$$E = \varphi_{\kappa} - \varphi_a$$

где φ_{κ} - потенциал электрода - катода,

φ_a - потенциал электрода - анода,

E - разность двух электродных потенциалов

Для рассматриваемой реакции можно записать: $E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$

Гальванический элемент может быть составлен не только из различных, но и из одинаковых электродов, погружённых в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией.

9.3. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА.

Положение металла в ряду напряжений характеризует восстановительную активность его положительного иона. Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем более активным восстановителем является атом этого металла и тем слабее проявляются окислительные свойства этих ионов в водных растворах.

*Зависимость электродного потенциала от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры выражается **уравнением Нернста**:*

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{z \cdot F} \cdot \lg[\text{Me}^{z+}]$$

где: φ^0 - стандартный электродный потенциал металла, В

R - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/ (моль•К),

T - абсолютная температура, К

F - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль,

z - число электронов, участвующих в электродном процессе.

Заменяя $2,3 \cdot R \cdot T / (z \cdot F) = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 273 / (96500 \cdot z) = 0,059/z$, получим:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg[M\epsilon^{z+}]$$

Задача 59. Составить схему работы ГЭ, составленного из пластин железа и свинца, опущенных в растворы их солей с концентрацией 0,001 моль/л. Рассчитать э.д.с. элемента. Написать уравнения электродных процессов и определить, в каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

Д а н о:

Fe, Pb

C = 0,001 моль/л

э.д.с. = ?

Решение.

По таблице 7 находим стандартные электродные потенциалы железа (II) (-0,44В), свинца (-0,13В) и по формуле Нернста вычисляем электродные потенциалы металлов:

$$\varphi_{Fe} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,001 = -0,44 + 0,0295(-3) = -0,529(B)$$

$$\varphi_{Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,001 = -0,13 - 0,0885 = -0,219(B)$$

Э.Д.С. элемента:

$$E = \varphi_{Pb} - \varphi_{Fe} = -0,219 - (-0,512) = 0,31 (B)$$

Поскольку $\varphi_{Pb} > \varphi_{Fe}$, то на свинцовом электроде будет происходить восстановление, т.е. он будет служить катодом, а на железном электроде будет протекать процесс окисления, т.е. этот электрод будет анодом. $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$ $Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Схема ГЭ:



Электроны будут перемещаться во внешней цепи от левого электрода к правому, т.е. от минуса к плюсу.

Ответ: э.д.с. равна 0,31 В

9.4. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

• **Электролизом** называется процесс разложения вещества, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

Первое отличие электролиза от обычных окислительно-восстановительных реакций очевидно: и окислителем, и восстановителем при электролизе является электрический ток. Второе отличие очень важно: процессы окисления и восстановления разделены в пространстве, они совершаются не при контакте частиц друг с другом, а при соприкосновении с электродами электрической цепи.

На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – окисления (как и в ГЭ), но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно. Процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, идущим при работе ГЭ.

Принято различать *электролиз расплавов и растворов электролитов*. Рассмотрим на примерах.

Пример 1. Электролиз расплава KI. При расплавлении соединений с ионным типом связи (соли, щелочи) происходит электролитическая диссоциация. В расплаве иодида калия присутствуют катионы калия и иодид – анионы: $KI = K^+ + I^-$. Если погрузить в расплав два инертных электрода (инертных – т.е. не разрушающихся при электролизе и не взаимодействующих с образующимися продуктами) и замкнуть электрическую цепь, то под действием электрического поля катионы калия устремляются к катоду (отрицательный полюс источника тока), иодид – ионы – к аноду.

При соприкосновении с катодом катионы калия принимают от него электроны и превращаются в атомы металла:

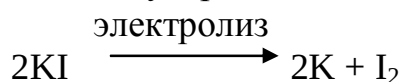


На аноде происходит окисление ионов йода:



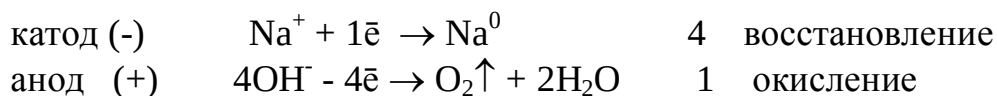
Для того, чтобы составить уравнение электролиза, суммируем левые и правые части происходящих на электродах полуреакций:

Объединяя катионы и анионы, превращаем ионное уравнение электролиза в молекулярное:



В результате электролиза расплава иодида калия на катоде образуется металлический калий, на аноде – йод.

Пример 2. Электролиз расплава гидроксида натрия NaOH



На катоде выделяется металлический натрий, на аноде – кислород и вода.

9.5. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

В растворах электролитов, помимо катионов и анионов, присутствуют молекулы воды, которые в ряде случаев участвуют в процессе электролиза. Рассмотрим процессы, протекающие на катоде и аноде при электролизе солей различных типов (в зависимости от состава образующего соль аниона).

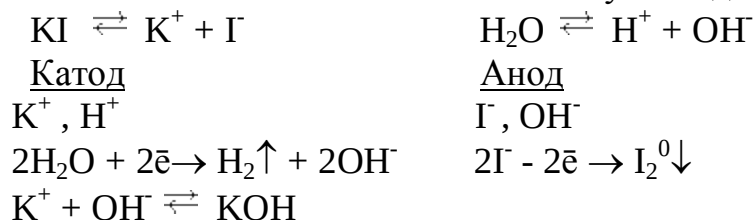
Катодные процессы.

Процесс на катоде не зависит от материала, из которого он изготовлен. Порядок, в котором происходит разрядка ионов на катоде из растворов их солей, определяется рядом стандартных электродных потенциалов. Чем левее находится металл в этом ряду, тем труднее его ионы восстанавливаются на катоде. Возможны три случая:

1) Катионы металлов, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до марганца включительно (Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+}), при электролизе водных растворов не восстанавливаются. На катоде идёт восстановление воды с выделением газообразного водорода, катионы металла при этом остаются в растворе.

Рассмотрим на примере электролиз раствора KI.

В этом случае в растворе, кроме ионов калия и йода, присутствуют молекулы воды, которые могут участвовать в электродных реакциях. На катоде вместо иона калия восстанавливаются молекулы воды.



Таким образом, на катоде выделяется водород, на аноде образуется йод, а вблизи катода – раствор KOH. Общее уравнение:

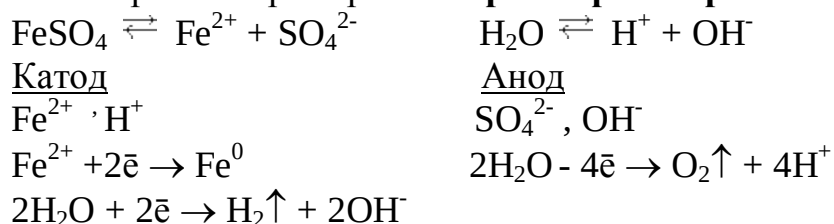


или в ионном виде:



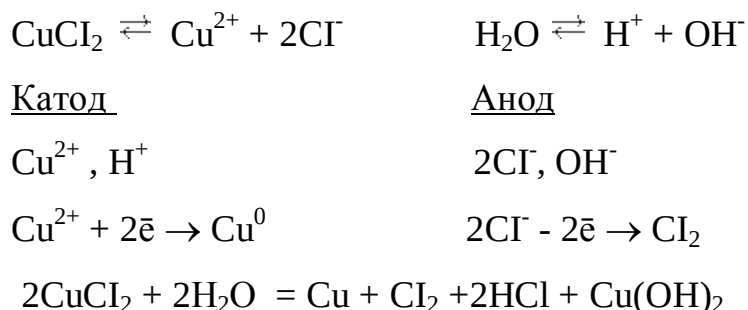
2) Катионы металлов, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов от цинка до свинца (Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}), при электролизе раствора восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Рассмотрим на примере электролиз раствора FeSO_4



3) Катионы металлов, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Au^{3+}) практически полностью восстанавливаются на катоде.

Рассмотрим на примере электролиз раствора CuCl_2



Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала.

Анодные процессы.

Характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. Аноды бывают растворимые и нерастворимые.

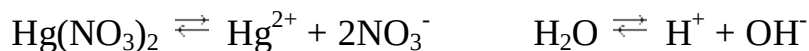
При использовании *нерастворимого анода* - инертного (уголь, графит, платина)- на нём происходит разрядка анионов.

Анионы бескислородных кислот и их солей (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^-) удерживают свои электроны слабее иона OH^- из воды. Поэтому при электролизе водных растворов бескислородных кислот окисляются их анионы. Рассмотрим на примере электролиз раствора BaCl_2

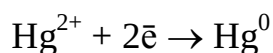
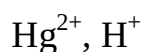


Анионы кислородных кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) удерживают свои электроны более прочно, чем тоны OH^- . Поэтому при электролизе водных растворов солей кислородосодержащих кислот окисляется молекула воды, а ионы соли остаются без изменения.

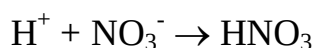
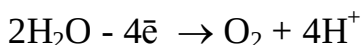
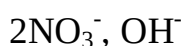
Рассмотрим на примере **электролиз раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$**



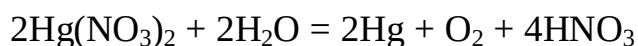
Катод



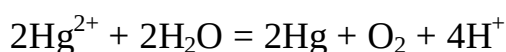
Анод



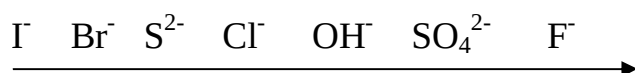
Таким образом, при электролизе раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ на катоде образуется ртуть, а на аноде выделяется кислород и вблизи анода накапливается азотная кислота



или в ионном виде:



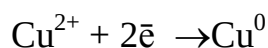
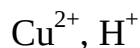
Способность к окислению уменьшается в ряду:



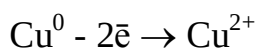
В случае **растворимого анода** (**Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ni и др.**) при электролизе водного раствора окисляется анод. Например, если при электролизе водного раствора анод будет медным, тогда ионы хлора не окисляются (растворяется анод):



Катод



Анод



Здесь происходит переход меди с анода на катод. Количество хлорида меди в растворе остаётся неизменным. Сводная таблица по электролизу представлена в табл. 17.

Сводная таблица по электролизу

№	Электролиз растворов	Продукты реакции	
		катод	анод
1.	Щёлочи, кислородсодержащие кислоты, их соли и соли активных металлов (калия, натрия, кальция), а также магния, алюминия (NaOH , H_2SO_4 , K_2SO_3)	водород	кислород
2.	Бескислородные кислоты (кроме HF и фторидов), соли их и активных металлов (HBr , NaCl)	водород	галогены, сера
3.	Соли кислородсодержащих кислот малоактивных металлов (меди, серебра, ртути, платины, золота) CuSO_4	металл	кислород
4.	Соли бескислородных кислот малоактивных металлов	металл	галогены

9.6. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Количественная сторона электролиза основывается на двух законах Фарадея:

1 закон. Количество вещества, окислённого на аноде или восстановленного на катоде, прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор или расплав количества электричества.

$$m = Q \cdot \mathcal{E}$$

Q - количество прошедшего через раствор электричества, $Q = I \cdot t$

2 закон. Равные количества веществ на электродах при пропускании одного и того количества электричества пропорционально их химическим эквивалентам.

• **Объединённый закон** – масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита и эквивалентны масса соответствующих веществ.

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}$$

где: $\mathcal{E}$ - эквивалентная масса вещества;
 I - сила тока, А;
 t - время электролиза, с;
 F - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль

Постоянная Фарадея показывает, что для выделения 1 г-экв. любого вещества требуется 96500 Кл электричества.

При вычислении объёмов выделившихся газов:

$$V = \frac{V_{\mathcal{E}} \cdot I \cdot t}{F}$$

где $V_{\mathcal{E}}$ - эквивалентный объём газа

Задача 60. Ток силой 2,5А, проходя через раствор электролита, за 30 мин. выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

Д а н о:	<i>Решение.</i>
$I = 2,5\text{А}$	Решим уравнение закона Фарадея
$t = 30 \text{ мин.} = 1800 \text{ с.}$	относительно эквивалентной массы металла и
$m (\text{металла}) = 2,77 \text{ г}$	подставим в него данные задачи с учётом, что
$F = 96500 \text{ Кл/моль}$	30 минут равно 1800 секунд.
$\mathcal{E} = ?$	$\mathcal{E} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} = \frac{2,77\text{г} \cdot 96500\text{Кл/моль}}{2,5\text{А} \cdot 1800\text{с}} = 59,4\text{г/моль}$
	<u>Ответ:</u> 59,4 г/моль

Электролиз находит широкое применение во многих отраслях промышленности. В химической промышленности электролиз используют для получения многих веществ: водорода, кислорода, хлора, хлорной кислоты, перманганата калия и других неорганических и органических соединений.

9.7. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

При взаимодействии металлов с веществами окружающей среды на их поверхности образуются продукты окисления.

- **Коррозия** – это процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под действием внешней среды.

Коррозии подвержены практически все металлы, в результате чего многие их свойства ухудшаются: уменьшается прочность, пластичность, блеск,

снижается электропроводность. По химической природе коррозия – это окислительно–восстановительный процесс.

В зависимости от характера внешней среды по механизму протекания коррозия может быть химической и электрохимической.

● **Химическая коррозия** – это непосредственное взаимодействие металла с токонепроводящей внешней средой. Такой вид коррозии проявляется в случае прямого гетерогенного взаимодействия металла с окислителем окружающей среды. Механизм химической коррозии сводится к диффузии атомов или ионов металла сквозь плёнку образовавшихся при коррозии продуктов, и встречной диффузии атомов или ионов окислителя из окружающей среды. Диффузия через оксидную плёнку существенно зависит от наличия в ней дефектов. При комнатной температуре плёнка часто изолирует металл от доступа кислорода воздуха, вследствие чего скорость окисления металла становится ничтожно малой. С повышением температуры окисления металла на воздухе происходит интенсивнее.

Таким образом, химическая коррозия развивается в отсутствие электролитов, т.е. характерна для сред, которые не проводят электрический ток. По условиям протекания различают:

а) газовую коррозию – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах;

б) коррозию в неэлектролитах.

● **Электрохимическая коррозия** – процесс разрушения металла в растворе электролита.

В основе электрохимической коррозии металла лежит принцип действия непрерывно работающего гальванического элемента. Отличием является отсутствие внешней цепи. Этот вид коррозии происходит при контакте между металлами различной активности, когда активный металл окисляется (отдаёт электроны менее активному металлу) и в виде ионов переходит в раствор. На менее активном металле восстанавливаются ионы водорода из раствора и, следовательно, менее активный металл не подвергается коррозии. Например, при коррозии цинка в контакте с медью в кислой среде, т.е. при высокой концентрации ионов водорода, возникает гальванический элемент, анодом которого будет цинк ($E^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0,76 \text{ В}$).

На аноде будет происходить процесс окисления цинка, ионы цинка будут переходить на медный участок, заряжая его отрицательно. Ионы водорода будут притягиваться к меди и восстанавливаться на ней.

Электронные уравнения анодного и катодного процессов:

Zn – анод 1 $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ окисление - восстановитель

Cu – катод 2 $2H^+ + 2\bar{e} = H_2^0$ восстановление - окислитель

Схема данного гальванического элемента:

(-) Zn | H^+ | Cu (+)

Скорость коррозии тем больше, чем дальше расположены друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов металлов, из которых образовался гальванический элемент. С ростом температуры коррозия возрастает.

Некоторые металлы при соприкосновении с кислородом воздуха переходят в пассивное состояние. Коррозия резко при этом замедляется. На поверхности металла образуется защитная плотная оксидная плёнка, которая препятствует контакту металла со средой (алюминий, хром, цинк, никель, медь).

К важным случаям электрохимической коррозии относятся:

1. Атмосферная коррозия – во влажном воздухе при обычной температуре.

Рис. 18

2. Коррозия в природных водах, растворах.

3. Коррозия в грунте – приводит к разрушению проложенных под землёй трубопроводов, оболочек кабелей.

4. Контактная коррозия – может протекать, когда два элемента соприкасаются друг с другом, либо при наличии влаги.

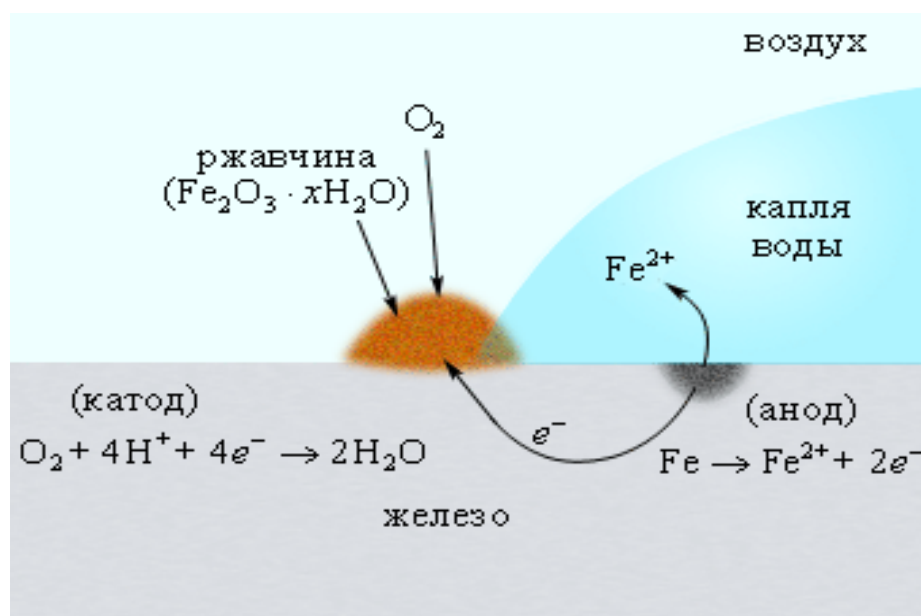


Рис. 18 Коррозия железа кислородом воздуха, растворенным в воде.

Между одним металлом, например, железом, и другим, например, оловом, медью, помещённых в воду, возникает гальваническая пара. Поток электронов идёт от более активного металла, стоящего левее в ряду напряжений (железо) к менее активному (олово, медь) и более активный металл разрушается (корродирует).

Именно из-за этого ржавеет луженая поверхность консервных банок (железо, покрытое оловом) при хранении во влажной атмосфере и небрежном обращении с ними (железо быстро разрушается после появления хотя бы небольшой царапины, допускающей контакт железа с влагой) (рис.19)

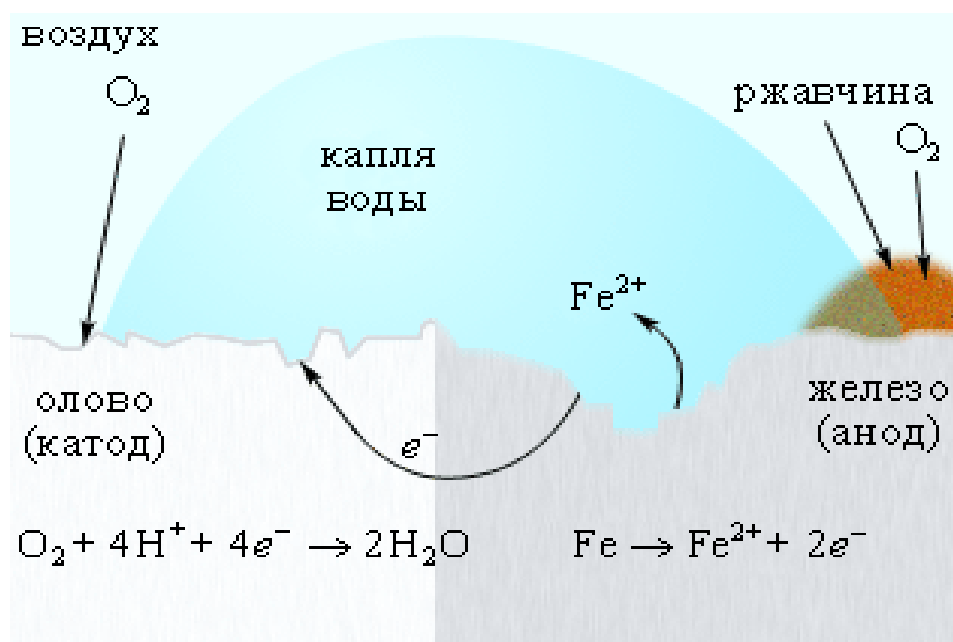


Рис.19 Коррозия «белой жести»

Напротив, оцинкованная поверхность железного ведра долго не ржавеет, поскольку даже при наличии царапин корродирует не железо, а цинк, как более активный металл, т.е. цинк выполняет роль анода. Его защитная функция сохраняется и при нарушении цинкового покрытия (рис. 20)

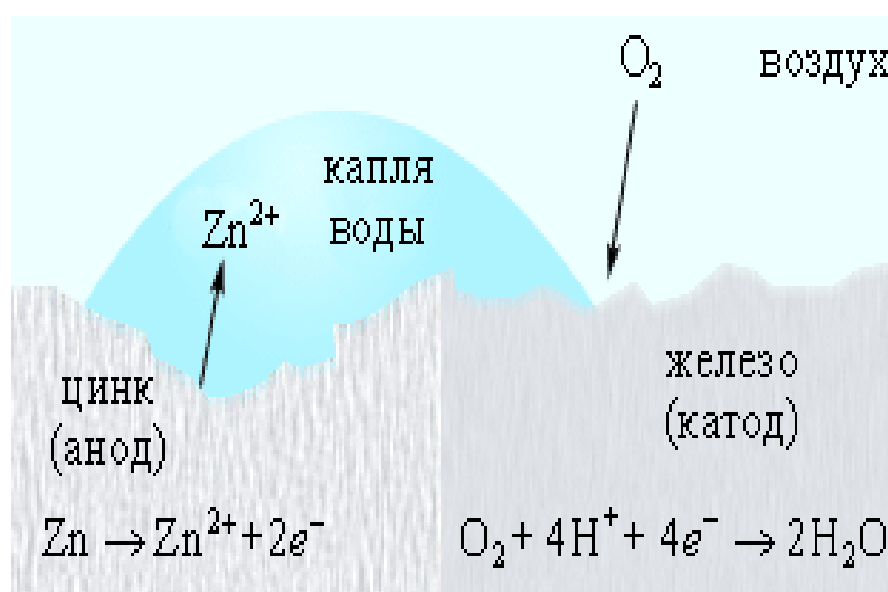


Рис. 20 Катодная защита в оцинкованном железе.

Коррозия металлов, в результате которой разрушаются трубопроводы, детали машин, различное оборудование, наносит промышленности большой экономический ущерб. Коррозия уничтожает около 10% производимых металлов. В результате металлические изделия теряют ценные технические свойства.

9.8. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ОТ КОРРОЗИИ.

1. Легирование металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. Легирование может быть объёмным и поверхностным. В качестве легирующих добавок используют хром, никель, вольфрам и др.

2. Защитные покрытия поверхности металлов. Они могут быть металлические и неметаллические. Для нанесения металлических покрытий используются как чистые металлы, так и сплавы. По характеру они могут быть катодными и анодными.

Катодное покрытие – это покрытие менее активным металлом, который будет являться катодом по отношению к защищаемому металлу. Поскольку при электрохимической коррозии окислению подвергается анод, при повреждении катодного покрытия защищаемый металл будет корродировать. В качестве примера катодного покрытия на стали можно привести медь, никель, серебро. При повреждении покрытия (или наличия коррозии) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в паре служит анодом, и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощающийся кислород.

Анодное покрытие – это покрытие более активным металлом, который будет являться анодом по отношению к защищаемому и при коррозии будет разрушаться, предохраняя защищаемый металл.

Примером анодного покрытия может служить цинк на стали.

К неметаллическим покрытиям относятся покрытия красками, лаками, эмалью, смазочными веществами.

3. Химические методы защиты. Они основаны на использовании *веществ, способных замедлить течение реакций, проходящих при коррозии, ингибиторов коррозии*. Ингибиторы адсорбируются на поверхности металла и тем самым препятствуют протеканию коррозионных процессов. Некоторые ингибиторы способствуют удалению кислорода (окислителя) из рабочей среды, что также снижает скорость коррозионного процесса. В качестве ингибиторов коррозии применяют многие неорганические и органические вещества и разнообразные смеси веществ.

4. Электрохимическая защита. Этот метод иначе называется **протекторной защитой** – для этого используют специальный анод – протектор, который готовится из металла или сплава, имеющего более отрицательный электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. Протектор присоединяется к защищаемому металлу и, контактируя с ним, выполняет роль анода. Защищаемый металл является катодом. Протектор будет разрушаться от коррозии, предохраняя соответствующий защищаемый металл. В качестве протекторов чаще всего используют цинк, старые железные детали, магниевые сплавы и т.д.

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. В каком случае происходит реакция при внесении цинковой, железной и свинцовой пластинок в пробирки с раствором сульфата олова (II)? Напишите уравнения реакций.
2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель был бы катодом, а в другом – анодом. Напишите электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.
3. Составьте схему и вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного серебряным электродом, погруженным в раствор AgNO_3 с концентрацией Ag^+ , равной 0,01 моль/л, и стандартным водородным электродом. Напишите уравнения электродных процессов.
4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 часа при силе тока 4А?
5. Электролиз раствора нитрата некоторого металла проводили при силе тока 6А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49г металла. Вычислить эквивалентную массу металла.
6. Чему равна сила тока, если при электролизе раствора MgCl_2 в течение 30 мин. На катоде выделилось 8,4 л водорода (н.у.). Вычислить массу вещества, выделяющегося на аноде.
7. Рассчитайте электродные потенциалы алюминия в растворах его соли при концентрациях иона Al^{3+} 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 моль/л и начертите кривую зависимости электродного потенциала от концентрации его ионов в растворе.
8. Свинцовое изделие покрыто никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное и почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
9. Напишите уравнения реакций, происходящих при электролизе водных растворов на нерастворимых электродах следующих солей: NiCl_2 , KNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , ZnSO_4
10. Сколько серебра выделится на катоде при пропускании через раствор нитрата серебра тока 8А в течение 15 мин.? Ответ: 8,1 г.
11. В растворе содержатся ионы одинаковой концентрации следующего состава: Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} . В какой последовательности будет идти восстановление этих ионов при электролизе раствора их смеси?
12. Сколько электричества надо пропустить через раствор, чтобы получить 1 т NaOH при электролизе раствора NaCl ?
13. Цинк покрыт медью. Что будет окисляться при коррозии в случае разрушения поверхности?
14. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015В меньше его стандартного электродного потенциала? Ответ: 0,3 моль/л.

15. Какие вещества и в каком количестве будут выделяться на электродах при электролизе расплава MgCl_2 в течение 2,5 часов при токе силой 6 А? Составьте схему электролиза. Ответ: 6,72 г; 6,27 л.
16. При прохождении через раствор соли трёхвалентного металла силой тока 1,5А в течение 30 мин. на катоде выделилось 1,0171 г металла. Вычислить атомную массу металла.

ТЕСТЫ К 9 ГЛАВЕ.

1. Металлы в ряду напряжений располагаются по мере:
А) увеличения концентраций
В) уменьшения концентраций
С) увеличения значений φ^0
D) уменьшения значений φ^0
2. Металл вытесняется из раствора соли в реакции:
А) при увеличении концентраций
В) при уменьшении концентраций
С) при увеличении значений φ^0
D) при уменьшении значений φ^0
3. Из разбавленной серной кислоты вытеснит водород:
А) Ag В) Cu С) Zn D) Au
4. Какие из приведённых оксидов могут быть восстановлены водородом? А) MgO В) CuO С) ZnO D) Na_2O
5. При электролизе какой соли на катоде будет выделяться водород?
А) AlCl_3 В) CuCl_2 С) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ D) AgNO_3
6. При контакте с каким металлом коррозия железа усиливается?
А) с магнием В) с цинком С) с медью D) с кальцием
7. Сколько литров (н.у.) газа выделится на катоде, если через раствор едкого натрия в течение 45 мин. пропускать ток силой 5А?
А) 3,16 В) 1,57 С) 2,24 D) 4,48
8. Выберите металлы, которые можно использовать для катодного покрытия железа? 1) Zn 2) Sn 3) Cr 4) Cd 5) Pb 6) Mn 7) Ni
А) 1, 3, 6 В) 2, 4, 7 С) 5, 6, 7 D) 1, 2, 7
9. Чему равен электродный потенциал цинка, погружённого в раствор его соли, с концентрацией 0,001 моль/л.
А) 0,85 В В) (-1,7 В) С) (-0,85 В) D) 1,7 В
10. Что является окислителем, что восстановителем в гальваническом элементе, составленном медью и серебром, погружёнными в растворы их солей?
А) медь В) серебро С) водород D) кислород
11. За 10 мин. из раствора платиновой соли ток силой 5А выделил 1,517 г платины. Определите эквивалентную массу платины (г/моль):
А) 48,8 В) 24,4 С) 4,48 D) 97,6

Часть 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 10. НЕМЕТАЛЛЫ

10.1. ПОЛОЖЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Неметаллы образуют р – элементы, а также водород, являющийся s – элементом. Они занимают правый верхний угол Периодической системы и находятся в основном в IV, V, VI, VII группах главных подгрупп.

Группа	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
1 период						He
2 период	B	C	N	O	F	Ne
3 период		Si	P	S	Cl	Ar
4 период			As	Se	Br	Kr
5 период				Te	I	Xe
6 период					At	Rn

Общая электронная конфигурация их атомов ns^2np^{1-5} , где n - номер периода. Отсюда вытекает большое разнообразие степеней окисления неметаллов в их соединениях.

К неметаллам относятся и инертные элементы (благородные газы). Их атомы содержат на внешнем уровне по восемь электронов (у атома водорода - один, у атома гелия - два, у атома бора - три валентных электрона).

У неметаллов в периоде с увеличением порядкового номера:

- заряд ядра увеличивается;
- радиусы атомов уменьшаются;
- число электронов на внешнем слое увеличивается;
- число валентных электронов увеличивается;
- электроотрицательность увеличивается;
- окислительные (неметаллические) свойства усиливаются (кроме элементов VIIIA группы).

Характерным свойством неметаллов является большое (по сравнению с металлами) число электронов на внешней электронной оболочке их атомов, а, следовательно, большая способность к присоединению электронов (**окислительная способность**). При этом они переходят в отрицательно заряженные ионы (анионы).

Для характеристики окислительной активности атомов неметаллов пользуются величиной сродства к электрону. Оно возрастает с уменьшением радиуса атома элементов. В группах снизу вверх сродство к электрону

возрастает, т.е. увеличивается окислительная способность элементов. В периодах слева направо она также возрастает. Самый активный - фтор, затем кислород, хлор, азот, сера, углерод, фосфор, водород, кремний.

10.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Большинство неметаллов - простые вещества, в которых атомы связаны ковалентными связями; в благородных газах химических связей нет. Среди неметаллов есть как молекулярные, так и немолекулярные вещества. Все это приводит к тому, что физических свойств, характерных для всех неметаллов, нет.

Молекулярные неметаллы: H_2 , N_2 , P_4 (белый фосфор), As_4 , O_2 , O_3 , S_8 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . К ним же можно отнести и благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), атомы которых являются как бы "одноатомными молекулами".

При комнатной температуре водород, азот, кислород, озон, фтор и хлор - газы; бром - жидкость; фосфор, мышьяк, сера и йод - твёрдые вещества.

Немолекулярные неметаллы: В (несколько аллотропных модификаций), С(графит), С(алмаз), Si, Ge, Р(красный), Р(чёрный), As, Se, Te. Все они твердые вещества, кремний, германий, селен и некоторые другие обладают полупроводниковыми свойствами.

10.3. ВОДОРОД. ВОДА. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

ВОДОРОД – первый элемент в периодической системе, самый распространённый элемент во Вселенной (92%); в земной коре массовая доля водорода составляет всего 1%. Составляет основную часть массы Солнца и других звёзд. Свыше 95% всех известных химических веществ содержат водород. Впервые выделен в чистом виде Г. Кавендишем в 1766 г. В 1787г. А.Лавуазье доказал, что водород - химический элемент.

Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. Электронная конфигурация - $1s^1$. Характерные степени окисления в соединениях - чаще (+1), реже (-1).

Это единственный элемент Периодической системы Д.И. Менделеева, местоположение которого неоднозначно. Его химический символ в таблице Менделеева записан дважды: и в I, и в VII группах главной подгруппы. Почему? Подобно атомам щелочных металлов атом водорода содержит на внешнем и единственном энергетическом уровне один электрон, поэтому легко отдаёт его и проявляет восстановительные свойства, получая при этом степень окисления (+1). Эти особенности сближают водород со щелочными металлами.

Но, подобно атомам галогенов (химических элементов главной подгруппы VII группы Периодической системы Д.И.Менделеева), атому водорода до завершения внешнего энергетического уровня не хватает одного электрона, поэтому водород способен проявлять окислительные свойства и в реакциях с неметаллами, забирая у них этот электрон и получая в результате степень окисления (-1). В свободном виде молекула водорода, как и молекулы

галогенов, *двухатомна*, и образована очень прочной неполярной ковалентной химической связью. Эта связь достаточно прочная, вследствие чего водород химически малоактивен, большинство реакций с его участием протекает лишь при нагревании.

В природе водород существует в виде *трёх изотопов* с массовыми числами 1, 2 и 3: лёгкий водород (*протий* ^1H - 98,99% по массе), тяжёлый водород (*дейтерий* ^2D - 0,02%) и сверхтяжёлый водород (*тритий* ^3T). Первые два являются стабильными изотопами, а тритий - радиоактивен, период полураспада 12,34 года. В природной смеси изотопов преобладает протий.

Водород легко проникает в железо и сталь, и они теряют прочность, становятся хрупкими. Этот процесс называется водородной коррозией.

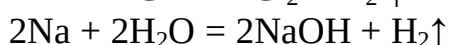
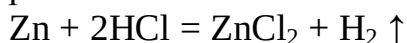
Физические свойства.

Это самый лёгкий из газов (плотность приблизительно равна 0,09 г/л), без запаха и вкуса, плохо растворим в воде (только 2 объёма газа на 100 объёмов воды), в 14,5 раза легче воздуха, $t_{\text{кип}}^{\circ} = -253^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{пл}}^{\circ} = -259^{\circ}\text{C}$; легче воздуха. Относительная плотность по воздуху равна 0,069.

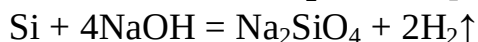
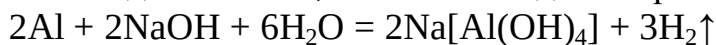
Получение.

В лабораторных условиях:

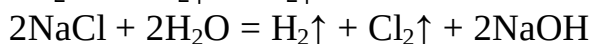
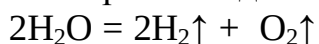
1. Взаимодействие металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений левее водорода (обычно используют Zn) с разбавленными кислотами (соляной и серной), или с водой:



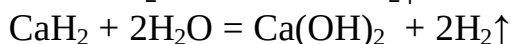
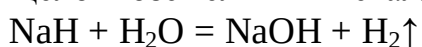
2. Взаимодействие Al, Si и Zn с водными растворами щелочей:



3. Электролиз воды и водных растворов щелочей и солей:



4. Взаимодействие с водой гидридов щелочных и щелочноземельных металлов:

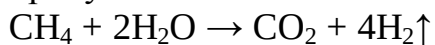


В промышленности:

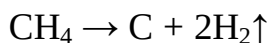
1. Электролиз воды и водных растворов щелочей и солей.
2. Пропускание паров воды над раскалённым углём при температуре 1000°C :



3. Конверсия (превращение) водяных паров с углём или метаном в присутствии никелевого катализатора при температуре 1300°C :



4. Нагреванием метана до 350°C в присутствии железного или никелевого катализатора



5. Конверсия (превращение) метана (из природного газа) при 900⁰C
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

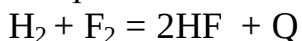
Химические свойства:

При обычной температуре активность молекулярного водорода небольшая, но атомарный водород очень активен.

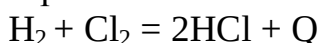
Восстановительные свойства:

1. С неметаллами

Фтор взаимодействует с водородом со взрывом даже в темноте:

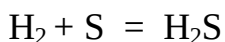
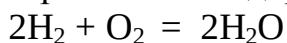


С хлором вступает в реакцию на свету, а при нагревании взрывается:



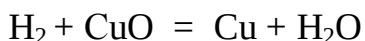
При обычных условиях с кислородом не взаимодействует.

Смесь водорода и кислорода в объёмном соотношении 2:1 называется «гремучим газом», который при внешнем воздействии взрывается. Водород горит в кислороде:



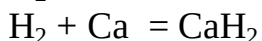
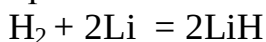
2. При высоких температурах водород восстанавливает (вытесняет) металлы из их оксидов (метод получения малоактивных металлов Pb, Mo, W, Ni, Cu и др. из их оксидов):

t



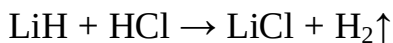
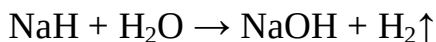
Окислительные свойства:

3. Щелочные и щелочноземельные металлы образуют с водородом при высоких температурах гидриды:



Гидриды металлов (MeH_n , где n - валентность металла) - сильные восстановители за счёт водорода в степени окисления (-1).

Разлагаются водой и кислотами:



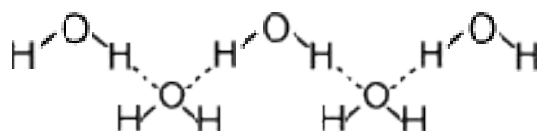
Применение:

- Для промышленного синтеза аммиака NH_3 , хлороводорода HCl .
- Для получения метанола CH_3OH и синтетического жидкого топлива в составе синтез – газа (2 объёма водорода и 1 объём оксида углерода (II)) $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$
- Для восстановления редких металлов из их оксидов (вольфрама W, молибдена Mo и др.).
- Для гидрирования органических соединений (в частности, гидрогенизация растительных масел в твёрдые жиры).
- Для сварки и резки металлов водородно-кислородным пламенем
- Для космических двигателей в качестве топлива

• **ВОДА** – самое распространённое в природе химическое соединение.

Вода – это сложное вещество, состоящее из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Молекулярная формула воды – H_2O . Атомы водорода образуют с кислородным атомом угол $104,5^\circ$; связь О–Н ковалентная полярная. Относительная молекулярная масса воды равна 18.

При обычных условиях полярные молекулы воды образуют между собой водородные связи:



Чистой воды в природе нет, она всегда содержит примеси, главным образом соли кальция и магния, которые обуславливают жёсткость воды. Получают чистую воду методом перегонки. Такая вода называется дистиллированной. Чистая вода прозрачна, не имеет запаха и вкуса. Вода замерзает при 0°C (при этой же температуре лёд начинает таять) и превращается в пар (кипит) при 100°C . Вода, являясь универсальным растворителем, растворяет многие газы, жидкости и твёрдые вещества, органические и неорганические вещества.

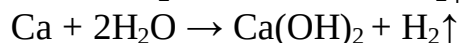
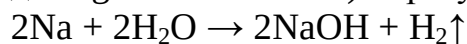
Химические свойства.

Кислотно-основные свойства

1. Вода - слабый электролит, диссоциирует на катион водорода и анион – гидроксогруппы $\text{HON} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.
2. Вода - амфотерное вещество. При обычных условиях она реагирует со многими основными и кислотными оксидами (кроме SiO_2), а также со щелочными и щелочноземельными металлами, образуя основания и кислоты:
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$
 $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba(OH)}_2$
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
3. Гидролиз некоторых солей приводит к их полному разложению:
 $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$
 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \uparrow$
4. Вода разлагает гидриды, фосфи́ды, карби́ды, нитриды и некоторые другие бинарные соединения активных металлов с неметаллами:
 $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$
 $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$
 $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$
5. Молекулы воды с некоторыми солями дают кристаллогидраты:
 $\text{CuSO}_4 (\text{белый}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{синий})$

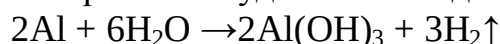
Окислительно-восстановительные свойства

6. С активными металлами (стоящими в ряду напряжений металлов до Mg включительно) образуется щёлочь и водород.

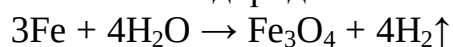


Магний реагирует с водой или в виде мелкого порошка, или при нагревании.

Алюминий вступает в реакцию с водой лишь при условии, что его поверхность будет освобождена от оксидной плёнки:



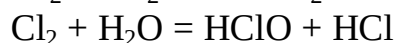
Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений от Mg до Pb (металлы средней активности), взаимодействуют с водой лишь при значительном нагревании с образованием оксида металла и водорода:



Восстановительные свойства

С галогенами (продукты различны):

7. $4\text{F}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OF}_2 + 6\text{HF} + \text{O}_2\uparrow$



Вода, в состав которой входит изотоп водорода дейтерий, называется тяжёлой водой D_2O

Физические свойства	D_2O	H_2O
Молекулярная масса	20	18
Плотность при 20 ⁰ С (г/см ³)	1,1050	0,9982
t ⁰ кристаллизации (°С)	3,8	0
t ⁰ кипения (°С)	101,4	100

Химические реакции с тяжёлой водой протекают медленнее, чем с обычной водой. Поэтому D_2O накапливается при длительном электролизе H_2O . Тяжёлая вода применяется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

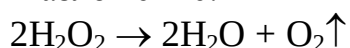
Пероксид (перекись) водорода H_2O_2 открыт в 1818 г. Л. Ж. Тенаром при воздействии разбавленных кислот на BaO_2 и получил название "окислённой воды".

Физические свойства

Бесцветная жидкость, которую можно перегонять без разложения при пониженном давлении. t⁰ пл = -0,8⁰С, t⁰ кип = 152,8⁰С

Химические свойства

1. Разложение:

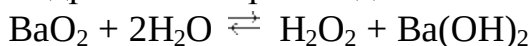


На свету и при нагревании эта реакция может протекать со взрывом, а при использовании катализаторов (MnO_2) этого можно избежать.

2. Окислительные и восстановительные свойства H_2O_2

Получение

1. Гидролиз его производных:



2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Производится почти всегда по второму варианту (электрохимическим способом) из надсерной кислоты, которая получается анодным окислением серной кислоты. Полученные слабые растворы H_2O_2 концентрируют в керамиковых колоннах.

Перексид водорода можно получить основываясь на способности некоторых веществ окисляться при обыкновенной температуре, например, при пропускании O_2 в раствор гидразобензола в бензоле получается 94%-ный раствор H_2O_2 с выходом до 97%.

Применение

Отбеливание шелка, шерсти, пера, мехов, воска и т. п., для реставрации картин (восстановление первоначального цвета красок), в пищевой промышленности для консервации молока, в медицине как дезинфицирующее средство, в химическом производстве, в реактивной технике.

Хранение - в таре из специальных пластмасс или чистого алюминия

10.4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНОВ

В подгруппу галогенов входят - **фтор F, хлор Cl, бром Br, астат At** (астат – радиоактивный элемент, редко встречающийся в природе). Это *p*-элементы VII группы главной подгруппы периодической системы (табл. 18).

На внешнем энергетическом уровне их атомы имеют по семь электронов, общая электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов галогенов одинакова: ns^2np^5 . С возрастанием порядкового номера элементов увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства (увеличиваются металлические свойства); фтор и хлор – газы, бром-жидкость, йод – твёрдое вещество; галогены - сильные окислители, окислительная способность элементов уменьшается с увеличением атомной массы. Они легко присоединяют по одному электрону, проявляя степени окисления (-1). Такую степень окисления галогены имеют в соединениях с водородом и металлами. Однако атомы галогенов, кроме фтора, могут проявлять и положительные степени окисления: (+1), (+3), (+5), (+7). Это ядовитые вещества. Молекулы галогенов в свободном виде построены из двухатомных молекул и являются типичными неметаллами или простыми веществами (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). Сила галогеноводородных кислот возрастает с увеличением атомной массы.

Таблица 18

**Электронное строение и некоторые свойства элементов
подгруппы галогенов**

Символ и название элемента	Фтор F	Хлор Cl	Бром Br	Йод I	Астат At
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Энергия ионизации, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	~9,2
Сродство атома к электрону, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08	~2,8
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	–
Степень окисления	-1	-1,+1,+3, +5, +7	-1, +1, +5, +7	-1,1,+3, +5, +7	–
$t^{\circ}\text{пл.}(^{\circ}\text{C})$	-219	-101	-8	114	227
$t^{\circ}\text{кип.}(^{\circ}\text{C})$	-183	-34	58	185	317
ρ (г/см ⁻³)	1,51	1,57	3,14	4,93	–
Растворимость в воде (г / 100 г воды)	реагирует с водой	2,5 : 1	3,5	0,02	–

ФТОР

Фтор открыл А.Муассан в 1886 г. Встречается на земной поверхности исключительно в виде солей. Общее его содержание в земной коре составляет 0,02%. В природе фтор встречается главным образом в виде минералов **флюорита (плавиковый шпат)** CaF_2 , **криолита** $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Молекула фтора состоит из двух атомов.

Физические свойства.

В обычных условиях -это газ светло - жёлтого цвета, имеющий резкий запах, обладает низкой температурой плавления (-223°C) и кипения (-187°C), легче воздуха, очень ядовитый, трудно сжижающийся. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$. Имеет один неспаренный электрон, поэтому фтор бывает только одновалентным, а степень окисления всегда (-1). Фтор – самый электроотрицательный элемент (4,0), самый активный неметалл, сильный окислитель.

В атмосфере фтора водород воспламеняется без предварительного поджигания, образуя фторид водорода. Водный раствор фторида водорода представляет кислоту и называется она **плавиковой**. Является слабой кислотой.

Соли этой кислоты носят название фторидов. Большинство их трудно растворимо в воде – из производных обычных металлов хорошо растворяются лишь фториды Na, K, Ag, Al, Sn и Hg. Все соли плавиковой кислоты ядовиты. Сама она при попадании на кожу вызывает образование болезненных и трудно заживающих ожогов (особенно под ногтями). Поэтому работать с ней следует в резиновых перчатках. AgF - хорошо растворим в воде.

Химические свойства.

Фтор исключительно активен химически – самый сильный окислитель из всех веществ. Фтор при нагревании реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом, платиной. С азотом, кислородом, углеродом фтор непосредственно не реагирует. Горит в нём даже нагретая вода, если на поверхность её направить струю фтора, стекло (в виде ваты):

1. $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2\uparrow$
2. $2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2\uparrow$
3. $F_2 + O_2 = O_2F_2$
4. $H_2 + F_2 = 2HF = 128 \text{ ккал (со взрывом)}$
5. $Cl_2 + F_2 = 2ClF$
6. Фосфор и сера воспламеняются в газообразном фторе и сгорают по реакциям:
 $2P + 5F_2 = 2PF_5$
 $S + 3F_2 = SF_6$

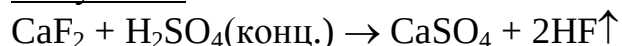
Вследствие высокой активности фтор вызывает коррозию почти всех металлов. В настоящее время фтор широко применяется для синтеза полимерных материалов – фторопластов, отличающихся высокой химической стойкостью. Жидкий фтор и ряд его соединений применяются в качестве окислителя ракетного топлива.

ФТОРОВОДОРОД - HF

Физические свойства

Бесцветный газ, хорошо растворим в воде $t^\circ_{\text{пл.}} = -83,5^\circ\text{C}$; $t^\circ_{\text{кип.}} = 19,5^\circ\text{C}$;

Получение

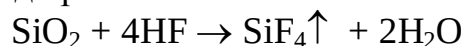


Химические свойства

Раствор HF в воде - слабая кислота (плавиковая): $HF \leftrightarrow H^+ + F^-$

Соли плавиковой кислоты - фториды

Отличительной особенностью плавиковой кислоты является её взаимодействие с оксидом кремния (IV), при этом образуется газообразный фторид кремния:



Поэтому плавиковую кислоту следует получать и хранить не в стеклянной, а в пластиковой посуде, т.к. она растворяет стекло. Работа с плавиковой кислотой требует исключительной аккуратности, т.к. при попадании на кожу она вызывает плохо заживающие язвы.

ХЛОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

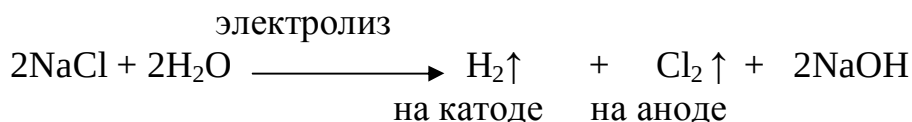
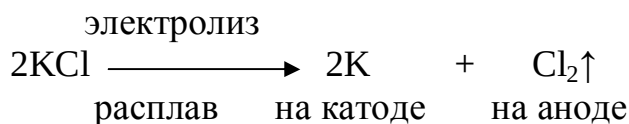
Открыт К.Шееле в 1774 г. По распространенности в природе хлор близок к фтору – на его долю приходится 0,02% от общего числа атомов земной коры. Человеческий организм содержит 0,25% хлора по весу. В свободном состоянии хлор встречается только в вулканических газах.

Физические свойства.

В обычных условиях хлор - газ жёлто - зелёного цвета, с удушающим запахом, негорючий, в 2,5 раза тяжелее воздуха. Электронная конфигурация последнего электронного уровня $3s^23p^5$. Характерная степень окисления (-1). В соединениях же с более электроотрицательным фтором, кислородом и азотом он проявляет положительные степени окисления. Может быть (+1), (+3), (+5) и (+7). Типичный неметалл. При охлаждении до (-34°C) хлор переходит в жидкое состояние. Ограниченно растворяется в воде: один объём воды растворяет при обычных условиях около 2,5 объёма хлора. Молекула хлора двухатомна.

Получение:

1. В промышленности хлор получают электролизом расплава или раствора хлоридов щелочных металлов:



В лабораторных условиях хлор можно получить при действии оксида марганца (IV) MnO_2 на соляную кислоту при нагревании (рис. 21).

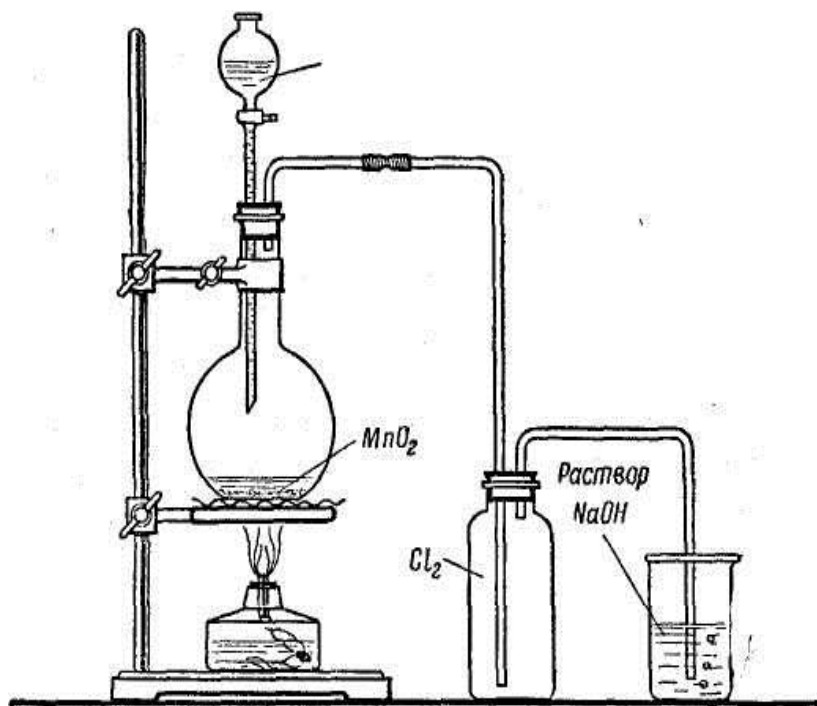
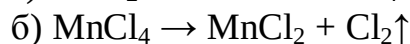
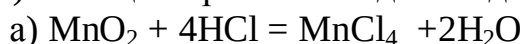
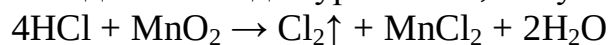


Рис. 21 Прибор для получения хлора

Хлор собирается в банке (избыток хлора поглощается раствором едкого натра). Реакция протекает в две стадии:

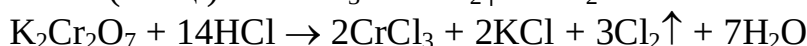
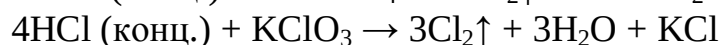


Объединив эти два уравнения, получим:



Хлор при этой реакции выделяется, а хлорид марганца остаётся в растворе.

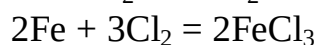
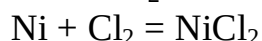
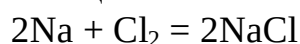
Вместо окислителя MnO_2 можно применить перманганат калия. Тогда реакция протекает при обычной температуре, т.е. без нагревания:



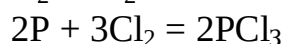
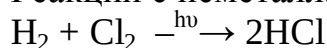
Присутствие в воздухе даже незначительного количества хлора вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. Хлор - сильный окислитель. При нагревании он реагирует с водородом, металлами и большинством неметаллов (за исключением кислорода O_2 , азота N_2 и инертных газов)

Химические свойства:

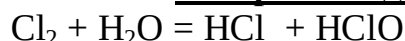
1. Реакции с металлами



2. Реакции с неметаллами:



3. Умеренно растворяется в воде с образованием двух кислот – соляной (сильная кислота) и хлорноватистой (слабая кислота). Реакция обратимая. Полученный раствор в лаборатории называют "хлорной водой".



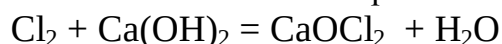
4. Реакции со щелочами:



гипохлорит калия

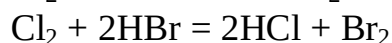
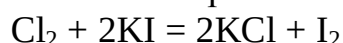


хлорат калия

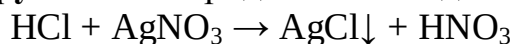


хлорная известь

5. Вытесняет бром и йод из галогеноводородных кислот и их солей.



Образование белого творожистого осадка хлорида серебра, нерастворимого в минеральных кислотах, используется в качестве **качественной реакции для обнаружения** хлорид - иона в водном растворе.



Хлорида серебра на свету темнеет, разлагаясь на серебро и свободный хлор.

Хлор широко применяется в народном хозяйстве нашей страны. Он применяется для промышленности получения соляной кислоты и приготовления веществ, используемых при отбеливании тканей, бумаги. Вода, применяемая для питья и бытовых нужд, обеззараживается, т.е. освобождается от болезнетворных микроорганизмов путём хлорирования - растворения в ней перед пуском в водопроводную сеть незначительного количества хлора.

Одним из важных соединений хлора является хлороводород.

ХЛОВОДОРОД - HCl

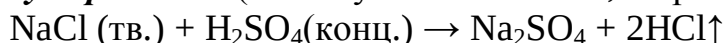
Физические свойства

Бесцветный газ с резким запахом, ядовитый, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде (1:400), $t^{\circ}\text{пл.} = -114^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}\text{кип.} = -85^{\circ}\text{C}$. Во влажном воздухе «дымит» вследствие образования с водяными парами воздуха мельчайших капелек тумана. Водный раствор хлороводорода называется соляной кислотой. Концентрированная соляная кислота «дымит» во влажном воздухе. Это происходит потому, что из неё выделяется газообразный хлороводород. Молекулы хлороводорода, встречаясь с водяными парами воздуха, образуют мельчайшие капельки соляной Кислоты. Эти капельки, взвешенные в воздухе, и образуют туман. Растворимость хлороводорода весьма велика: при обычных условиях 1 объем воды способен поглотить до 450 объемов хлористого водорода. Соляная кислота содержится в желудочном соке. Она способствует пищеварению.

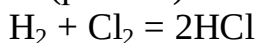
Получение:

1. В промышленности соляная кислота получается двумя способами:

а) **сульфатным** (но получается кислота, загрязнённая примесями:



б) **синтетическим** (горение водорода в хлоре), при этом получается чистая кислота (рис. 22):



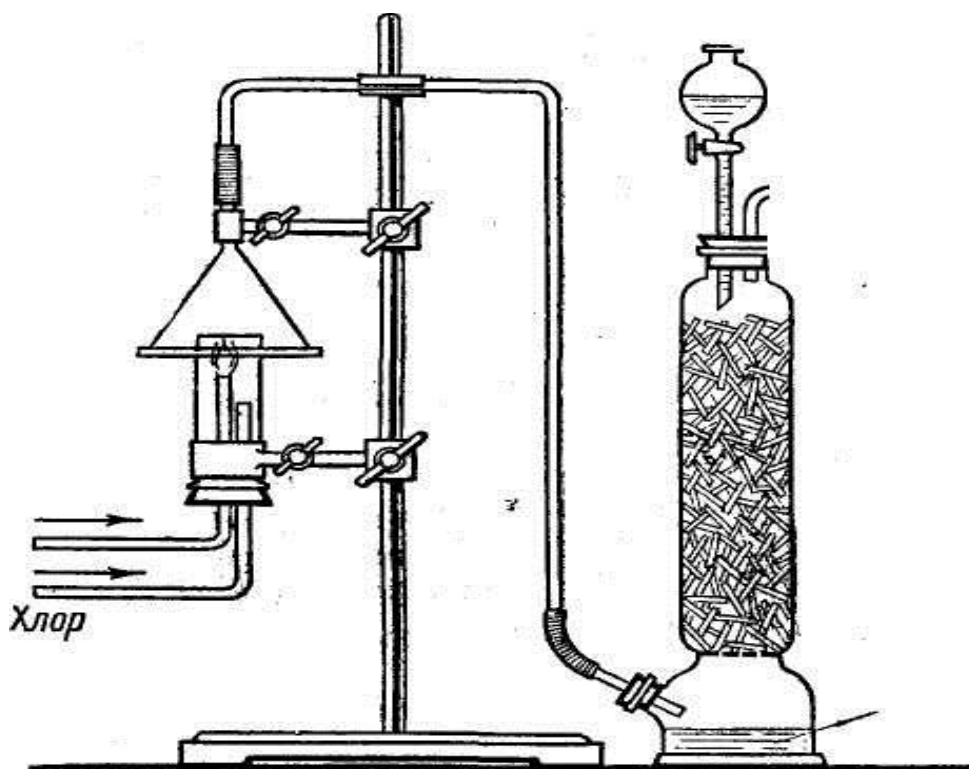


Рис. 22. Получение синтетической соляной кислоты в лаборатории

2. Гидросульфатный способ – лабораторный (рис. 23):

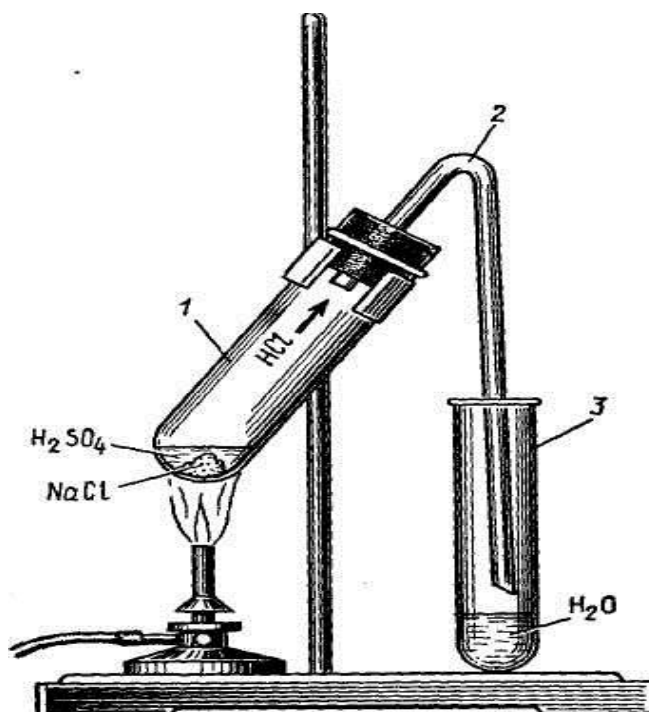
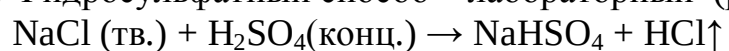


Рис. 23. Прибор для получения хлороводорода в лабораторных условиях

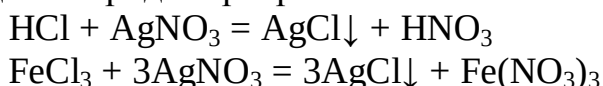
1 — пробирка-реактор; 2 — газоотводная трубка, 3 — пробирка с водой, в которой растворяется выделяющийся хлороводород, образуя соляную кислоту

Химические свойства:

1. Соляная кислота - сильная кислота, в растворе диссоциирует:
 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
2. Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:
 $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
3. С оксидами металлов:
 $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. С основаниями и аммиаком:
 $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $3\text{HCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$
5. С солями:
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

СОЛИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ.

Соли соляной кислоты называются хлоридами. Они почти все в воде растворимы. Практически нерастворима серебряная соль – хлорид серебра. Поэтому, если к раствору соляной кислоты или любой соли соляной кислоты прибавить раствор азотнокислого серебра, то получается творожистый белый осадок хлорида серебра:



Важнейшие соли соляной кислоты:

Название соли	Формула	Применение
хлорид натрия	NaCl	каменная соль, поваренная соль
хлорид калия	KCl	ценное калийное удобрение
хлорид цинка	ZnCl_2	используется для пропитки древесины в целях предохранения от гниения
хлорид бария	BaCl_2	ядовитое вещество, применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства.
хлорид алюминия	AlCl_3	катализатор при органических синтезах

Кислородсодержащие кислоты хлора

ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

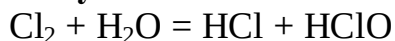
Молекулярная формула HClO

Структурная формула $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$

Молярная масса 52,5 г/моль

Физические свойства

Существует только в виде разбавленных водных растворов.

Получение.**Химические свойства:**

HClO - слабая кислота и сильный окислитель:

1. Свободная хлорноватистая кислота испытывает в растворе три различных типа превращений, которые осуществляются независимо друг от друга и поэтому называются параллельными реакциями:
 - а) $\text{HOCl} = \text{HCl} + \text{O}$ (атомарный кислород)
 - б) $2\text{HOCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}$
 - в) $3\text{HOCl} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$
2. Со щелочами дает соли - гипохлориты
 $\text{HClO} + \text{KOH} = \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$
- 3 $2\text{HI} + \text{HClO} \rightarrow \text{I}_2\downarrow + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

ХЛОРИСТАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула **HClO₂**

Структурная формула **H-O-Cl=O**

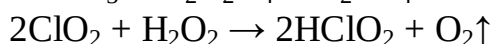
Молярная масса 68,5 г/моль

Физические свойства.

Существует только в водных растворах.

Получение.

Образуется при взаимодействии пероксида водорода с оксидом хлора (IV), который получают из бертоллетовой соли и щавелевой кислоты в среде H₂SO₄:

**Химические свойства**

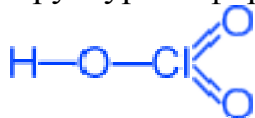
HClO₂ - слабая кислота и сильный окислитель; соли хлористой кислоты называются хлоритами:

1. $\text{HClO}_2 + \text{KOH} = \text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. Неустойчива, при хранении разлагается
 $4\text{HClO}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}_3 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

ХЛОРНОВАТАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула **HClO₃**

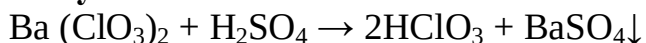
Структурная формула



Молярная масса 84,5 г/моль

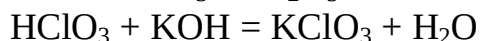
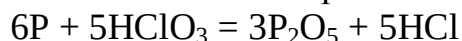
Физические свойства.

Кислота устойчива только в водных растворах.

Получение:

Химические свойства.

HClO_3 - сильная кислота и сильный окислитель; соли хлорноватой кислоты называются хлоратами:



KClO_3 - хлорат калия (бертолетова соль). Получают при пропускании хлора через подогретый (40°C) раствор гидроксида калия



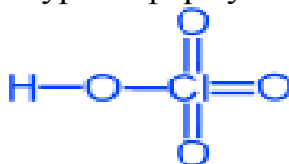
Бертолетову соль используют в качестве окислителя; при нагревании она разлагается:



ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула HClO_4

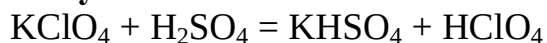
Структурная формула



Физические свойства.

Бесцветная жидкость, $t^\circ_{\text{кип.}} = 25^\circ\text{C}$, $t^\circ_{\text{пл.}} = -101^\circ\text{C}$.

Получение:

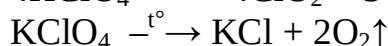


Химические свойства:

HClO_4 - очень сильная кислота и очень сильный окислитель; соли хлорной кислоты называются перхлоратами.



2. При нагревании хлорная кислота и её соли разлагаются:



Сила кислородсодержащих хлорсодержащих кислот увеличивается в ряду: $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$

БРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ.

Открыт Ж. Баларом в 1826 г.

Физические свойства

Это жидкость красно-бурого цвета с тяжёлыми ядовитыми парами. Капли жидкого брома, попавшие на кожу, вызывают сильный ожог. В свободном состоянии – сильный окислитель. В воде бром мало растворим. Его водный раствор имеет бурую окраску и называется «бромной водой». Соединения этого элемента регулируют процессы возбуждения и торможения центральной нервной системы, поэтому для лечения нервных болезней (бессонницы, истерии, неврастения и т.д.) врачи прописывают «бром» - бромосодержащие препараты.

Химические свойства:

1. Реагирует с металлами:
 $2\text{Al} + 3\text{Br}_2 = 2\text{AlBr}_3$
2. Реагирует с неметаллами:
 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$
 $2\text{P} + 5\text{Br}_2 = 2\text{PBr}_5$
3. Реагирует с водой:
 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{HBrO}$
4. Реагирует со щелочами:
 $\text{Br}_2 + 2\text{KOH} = \text{KBr} + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O}$
5. Реагирует с сильными восстановителями:
 $\text{Br}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{HBr}$
 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{HBr}$

БРОМОВОДОРОД HBr

Физические свойства

Бесцветный газ, хорошо растворим в воде; $t^\circ_{\text{кип.}} = -67^\circ\text{C}$; $t^\circ_{\text{пл.}} = -87^\circ\text{C}$.

Получение

1. $2\text{NaBr} + \text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{HBr}\uparrow$
2. $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}\uparrow$

Химические свойства

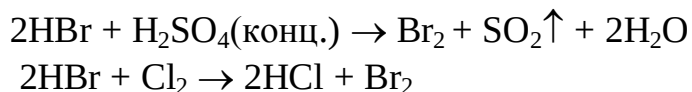
Водный раствор бромистого водорода - бромистоводородная кислота еще более сильная, чем соляная. Она вступает в те же реакции, что и HCl:

Диссоциация: $\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$

1. С металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода:
 $\text{Mg} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{MgBr}_2 + \text{H}_2\uparrow$
2. С оксидами металлов:
 $\text{CaO} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. С основаниями и аммиаком:
 $\text{NaOH} + \text{HBr} \rightarrow \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HBr} \rightarrow \text{FeBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br}$
4. С солями:
 $\text{MgCO}_3 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{MgBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
 $\text{AgNO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{AgBr}\downarrow + \text{HNO}_3$

Соли бромистоводородной кислоты называются бромидами. Последняя реакция - образование желтого, нерастворимого в кислотах осадка бромида серебра служит для обнаружения аниона Br^- в растворе.

HBr - сильный восстановитель:



Из кислородных кислот брома известны слабая бромноватистая HBr^{+1}O и сильная бромноватая $\text{HBr}^{+5}\text{O}_3$.

Соединение брома – NaBr – применяется в медицине как средство, успокаивающее нервную систему.

ЙОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ.

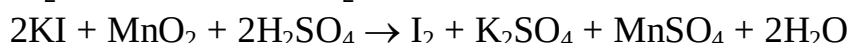
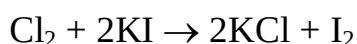
Открыт Б.Куртуа в 1811 г.

Физические свойства.

В свободном виде – твёрдое кристаллическое вещество тёмно – фиолетового цвета с металлическим блеском и едким запахом. Даже при слабом нагревании йод, не плавясь, обращается в пары фиолетового цвета. Отсюда и произошло его название «йод», что означает в переводе с греческого языка – фиолетовый, $\rho = 4,9 \text{ г/см}^3$. В воде йод мало растворим. Хорошо растворим в органических растворителях (спирте, тетрахлорметане - CCl_4). Спиртовой раствор йода (5÷10%), называемый йодной настойкой, применяют для обработки ран. Йод входит в состав многих лекарств. Свободный йод является реактивом на крахмал, а крахмал – реактивом на свободный йод. Если на срез картофеля капнуть раствором йода, то появится фиолетовое окрашивание.

Получение.

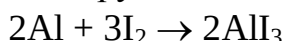
Окисление ионов I^- сильными окислителями:



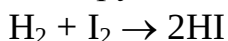
Бром и йод – сильные окислители, что используется при различных методах и анализах веществ.

Химические свойства:

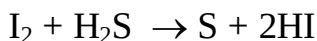
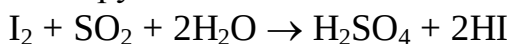
1. Реагирует с металлами:



2. Реагирует с водородом:



3. Реагирует с сильными восстановителями:



4. Реагирует со щелочами:

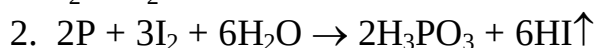
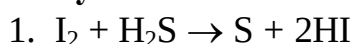


ЙОДОВОДОРОД HI

Физические свойства

Бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде, $t^\circ_{\text{кип.}} = -35^\circ\text{C}$; $t^\circ_{\text{пл.}} = -51^\circ\text{C}$.

Получение



Химические свойства

1. Раствор HI в воде - сильная йодистоводородная кислота:
 $\text{HI} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$
 $2\text{HI} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaI}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Соли йодистоводородной кислоты - йодиды
(др. реакции HI см. св-ва HCl и HBr)
2. HI - очень сильный восстановитель:
 $2\text{HI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{I}_2$
 $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $5\text{HI} + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{HIO}_3 + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$
3. Идентификация анионов I⁻ в растворе:
 $\text{NaI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{NaNO}_3$
 $\text{HI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{HNO}_3$

Образуется темно-желтый осадок йодида серебра, нерастворимый в кислотах.

АСТАТ - радиоактивный галоген, твёрдое вещество. Свойства астата изучены недостаточно и практического применения он пока не имеет. Химические свойства подобны свойствам йода.

10.5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА.

В подгруппу кислорода входят пять элементов: **кислород O**, **сера S**, **селен Se**, **теллур Te** и **полоний Po** (полоний – радиоактивный элемент). Это *p* - элементы VI группы главной подгруппы (табл.19).

Таблица 19

Электронное строение и физические свойства.

Порядковый номер	Элемент	Относительная атомная масса	Валентные электроны	$t_{\text{пл.}}^0$ °C	$t_{\text{кип}}^0$ °C	ρ г/см ³
8	Кислород (O)	16	[He] 2s ² 2p ⁴	-218,4	-182,9	1,2 (-183°C)
16	Сера (S)	32	[Ne] 3s ² 3p ⁴	112,8	444,67	2,07
34	Селен (Se)	79	[Ar] 4s ² 4p ⁴	217	1390	4,8
52	Теллур (Te)	128	[Kr] 5s ² 5p ⁴	450	1750	6,68
84	Полоний (Po)	209	[Xe] 6s ² 6p ⁴	282	962	9,32

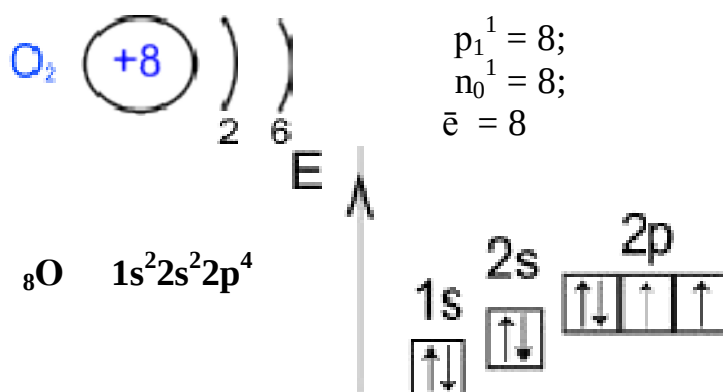
Их групповое название халькогены, что означает «*образующие руды*». У атомов халькогенов одинаковое строение внешнего энергетического уровня - ns^2np^4 . Все халькогены в соединениях с водородом и металлами проявляют степень окисления (-2), а в соединениях с кислородом и другими активными неметаллами – обычно (+4) и (+6).

Для кислорода, как и для фтора, не типична степень окисления, равная номеру группы. Обычно он проявляет степень окисления (-2), в пероксидах (-1) и в соединении со фтором (+2). Это второй по электроотрицательности (3,5) элемент после фтора. У атома кислорода на $2p$ - подуровне два неспаренных электрона. Его электроны не могут разъединяться, поскольку отсутствует d – подуровень на внешнем (втором) уровне, т.е. отсутствуют свободные орбитали. Поэтому валентность кислорода всегда равна двум.

По электроотрицательности кислород и сера – неметаллы, а селен, теллур и полон – амфотерные элементы с преобладанием неметаллических (селен и теллур) и металлических свойств (полоний).

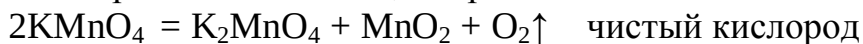
КИСЛОРОД

Самый распространенный элемент на Земле; в воздухе - 21% по объему; в земной коре - 49% по массе; в гидросфере - 89% по массе; в составе живых организмов - до 65% по массе. Впервые в чистом виде кислород получил К.В. Шееле - 1772 г., а в 1774 г. - Д. Пристли (Англия) выделил его из оксида ртути (II). Лавуазье установил, что кислород является составной частью воздуха. Кислород входит в состав воды (88,9%), многих минералов и солей, содержится в белках, жирах и углеводах, из которых состоят живые организмы. Строение атома.



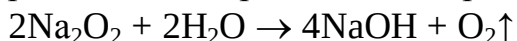
Получение.

1. В лабораторных условиях кислород получают либо электролизом водного раствора гидроксида натрия (электроды никелевые), либо разложением при нагревании бертолетовой соли (хлората калия) или перманганата калия, нитрата калия:



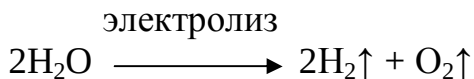
Удобным лабораторным способом получения кислорода является

разложение пероксидов, например:



2. В промышленности кислород получают главным образом из жидкого воздуха: воздух сжижают и подвергают перегонке, разделяя на составляющие его компоненты.

Кислород образуется на аноде при электролизе воды.

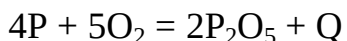
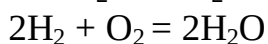
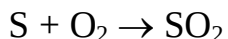
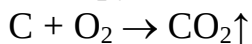


Физические свойства.

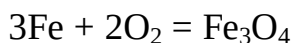
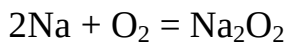
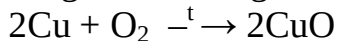
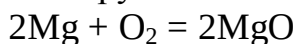
При нормальных условиях кислород – газ без вкуса, запаха и цвета, немного тяжелее воздуха (1 л воздуха весит 1,29 г, а 1 л кислорода весит 1,43 г). В свободном виде кислород известен в трёх аллотропных формах - атомарный кислород O, молекулярный (обычный) O₂ и озон O₃. При комнатной температуре кислород малореакционноспособный газ. При высоких температурах активность кислорода возрастает. При сгорании простых веществ в кислороде образуются оксиды.

Химические свойства. Молекула кислорода состоит из двух атомов O₂. Химическая связь в ней – ковалентная неполярная. Благодаря высокой электроотрицательности кислород является весьма сильным окислителем (кроме со фтором), реагируя практически со всеми элементами, кроме инертных газов, золота и платины. С галогенами кислород не реагирует даже при повышенной температуре.

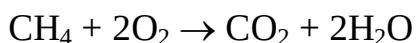
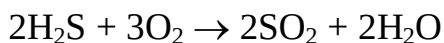
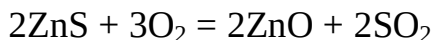
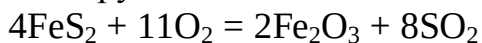
1. Реагирует с неметаллами:



2. Реагирует с металлами:



3. Реагирует со сложными веществами:

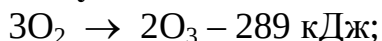


ОЗОН – аллотропная модификация элемента кислорода. Молекула озона состоит из трёх атомов кислорода O₃.

Физические свойства.

Газ с характерным запахом свежей хвои. Бесцветный, растворим в воде; t°кип= -112°C; t°пл= -193°C.

Получение.



1. Во время грозы (в природе), (в лаборатории) в озонаторе
2. Действием серной кислоты на пероксид бария



Химические свойства.

1. Неустойчив: $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$
2. Озон более реакционноспособен, чем кислород, и проявляет более сильные окислительные свойства :
$$2\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KOH} + \text{O}_2\uparrow$$
3. Озон окисляет ртуть и серебро в оксиды, окисляет многие металлы
4. Обесцвечивает красящие вещества, отражает УФ – лучи, уничтожает микроорганизмы.

СЕРА И ЕЁ СОЕДИНЕНИЯ.

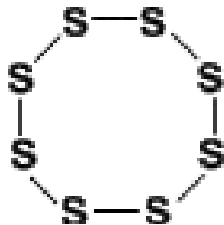
Сера широко распространена в природе. В природе сера встречается в трёх формах:

- 1) самородная сера;
- 2) сульфидная сера: FeS_2 (серный, или железный колчедан или пирит, CuS (медный блеск), ZnS (цинковая обманка, или сульфид цинка), PbS (свинцовый блеск, или сульфид свинца (II)), HgS (киноварь);
- 3) сульфатная сера: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (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).

В обычных условиях это твердое кристаллическое вещество желтого цвета, без запаха и вкуса, в воде практически не растворима, водой не смачивается (плавает на поверхности). Плохо проводит теплоту и электрический ток. Кристаллическая решётка серы - молекулярная. В соединениях сера проявляет степени окисления от (-2) до (+6).

Аллотропия.

1. Ромбическая сера (α -сера) - S_8 , $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 113^{\circ}\text{C}$; $\rho = 2,07 \text{ г/см}^3$. Наиболее устойчивая модификация. При обычных условиях молекула твёрдой серы состоит из 8 атомов, замыкающихся в кольцо. При нагревании кольцо разрывается.



2. Моноклинная сера (β -сера) - тёмно-жёлтые иглы, $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 119^{\circ}\text{C}$; $\rho = 1,96 \text{ г/см}^3$. Устойчива при температуре более 96°C ; при обычных условиях превращается в ромбическую.

3. Пластическая сера - коричневая резиноподобная (аморфная) масса



Неустойчива, при затвердевании превращается в ромбическую.

При температуре 119⁰С сера плавится. Температура кипения серы 445⁰С.

При сильном нагревании серы образуются пары тёмно - бурого цвета. При быстром охлаждении пары серы превращаются в тончайший рыхлый порошок. Растворяется в сероуглероде CS₂. Взаимодействует с металлами, неметаллами, кислотами, щелочами.

Строение атома. Размещение электронов по уровням и подуровням

	${}_{16}\text{S} \quad 1s^2 2p^2 2p^6 3s^2 3p^4$	
Размещение электронов по орбиталям (последний слой)	Степень окисления	Валентность
	+2, -2	II
	<u>±</u> 4	IV
	+6	VI

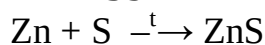
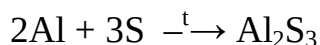
Химические свойства:

Окислительные свойства:

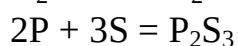
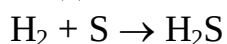
1. Сера реагирует со щелочными металлами без нагревания:

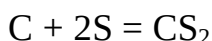


с остальными металлами (кроме Au, Pt) - при повышенной t^0 :



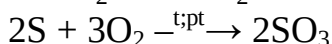
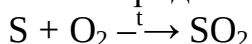
2. Реагируя с некоторыми неметаллами, сера образует бинарные соединения:



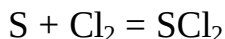


Восстановительные свойства сера проявляет в реакциях с сильными окислителями:

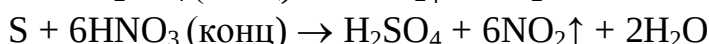
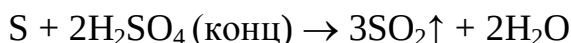
3. С кислородом:



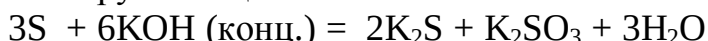
4. С галогенами (кроме йода):



5. С кислотами - окислителями:

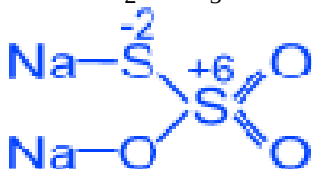
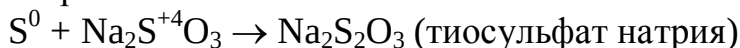


6. Реагирует со щелочами:



7. $\text{S} + 2\text{HClO} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$

8. Сера растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия



Применение

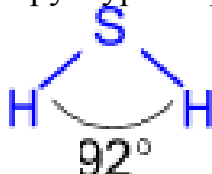
Вулканизация каучука, получение эбонита, производство спичек, пороха, в борьбе с вредителями сельского хозяйства, для медицинских целей (серные мази для лечения кожных заболеваний), для получения серной кислоты и т.

Соединения серы.

СЕРОВОДОРОД

Молекулярная формула H_2S

Структурная формула



Молярная масса 34 г/моль

Это – бесцветный газ с резким запахом, тяжелее воздуха, $\rho = 1,54$ г/л при н.у., очень ядовит. $M(\text{H}_2\text{S}) = 34$ г/моль, хорошо растворим в воде (2,5 объема в 1 объеме воды при 20°C). Сероводород содержится в вулканических газах.

Получение:

В промышленности сероводород получают как побочный продукт при очистке нефти, природного и коксового газов.

1. Сероводород может быть получен непосредственным соединением серы с водородом при нагревании. При медленном пропускании водорода в пробирку, в которой кипит жидкая сера (рис. 24), у отверстия газоотводной

трубки ощущается запах тухлых яиц. Это запах сероводорода. Уравнение реакции: $S + H_2 = H_2S$

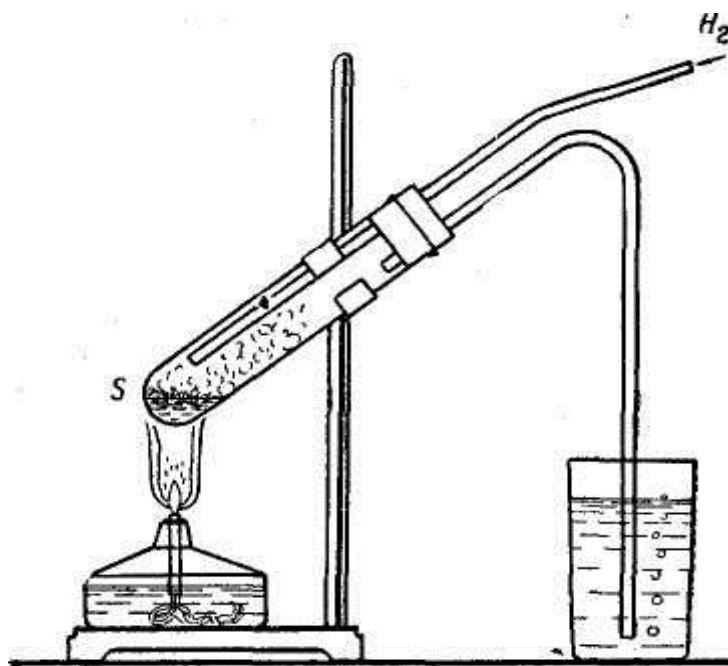
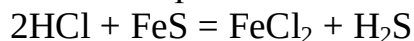


Рис.24. Синтез сероводорода и растворение его в воде

2. В лаборатории его получают взаимодействием соляной или разбавленной серной кислот с сульфидами железа или цинка:



Сероводород ядовит. При вдыхании воздуха с примесью небольших количеств сероводорода ощущается головокружение, головная боль, тошнота.

Химические свойства:

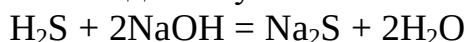
1. Раствор H_2S в воде – слабая двухосновная кислота:



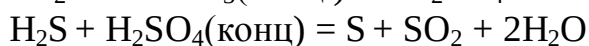
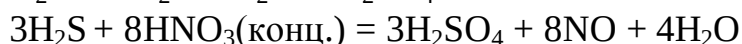
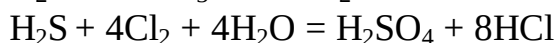
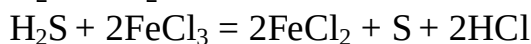
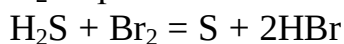
Сероводородная кислота образует два ряда солей - средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды). Наибольшее применение получили: железный колчедан, или пирит FeS_2 , цинковая обманка ZnS .

Сульфиды металлов и неметаллов обладают характерной окраской: чёрные – PbS , NiS , FeS , CuS , жёлтые – CdS , As_2O_3 , As_2S_5 , розовые - MnS , белые – ZnS , BaS , Al_2S_3 .

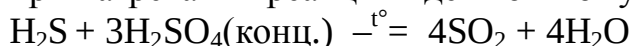
2. Взаимодействует с основаниями:



3. H_2S проявляет очень сильные восстановительные свойства:

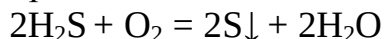


при нагревании реакция идет по-иному:



4. Сероводород окисляется:

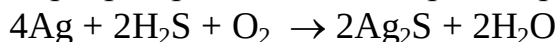
при недостатке O_2



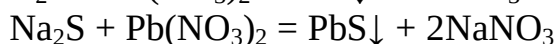
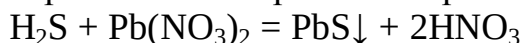
при нагревании до 300°C H_2S на воздухе воспламеняется



5. Серебро при контакте с сероводородом чернеет:



6. Для качественного обнаружения сероводорода обычно используется «свинцовая бумага», пропитанная раствором нитрата свинца (II) и высушенная фильтровальная бумага. В присутствии сероводорода или сульфидов в растворе бумага чернеет из-за образования раствора сульфида свинца PbS :



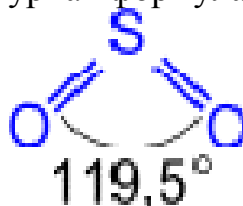
ОКСИДЫ СЕРЫ

Сера образует два оксида: сернистый газ и серный ангидрид.

ОКСИД СЕРЫ (IV) - ангидрид сернистой кислоты; сернистый газ

Молекулярная формула SO_2

Структурная формула



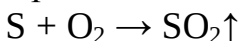
Молярная масса 64 г/моль

Физические свойства

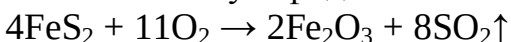
Бесцветный газ с резким запахом; хорошо растворим в воде (в 1 объёме H_2O растворяется 40 объёмов SO_2 при н.у.); $t^\circ_{\text{пл.}} = -75,5^\circ\text{C}$; $t^\circ_{\text{кип.}} = -10^\circ\text{C}$. Обесцвечивает многие красители, убивает микроорганизмы.

Получение:

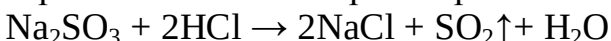
1. При сжигании серы в кислороде:



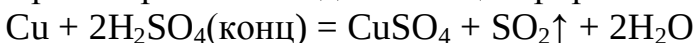
2. Окислением сульфидов:



3. В лаборатории можно получить реакцией обмена между солями сернистой кислоты и растворами минеральных кислот:



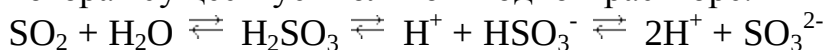
4. При нагревании меди с концентрированной серной кислотой:



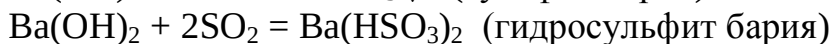
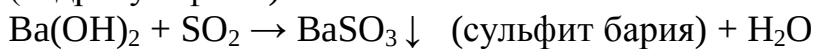
Химические свойства:

1. Сернистый ангидрид - кислотный оксид. При растворении в воде

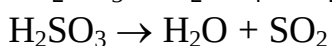
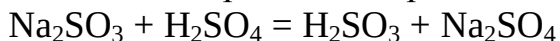
образуется слабая и неустойчивая сернистая кислота H_2SO_3 , которая существует только в водном растворе.



H_2SO_3 образует два ряда солей - средние (сульфиты) и кислые (гидросульфиты).



При действии соляной или серной кислоты на соли сернистой кислоты происходит реакция обмена и получается сернистая кислота, которая тот час разлагается на воду и сернистый газ:



Этой реакцией обычно пользуются в лаборатории для получения и распознавания сернистого ангидрида (рис. 25)

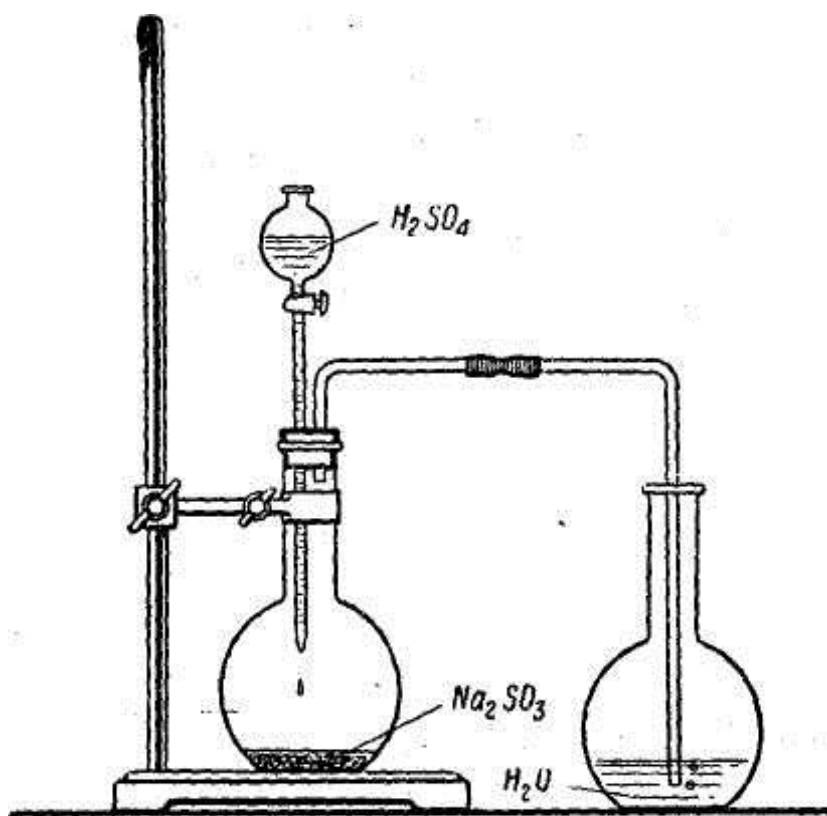
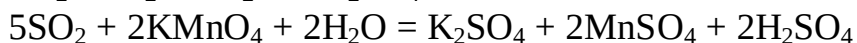
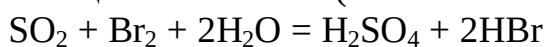
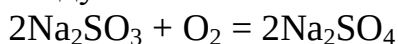


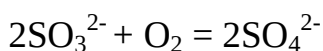
Рис.25 Получение сернистого ангидрида и раствора сернистой кислоты в лаборатории

2. Реакции окисления ($\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$)

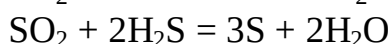
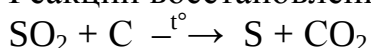


Водные растворы сульфитов щелочных металлов окисляются на воздухе:





3. Реакции восстановления ($\text{S}^{+4} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}^0$)



4. В присутствии катализаторов сернистый газ может присоединять кислород, окисляясь в серный ангидрид: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$

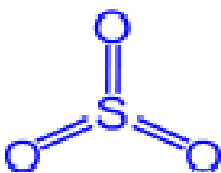
Применение.

Сернистый газ применяют в производстве серной кислоты, оксида серы (VI), сульфитов, гидросульфитов, для отбеливания шерсти, шёлка, консервирования фруктов и овощей.

ОКСИД СЕРЫ (VI) - ангидрид серной кислоты

Молекулярная формула SO_3

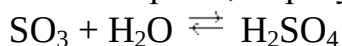
Структурная формула:



Молярная масса 80 г/моль

Физические свойства

Молекула SO_3 неполярна. В обычных условиях это летучая бесцветная жидкость ($t^\circ_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$) с удушающим запахом, $t^\circ_{\text{пл.}} = 16,8^\circ\text{C}$; на воздухе сильно "дымит", так как его пары соединяются с содержащимися в воздухе водяными парами, образуя мельчайшие капельки серной кислоты:

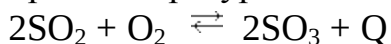


Поэтому хранят в запаянных сосудах.

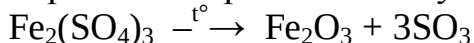
Активно поглощаясь водой, SO_3 хорошо растворяется в 100%-ной H_2SO_4 с образованием **олеума** (раствор SO_3 в безводной серной кислоте).

Получение:

1. Окислением оксида серы (IV) кислородом воздуха при нагревании в присутствии катализаторов: платины или оксида ванадия V_2O_5 при температуре около 500°C . Реакция обратимая:



2. Термическое разложение сульфатов

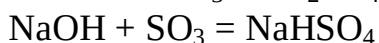
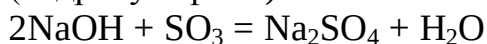


Химические свойства:

1. Серный ангидрид - кислотный оксид. При растворении в воде дает сильную двухосновную серную кислоту:

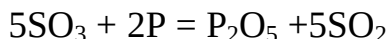
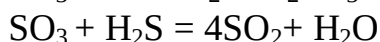
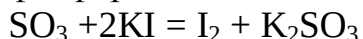


H_2SO_4 образует два ряда солей - средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты):



2. $\text{MgO} + \text{SO}_3 = \text{MgSO}_4$

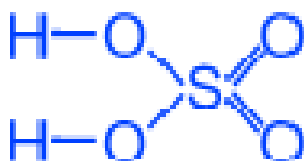
3. SO_3 – очень сильный окислитель, так максимальная степень окисления (+6). Энергично взаимодействует с такими восстановителями, как, например, иодид калия, сероводород или фосфор:



СЕРНАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула H_2SO_4

Структурная формула:



Молярная масса 98 г/моль

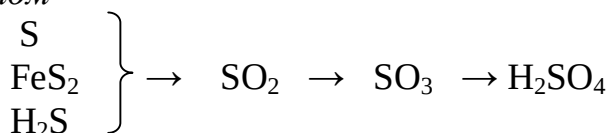
Производство серной кислоты. Для получения пользуются контактным методом. Этот метод позволяет получить чистую H_2SO_4 . Процесс включает три стадии.

1 стадия – получение SO_2 обжигом серного колчедана (пирита)



2 стадия – окисление SO_2 до SO_3 с использованием катализатора платины.

3 стадия – получение H_2SO_4 . А вот здесь, в отличие от известной реакции, процесс растворения оксида серы (VI) проводят не в воде, а в концентрированной серной кислоте, при этом получается раствор, называемый *олеумом*

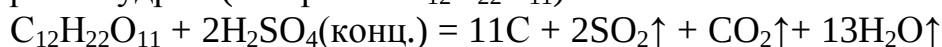


Физические свойства.

Химически чистая безводная серная кислота представляет собой бесцветную вязкую тяжелую маслянистую жидкость ("купоросное масло"); $\rho = 1,84$ г/мл при температуре 20°C .

При обычной температуре – нелетуча и не имеет запаха, хорошо растворяется в воде – с сильным нагревом; $t_{\text{пл.}}^0 = 10,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}^0 = 358^\circ\text{C}$, обладает сильными гигроскопическими свойствами, водоотнимающими свойствами (обугливание бумаги, дерева, сахара).

Уравнение реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с сахарной пудрой (сахарозой $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$):

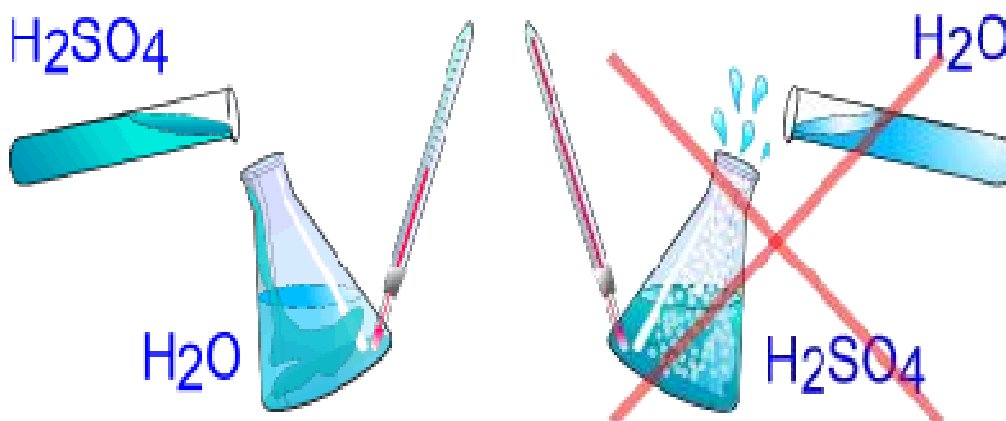


Концентрированную серную кислоту перевозят по железной дороге в стальных цистернах. При разбавлении водой происходит сильное разогревание.



Помните!

Кислоту вливать малыми порциями в воду, а не наоборот, во избежание разбрызгивания!



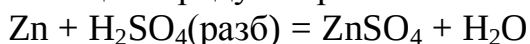
Химические свойства:

Серная кислота – кислота сильная, двухосновная, образует два ряда солей – средние – сульфаты и кислые – гидросульфаты.

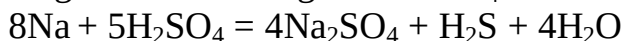
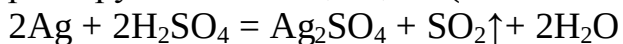
Химические свойства серной кислоты в значительной степени зависят от её концентрации.

1. Взаимодействие с металлами:

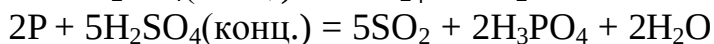
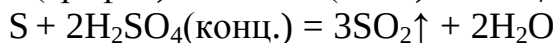
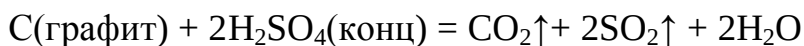
а) *разбавленная* серная кислота растворяет только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода:



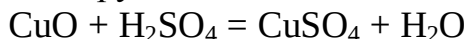
б) *концентрированная* серная кислота H_2SO_4 – сильный окислитель. Со многими металлами при обычной температуре не реагирует. Однако при нагревании взаимодействует почти со всеми металлами (кроме платины Pt и золота Au и некоторых других), обычно восстанавливается до SO_2 , S или H_2S . Водород при этом не выделяется, а образуется вода. Без нагревания не реагируют также Fe, Al, Cr (они пассивируются):



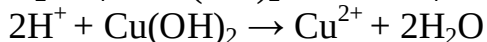
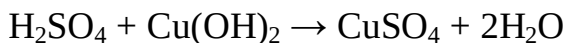
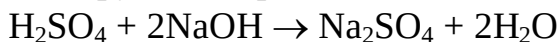
2. Концентрированная серная кислота H_2SO_4 реагирует при нагревании с некоторыми неметаллами за счёт своих сильных окислительных свойств, превращаясь в соединения серы более низкой степени окисления, (например, SO_2):



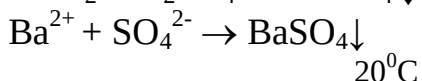
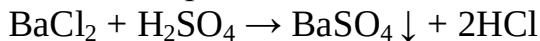
3. Реагирует с основными оксидами:



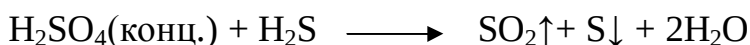
4. Реагирует с гидроксидами:



5. Обменные реакции с солями:



20°C



Большинство солей серной кислоты растворимо в воде. К нерастворимым солям относится сульфат бария BaSO_4 . Образование белого осадка сульфата бария, нерастворимого в кислотах, является **качественной реакцией** для обнаружения иона SO_4^{2-} .

Применение.

Серную кислоту широко используют в производстве удобрений, минеральных кислот, солей, синтетических моющих средств, применяется в производстве медного, железного купороса, для получения многих красителей, целлюлозы, суперфосфата, капролактама, сульфата аммония.

10.6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ.

Её составляют пять *p* – элементов – азот **N**, фосфор **P**, мышьяк **As**, сурьма **Sb**, висмут **Bi** (табл.20). Групповое название – пниктогены.

Первые два элемента – азот **N** и фосфор **P** – типичные неметаллы, мышьяк **As** и сурьма **Sb** проявляют неметаллические и металлические свойства, а висмут – типичный металл. **P**, **As** и **Bi** существуют в твердом состоянии в нескольких модификациях. На внешнем энергетическом уровне их атомы по пять электронов, электронная конфигурация валентного уровня их атомов – ns^2np^3 , следовательно, до завершения восьмиэлектронного слоя им недостаёт трёх электронов. **P**, **As** и **Bi** существуют в твердом состоянии в нескольких модификациях. Элементы этой группы образуют соединения в степенях окисления (+3) и (+5), азот и фосфор имеют и (-3).

В ряду $-\text{N} - \text{P} - \text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ - увеличиваются размеры атомов, ослабляется притяжение валентных электронов к ядру, ослабевают неметаллические свойства, возрастают металлические свойства, ЭО уменьшается. В соединениях с водородом эти элементы трёхвалентны, однако электроотрицательность элементов подгруппы уменьшается с увеличением

порядкового номера. В кислородных соединениях, в соединениях с галогенами (кроме йода) и серой они проявляют валентность три и пять.

Таблица 20

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Элемент	Относит. атомная масса	Валентные электроны	t ⁰ пл. °C	t ⁰ кип. °C	Радиус атома, нм
7	Азот (N)	14,01	[He] 2s ² 2p ³	-210	-196	0,075
15	Фосфор (P)	30,97	[Ne] 3s ² 3p ³	44,1	280	0,110
33	Мышьяк (As)	74,92	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	613		0,121
51	Сурьма (Sb)	121,75	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	630,7	1750	0,141
83	Висмут (Bi)	208,98	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	271,3	1560	0,152

АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

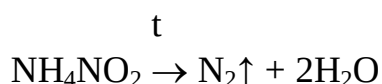
Молекулярная формула азота N₂

Структурная формула N ≡ N

Молярная масса 28 г/моль

Получение.

1. В лаборатории азот получают термическим разложением нитрита аммония:



2. В промышленности азот, как и кислород, получают фракционной перегонкой жидкого воздуха: воздух охлаждают до очень низкой температуры, при которой он жжижается и подвергают перегонке, разделяя на составные части. Полученный таким образом азот содержит примеси благородных газов (в основном, аргона).

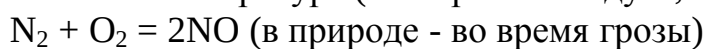
Физические свойства. В свободном состоянии азот - газ без цвета, запаха и вкуса, несколько легче воздуха; плохо растворим в воде (в 100 объёмах H₂O растворяется 1,54 объёма азота при t⁰=20⁰C и давлении 1 атм). Является главной составной частью воздуха (78,09% - по объёму и 75,51% - по массе), в земной коре 0,04%. Азот входит в состав всех живых организмов. Так как молекула азота неполярна, то он имеет очень низкие температуры плавления и кипения. Азот не поддерживает горения и, наоборот, сам является продуктом горения многих органических соединений и аммиака. По электроотрицательности уступает только фтору и кислороду.

Химические свойства

В молекуле азота имеется прочная тройная связь, которая состоит из одной σ - и двух π - связей, очень устойчивая, поэтому обладает низкой реакционной способностью. В свободном виде азот химически пассивен. В воде очень мало растворим. При комнатной температуре реагирует только с литием (во влажной атмосфере), образуя нитрид лития, нитриды других элементов синтезируют при сильном нагревании, или в присутствии катализатора. В соединениях проявляет степени окисления от (-3) до (+5). С кислородом образует пять оксидов: N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 являются кислотными, N_2O , NO - несолеобразующими. Кислотным оксидам соответствуют кислоты: HNO_3 - азотная, соли её нитраты и HNO_2 - азотистая, соли её нитриты. Сильнее та, в которой азот проявляет максимальную степень окисления, т.е. азотная.

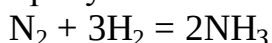
Как восстановитель $N_2^0 \rightarrow 2N^{+2}$

Высокая температура (электрическая дуга, $3000^\circ C$)

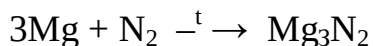


Как окислитель $N_2^0 \rightarrow 2N^{-3}$

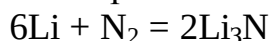
1. С водородом - при повышенном давлении, температуре ($500^\circ C$), в присутствии катализатора образует аммиак:



2. С активными металлами при нагревании образует нитриды:



Только литий – единственное простое вещество, с которым азот соединяется при обычных условиях:



Многие нитриды гидролизуются:

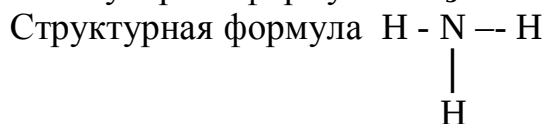


Применение.

Азот применяют для получения аммиака, при сварке металлов, в вакуумных установках. В медицине чистый азот применяют в качестве инертной среды для лечения туберкулёза, а жидкий азот – при лечении заболеваний позвоночника, суставов.

АММИАК

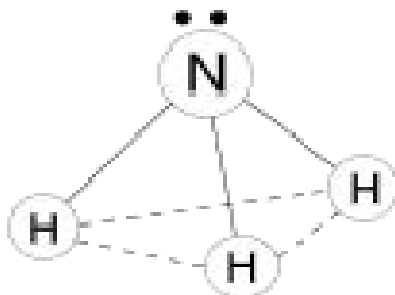
Молекулярная формула NH_3



Молярная масса 17 г/моль

Строение молекулы.

Молекула полярная, имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. $\angle HNH = 107,3^\circ$. Атом азота находится в sp^3 - гибридном состоянии; из четырех гибридных орбиталей азота три участвуют в образовании одинарных связей N–H, а четвертая связь занята неподеленной электронной парой.



Получение:

1. Промышленный способ

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$$

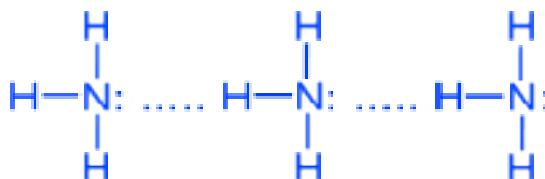
($p=1000$ атм; $t^0=500^0\text{C}$; кат. $\rightarrow$ Fe + алюмосиликаты; принцип циркуляции).
2. Лабораторный способ. Нагревание солей аммония со щелочами

$$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-t} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \xrightarrow{-t} \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Физические свойства

Аммиак - бесцветный газ с резким характерным запахом, удушлив, ядовит, почти вдвое легче воздуха. Плотность по воздуху $\rho = 0,5862$ г/мл, $t^0_{\text{кип.}} = -33,4^0\text{C}$; $t^0_{\text{пл.}} = -78^0\text{C}$. При охлаждении или под давлением аммиак легко сгущается в бесцветную жидкость. Молекулы аммиака связаны слабыми водородными связями



Благодаря водородным связям, аммиак имеет сравнительно высокие $t^0_{\text{кип.}}$ и $t^0_{\text{пл.}}$, а также высокую теплоту испарения, он легко сжимается. Хорошо растворим в воде – около 1200 объёмов (при 0^0C) или 700 объёмов (при 20^0C) в объёме воды.

Химические свойства:

1. 3÷10%-ный раствор аммиака в воде называется нашатырным спиртом, имеет щелочную реакцию (лакмус – синий; фенолфталеин - малиновый) из-за образования гидроксида аммония.

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
2. Аммиак реагирует с кислотами с образованием солей аммония.

$$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

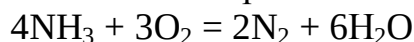
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{HCO}_3$$

Аммиак - восстановитель (окисляется до N_2^{+1}O или N^{+2}O)
3. Разложение при нагревании

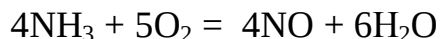
$$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$$

4. Горение в кислороде

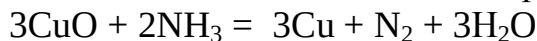
а) без катализатора



б) каталитическое окисление (катализатор - платина Pt)



5. Восстановление оксидов некоторых металлов



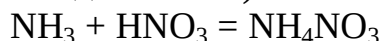
Аммиак – один из важнейших продуктов современной химической промышленности. Он является основным исходным веществом для производства солей аммония, азотной кислоты, красителей, многих лекарственных веществ.

СОЛИ АММОНИЯ

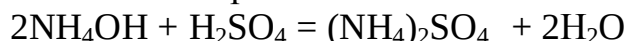
Соли аммония – сложные вещества, в состав которых входят катионы аммония NH_4^+ , связанные с кислотным остатком. Это кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

Получение.

Получают их при взаимодействии аммиака или его водных растворов (гидроксид аммония) с кислотами.



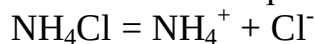
нитрат аммония



сульфат аммония

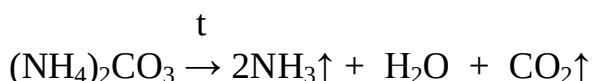
Химические свойства:

1. Сильные электролиты диссоциируют в водных растворах

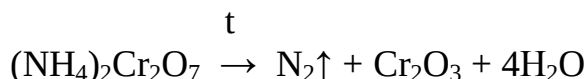
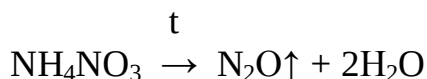


2. Разложение при нагревании.

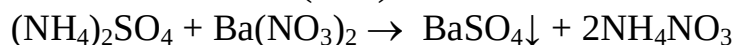
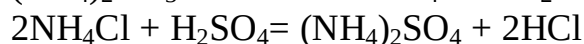
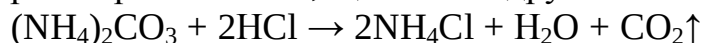
а) если кислота летучая



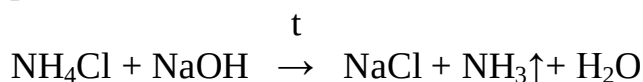
б) если анион проявляет окислительные свойства



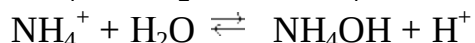
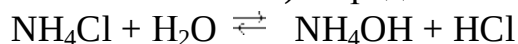
3. Проявляют общие свойства солей, т.е. взаимодействуют с растворами кислот, щелочей и других солей (реакция обмена):



При нагревании со щелочами выделяют аммиак (качественная реакция на ион аммония NH_4^+)



4. Соли аммония хорошо растворимы в воде. В водных растворах они подвергаются гидролизу (как соль слабого основания и сильной кислоты) – среда кислая:



ОКСИДЫ АЗОТА:

ОКСИД АЗОТА (I) - "веселящий газ", несолеобразующий оксид.

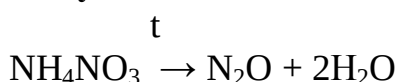
Молекулярная формула N_2O

Молярная масса 60 г/моль

Физические свойства

Бесцветный газ, с приятным сладковатым запахом, растворим в воде, $t^{\circ}_{\text{пл.}} = -91^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}_{\text{кип.}} = -88,5^{\circ}\text{C}$, анестезирующее средство.

Получение:



Химические свойства:

1. Разлагается при 700°C с выделением кислорода:
 $2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$
поэтому он поддерживает горение и является окислителем
2. С водородом:
 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

ОКСИД АЗОТА (II) - NO – монооксид азота, несолеобразующий – газ, бесцветный, плохо растворим в воде, $t^{\circ}_{\text{пл.}} = -164^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}_{\text{кип.}} = -52^{\circ}\text{C}$

Получение

Каталитическое окисление аммиака (промышленный способ)

- 1) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 2) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ (в природе, во время грозы)

Химические свойства

1. Легко окисляется кислородом и галогенами
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ (хлорид нитрозила)
2. Окислитель
 $2\text{N}^{+2}\text{O} + 2\text{S}^{+4}\text{O}_2 = 2\text{S}^{+6}\text{O}_3 + \text{N}_2^0$

ОКСИД АЗОТА (III) - ангидрид азотистой кислоты

Молекулярная формула - N_2O_3

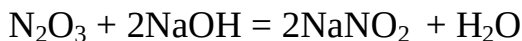
Молярная масса 76 г/моль

Физические свойства

Темно-синяя жидкость (при низких температурах), $t^{\circ}_{\text{пл.}} = -102^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 3,5^{\circ}\text{C}$. Выше температуры кипения разлагается на NO и NO₂. Оксид N₂O₃ соответствует азотистой кислоте HNO₂, которая существует только в разбавленных водных растворах.

Получение:**Химические свойства:**

Все свойства кислотных оксидов.



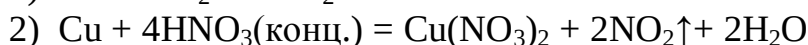
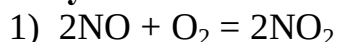
нитрит натрия

ОКСИД АЗОТА (IV)

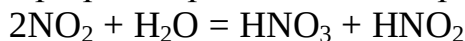
Молекулярная формула NO_2

Молярная масса 46 г/моль

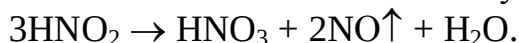
Физические свойства. Бурый газ с резким запахом, удушливый, ядовит,
 $t^{\circ}_{\text{пл.}} = -11,2^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 21^{\circ}\text{C}$.

Получение:**Химические свойства:**

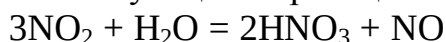
1. При растворении в воде образует азотную и азотистую кислоты:



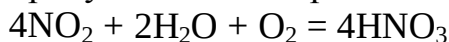
Азотистая кислота является неустойчивой и распадается:



Поэтому в целом реакцию NO_2 с водой можно записать так:



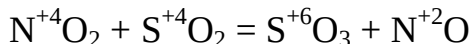
Чтобы оксид азота (II) не выделялся, реакцию проводят в присутствии кислорода воздуха:



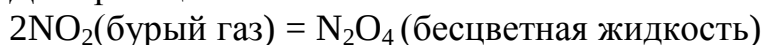
2. Со щелочами



3. Окислитель



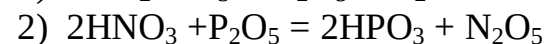
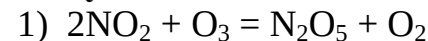
4. Димеризация



ОКСИД АЗОТА N_2O_5 - азотный ангидрид

Физические свойства

Кристаллическое вещество, летучее, неустойчивое.

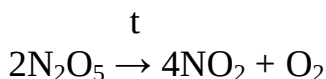
Получение:**Химические свойства:**

- 1) Кислотный оксид



- 2) Сильный окислитель

- 2) Легко разлагается (при нагревании - со взрывом):



АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула **HNO₂**

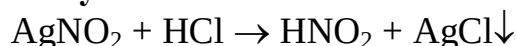
Структурная формула: H–O–N=O

Молярная масса 47 г/моль

Физические свойства

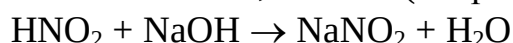
Существует только в разбавленных водных растворах.

Получение

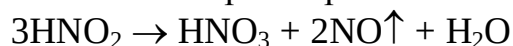


Химические свойства

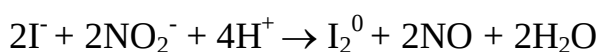
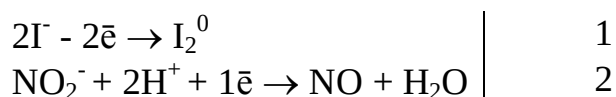
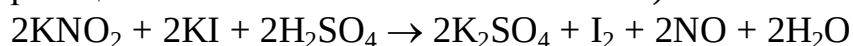
1. Слабая кислота; ее соли (нитриты) – устойчивы:



2. Разлагается при нагревании:



3. Слабый окислитель (окислительные свойства проявляет только в реакциях с сильными восстановителями)



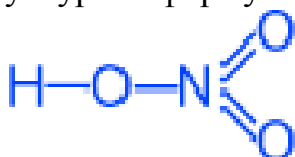
4. Сильный восстановитель:



АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула **HNO₃**

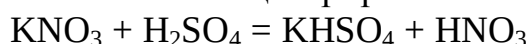
Структурная формула:



Молярная масса 63 г/моль

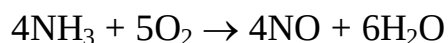
Получение:

В лабораторных условиях азотную кислоту получают действием на соли азотной кислоты концентрированной серной кислотой:

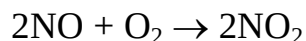


В промышленности получают каталитическим окислением аммиака. Весь процесс получения азотной кислоты разбивается в три стадии:

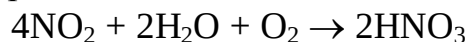
1-ая стадия. Контактное окисление аммиака до оксида азота (II):



2-ая стадия. Окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) кислородом воздуха:



3-я стадия. Абсорбция (поглощение) оксида азота (IV) водой при избытке кислорода:

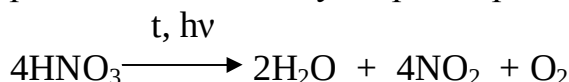


Физические свойства.

Чистая азотная кислота HNO_3 бесцветная жидкость с резким запахом, с плотностью $1,51 \text{ г/см}^3$, при $t = -42^\circ\text{C}$ застывающая в прозрачную кристаллическую массу. С водой смешивается в любых соотношениях. На воздухе она, подобно концентрированной соляной кислоте, «дымит», так как пары её образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана. Концентрированная («дымящая») кислота при хранении на свету окрашивается в бурый цвет из-за разложения до NO_2 , а также кислород и воду. Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот. Растворяясь в воде, диссоциирует на ионы H^+ и NO_3^-

Специфические свойства азотной кислоты:

1. Сильный окислитель
2. Азотная кислота не отличается прочностью, постепенно разлагается на свету и при нагревании:



3. Окрашивает белки в оранжево-желтый цвет (ксантопротеиновая реакция). При попадании на кожу рук желтеет

4. **При взаимодействии с металлами водород никогда не выделяется**

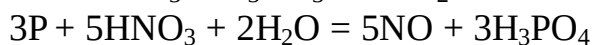
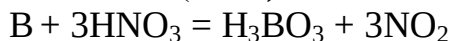
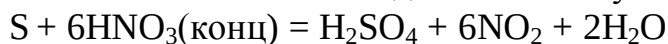
металл + HNO_3 = соль азотной кислоты + вода + газ

HNO_3				
/			\	
концентрированная			разбавленная	
↓	↓	↓	↓	↓
Fe, Al, Cr, Au, Pt и Ta пассивируют (без нагревания)	с тяжелыми металлами - NO_2	со щелочными и щелочно-земельными металлами - N_2O	с тяжелыми металлами NO	со щелочными и щелочно-земельными металлами, а также Zn и Fe - NH_3 (NH_4NO_3)

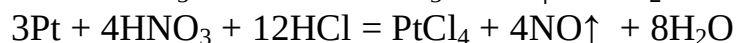
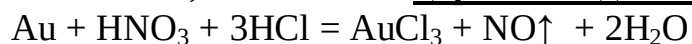
5. С неметаллами:

Азотная кислота превращается в NO (или в NO₂);

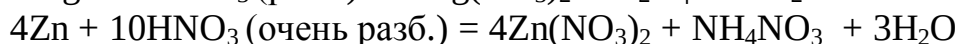
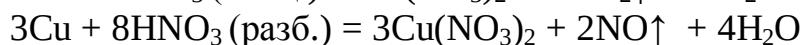
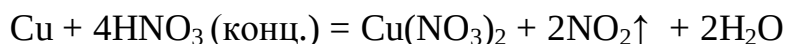
Неметаллы окисляются до соответствующих кислот:



Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3 объема концентрированной соляной кислоты, называется **«царской водкой»**



Для иллюстрации приведены схемы реакций окисления некоторых металлов азотной кислотой

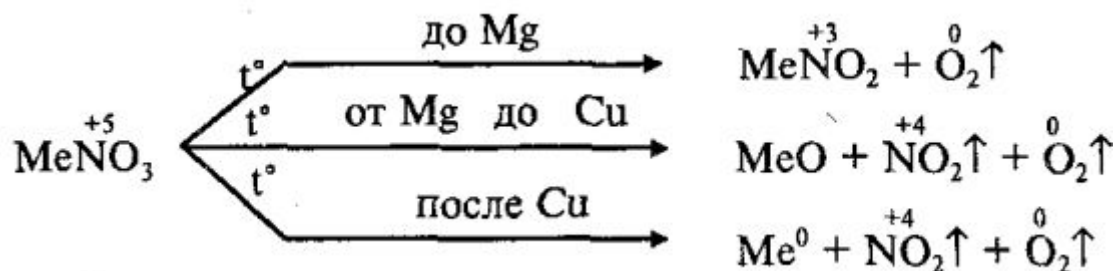


Азотная кислота используется в производстве красителей, различных взрывчатых веществ, пластмасс, искусственных волокон.

Соли азотной кислоты.

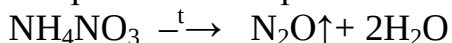
Как одноосновная, азотная кислота образует один ряд солей - средние соли – нитраты. Все они азотной кислоты хорошо растворимы в воде.

Все **нитраты** термически неустойчивы и **при нагревании разлагаются**, причём продукты разложения зависят от положения солеобразующего металла в электрохимическом ряду напряжений:



1. Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений левее **Mg**, разлагаются на **нитрит и кислород**:
 $2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$
2. Нитраты менее активных металлов (**от Mg до Cu**) разлагаются на **оксид металла, оксид азота (IV) и кислород**:
 $2Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$
 $2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$
3. Нитраты наименее активных металлов (**правее Cu**) разлагаются на **металл, оксид азота (IV) и кислород**:
 $Hg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} Hg + 2NO_2 + O_2\uparrow$
 $2AgNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Ag + 2NO_2 + O_2\uparrow$

4. Нитрат аммония разлагается до N_2O



Нитраты щелочных металлов, аммония и кальция называются селитрами: KNO_3 – калийная селитра, $NaNO_3$ – натриевая селитра, NH_4NO_3 – аммиачная селитра, $Ca(NO_3)_2$ – кальциевая селитра. Их применяют как удобрения. Нитрат серебра (или ляпис) применяют в медицине для прижигания ран, язв и т.д.

ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ. Фосфор открыт алхимиком Х. Брандом в 1669 году. В свободном состоянии в природе не встречается. Относится к весьма распространенным элементам – на его долю приходится около 0,04% от общего числа атомов земной коры. Фосфор имеет исключительное значение для жизни, так как входит в состав некоторых белковых веществ (в частности, нервной и мозговой тканей), а также костей и зубов. В отличие от азота это активный неметалл. В земной коре 0,1%. В виде простого вещества существует в нескольких модификациях (белый, красный, чёрный).

Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Важнейшие аллотропные модификации:

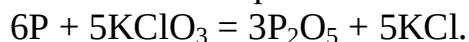
Белый фосфор – воскообразное, белое или светло– жёлтое вещество, плохо растворим в воде, но хорошо растворим в сероуглероде (CS_2) или этиловом спирте. Светится в темноте, очень ядовит. Получается при конденсации паров. Состоит из тетраэдрических молекул P_4 . $t^0_{пл.} = 44^0C$, $t^0_{кип.} = 280^0C$, летуч. При нагревании без доступа воздуха легко плавится, обращаясь в бесцветную жидкость. Очень реакционноспособен, медленно окисляется на воздухе даже при обыкновенной температуре (при этом самовоспламеняется). Поэтому его хранят под водой. При окислении белый фосфор светится. При длительном слабом нагревании белый фосфор переходит в красный.

Кристаллическая решётка - молекулярная.

Красный фосфор – представляет собой порошок различного цвета от красного до фиолетового и тёмно – коричневого, без запаха, неядовит, нерастворим в воде и сероуглероде. При нагревании без доступа воздуха он улетучивается. При охлаждении его паров получается белый фосфор.

Кристаллическая решётка – атомная, при обычных условиях аморфный. Устойчив. В темноте не светится. Физические свойства зависят от способа получения.

При помощи красного фосфора удалось разрешить задачу добывания огня. Применение современных спичек основано на чрезвычайной чувствительности к трению смеси бертолетовой соли с красным фосфором.



Бертолетова соль в смеси с горючим веществом, серой, содержится в головке спички, а красный фосфор вместе с тонко измельчённым стеклом и клеем – на боковой поверхности спичечной коробки. От трения головки спички о боковую поверхность коробки фосфор воспламеняется. От него загорается сера, дерево.

Чёрный фосфор - полимерное вещество с металлическим блеском, по внешнему виду похож на графит, без запаха, жирный на ощупь, нерастворим в воде и в органических растворителях. *Атомная кристаллическая решётка*, полупроводник. $t^0_{\text{кип.}} = 453^{\circ}\text{C}$ (возгонка), $t^0_{\text{пл.}} = 1000^{\circ}\text{C}$ (при $\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$, $p = 10^9 \text{ Па}$), устойчив. *Кристаллическая решётка – атомная*. Образуется из белого или красного фосфора при нагревании под высоким давлением.

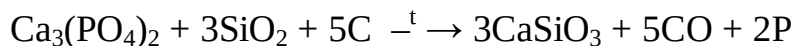
Наибольшей реакционной способностью обладает белый фосфор. Легко взаимодействует с простыми веществами. В отличие от белого фосфора красный и чёрный фосфор не растворяются в сероуглероде, неядовиты и неогнеопасны.

Фосфор - жизненно важный элемент для всех живых организмов. Тело человека в среднем возрасте содержит около 1600 г фосфора, в том числе около 1400 г в костях, 130 г в тканях мышц, 12 г в мозге, 10 г в печени, 6 г в лёгких, 44 г в крови. Без фосфора невозможно образование хлорофилла и усвоение растениями углекислого газа.

Получение.

Красный и чёрный фосфор получают из белого.

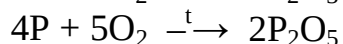
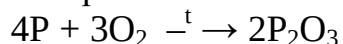
Белый фосфор получают из ортофосфата кальция накаливанием его с песком и коксом в электрических печах. Процесс протекает по суммарному уравнению:



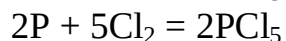
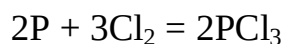
Химические свойства:

1. Реакции с кислородом:

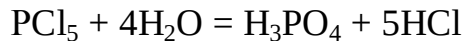
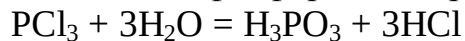
Фосфор сгорает при недостатке кислорода с образованием оксида P_2O_3 , при избытке кислорода – с образованием оксида P_2O_5 , которые являются кислотными оксидами.



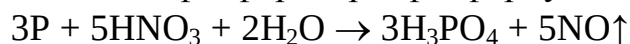
2. С галогенами и серой:



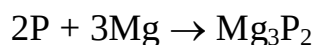
галогениды фосфора легко разлагаются водой, например:



3. Сильные окислители, например, азотная и серная кислоты окисляют фосфор в ортофосфорную кислоту:



4. С металлами образует **фосфиды, в которых фосфор проявляет степень окисления (-3):**

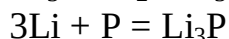
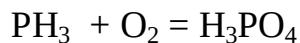


Фосфиды легко гидролизуются

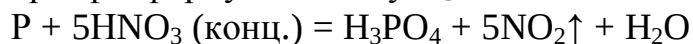


Фосфин - газ, с неприятным запахом тухлой рыбы, бесцветный,

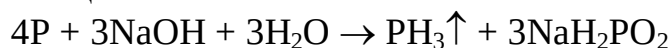
малорастворим в воде, нестойк, ядовит; $t^{\circ}\text{пл.} = -87,5^{\circ}\text{C}$,
 $t^{\circ}\text{кип.} = -134^{\circ}\text{C}$. Легко воспламеняется на воздухе и является очень
сильным восстановителем.



5. Концентрированной азотной кислотой фосфор переводится в ортофосфорную кислоту H_3PO_4 :



6. Со щелочью:

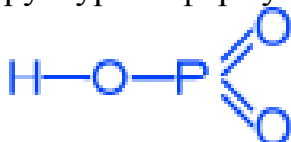


СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА.

МЕТАФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула HPO_3

Структурная формула



Молярная масса 80 г/моль

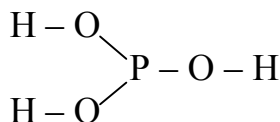
Соли метафосфорной кислоты - метафосфаты (KPO_3 – метафосфат калия)

Химические свойства. Характерны все свойства кислот.

ФОСФОРИСТАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула H_3PO_3

Структурная формула

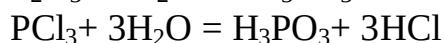
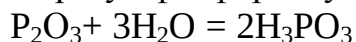


Молярная масса 82 г/моль

Это бесцветное кристаллическое вещество; $t^{\circ}\text{пл.} = 74^{\circ}\text{C}$, хорошо растворимое в воде.

Получение:

При действии холодной воды оксид фосфора (III) медленно взаимодействует с ней, образуя фосфористую кислоту

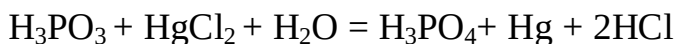


Химические свойства:

1. Фосфористая кислота обладает сильно выраженными восстановительными свойствами.
2. Водный раствор H_3PO_3 - двухосновная кислота средней силы, её соли называются фосфитами:
$$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$
3. При нагревании происходит превращение в ортофосфорную кислоту и фосфин:



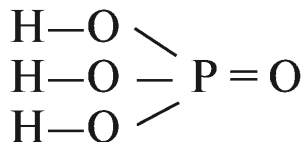
4. Восстановительные свойства:



ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула **H_3PO_4**

Структурная формула:



Молярная масса 98 г/моль

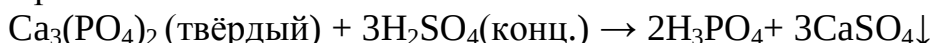
При комнатной температуре - белое твердое вещество, гигроскопичное, хорошо растворимое в воде (548 л на 100 л воды); Образует бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при $t^\circ\text{C}=42,35^\circ\text{C}$, $\rho=1,88 \text{ г/см}^3$. Ортофосфорная кислота - не является окислителем, кислота трехосновная, средней силы, образует три ряда солей: средние и кислые - с одним или двумя атомами водорода в кислотном остатке. Средние соли называются – ортофосфатами или просто **фосфатами** (Na_3PO_4 – ортофосфат натрия), кислые соли - **дигидрофосфатами** (NaH_2PO_4) и **гидрофосфатами** (Na_2HPO_4). Дигидрофосфаты растворимы в воде; из гидрофосфатов и средних фосфатов хорошо растворимы соли щелочных металлов и аммония. В водных растворах фосфаты гидролизуются. При этом растворы средних солей щелочных металлов имеют сильно щелочную реакцию.

Получение:

В лаборатории ортофосфорную кислоту можно получать окислением фосфора 30% - ной HNO_3 . реакция протекает согласно уравнению

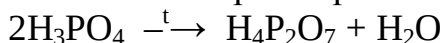


Промышленный способ:

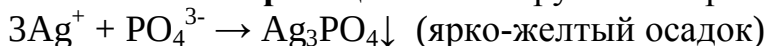


Химические свойства:

Для ортофосфорной кислоты характерны все свойства кислот – неокислителей. При нагревании она превращается в пиррофосфорную кислоту.



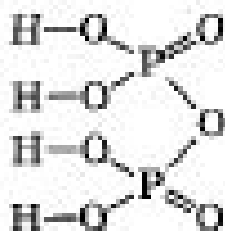
Качественная реакция на обнаружение в растворе анионов PO_4^{3-}



ПИРОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Молекулярная формула **$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$**

Структурная формула



10.7. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ

Эту подгруппу составляют элементы - углерод **C**, кремний **Si**, германий **Ge**, олово **Sn** и свинец **Pb**. Это *p* - элементы IV группы главной подгруппы периодической системы (табл.21).

Таблица 21

Электронное строение и физические свойства

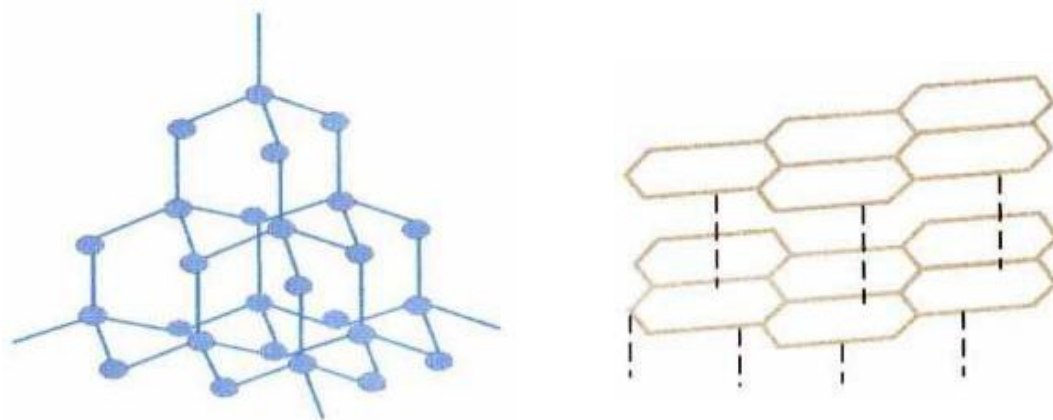
Поряд- ковый номер	Элемент	Относит. атомная масса	Валентные электроны	Радиус атома	ρ г/см ³	t^0 пл. °C
6	Углерод (C)	12	$2s^2 2p^2$	0,077	2,1	-
14	Кремний (Si)	28,085	$3s^2 3p^2$	0,134	-	1412
32	Германий (Ge)	72,5	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	0,139	5,32	936
50	Олово (Sn)	118,6	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	0,158	7,29	231,9
82	Свинец (Pb)	207,2	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	0,175	11,34	327,4

Их атомы на внешнем уровне содержат по четыре электрона, электронная конфигурация внешнего уровня их атомов – $ns^2 np^2$.

При переходе от углерода к свинцу размеры атомов возрастают, поэтому способность к присоединению электронов, а, следовательно, и неметаллические свойства будут при этом ослабевать, лёгкой же отдачи электронов – возрастать. У германия проявляются металлические свойства, а у олова и свинца они преобладают над неметаллическими. Таким образом, только первые два члена этой подгруппы являются неметаллами. Для них характерны степени окисления (-4) и (+4). Для элементов этой подгруппы характерны степени окисления (+2) и (+4). Максимальную валентность, равную четырём, они проявляют по отношению к водороду и кислороду. Элементы олово, свинец – относятся к амфотерным элементам, металлические свойства которых возрастают при увеличении порядкового номера и уменьшения степени окисления. Они образуют устойчивые двухвалентные соединения, чем с валентностью четыре.

УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

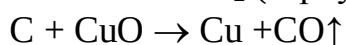
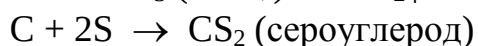
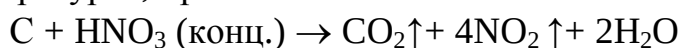
Углерод в природе встречается как в свободном виде, так и в виде многочисленных соединений. В свободном состоянии химически пассивен. Как простое вещество может существовать в виде четырёх модификаций: *графита*, *алмаза*, *аморфного углерода* и *полимерного углерода* - *карбина*. Это твёрдые вещества с различным строением кристаллической решётки (рис.26).



а б
Рис. 26 Кристаллическая решётка: а) алмаза б) графита

Алмаз – самое твёрдое вещество в природе. Чистый алмаз – бесцветное прозрачное кристаллическое вещество, сильно преломляет лучи света, очень твёрдое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло, $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$; $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 3730^{\circ}\text{C}$; $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 4830^{\circ}\text{C}$. В кристаллах алмаза все атомы углерода находятся на одинаковом расстоянии друг от друга в sp^3 -гибридизации и образуют атомную кристаллическую решётку с прочными ковалентными связями. Алмаз хорошо проводит тепло, однако плохо проводит электрический ток. Можно получить из графита при давлении больше 50 тыс. атм; $t^{\circ} = 1200^{\circ}\text{C}$. Отшлифованные прозрачные кристаллы алмазы называются бриллиантами. Они применяются при изготовлении ювелирных изделий. В технике алмаз используют для изготовления абразивных материалов, приборов для резки стекла, обработки металлов и других материалов, шлифовального порошка, буры..

Графит - кристаллическое вещество, слоистое, непрозрачное, тёмно-серое, обладает металлическим блеском, мягкое, проводит электрический ток; $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$. В кристаллической решётке атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и образуют слои из шестичленных колец; между слоями действуют межмолекулярные силы. Не реагирует с водой, кислотами - неокислителями и щелочами. В соединениях углерод проявляет все степени окисления от (-4) до (+4). Он становится активным при повышенных температурах, проявляя свойства восстановителя:



Применение. Электроды, карандашные грифели, замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, входит в состав некоторых смазочных материалов.

«Аморфный углерод» (уголь) состоит из мельчайших кристалликов с разноразмерной структурой графита. Уголь растворяется во многих расплавленных металлах, например, в железе, никеле, платине. Плотность угля колеблется от 1,8 до 2,1 г/см³. Важнейшие сорта угля: кокс, древесный уголь и сажа.

Карбин – является искусственной аллотропной модификацией углерода, в которой атомы образуют линейные цепочки. Карбин бывает двух типов: полиин, где атомы углерода связаны друг с другом чередующейся тройной и одинарной связью: $-C \equiv C-C \equiv C-$ или $(-C \equiv C-)_n$ и полиметилен, где атомы углерода связаны друг с другом двойной связью: $=C=C=C=C=$ или $(=C=C=)_n$. Химический инертный чёрный порошок; $\rho = 2 \text{ г/см}^3$. Атомы углерода находятся в sp -гибридном состоянии. По твёрдости превосходит графит, но уступает алмазу. Обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании до 2800°C без доступа воздуха превращается в графит.

Фуллерены – аллотропная модификация углерода, открытая в конце 80-х годов. Состоит из 20 шестигранников и 12 пятигранников 80 углеродных атомов. Он образуется в небольшом количестве при переходе газообразного углерода в твёрдое состояние.

Углерод – один из основных элементов для жизни. По запасам угля Узбекистан находится на втором месте в Центральной Азии. Уголь добывается из Ангренского, Шаргунского, Бойсунского месторождений.

Химические свойства:

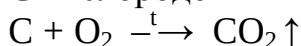
При низких температурах и уголь, и графит, и алмаз - инертны. На холоде реагирует только со фтором. При нагревании их активность увеличивается.

При очень высоких температурах углерод соединяется с водородом, серой, кремнием, бором и многими металлами. Уголь вступает в реакции легче, чем графит и тем более, чем алмаз.

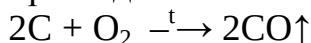
Соединения углерода с металлами называются *карбидами* (CaC_2 – карбид кальция, Al_4C_3 – карбид алюминия).

Восстановительные свойства:

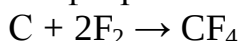
1. С кислородом



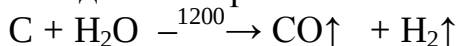
при недостатке кислорода наблюдается неполное сгорание:



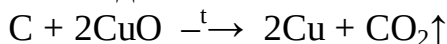
2. Со фтором



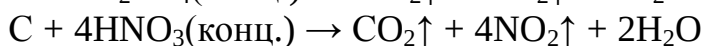
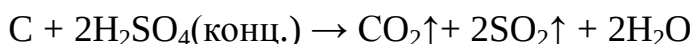
3. С водяным паром



4. С оксидами металлов

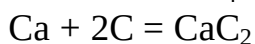
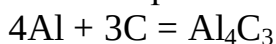


5. С кислотами – окислителями:

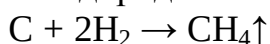


Окислительные свойства:

6. С некоторыми металлами



7. С водородом



С кислородом углерод образует два оксида - оксид углерода (II), или монооксид углерода, **СО**, называемый *угарным газом* и диоксид **СО₂**, называемый *углекислым газом*. Первый из них несолеобразующий, второй - кислотный, ему соответствует слабая двухосновная кислота **Н₂СО₃**.

ОКСИД УГЛЕРОДА (II) СО

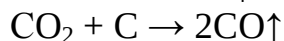
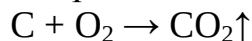
Структурная формула **С≡О**

Молярная масса 28 г/моль

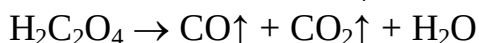
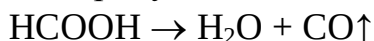
Бесцветный, ядовитый газ, малорастворим в воде, растворим в органических растворителях, $t_{\text{кип}}^0 = -192^0\text{C}$; $t_{\text{пл.}} = -205^0\text{C}$. Очень ядовит и опасен тем, что не имеет запаха. Проникая в помещение, он может вызвать угар – отравление организма, которое происходит незаметно. Оксид углерода (II) СО можно также обнаружить в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, поэтому заводить автомобиль в закрытом гараже опасно. Отравляющее действие на организм обуславливается свойством его вступать в реакции соединения. Как известно, переносчиком кислорода из лёгких к тканям организма является гемоглобин крови. Гемоглобин в лёгких присоединяет к себе кислород воздуха и отдаёт его затем тканям. При вдыхании воздуха, содержащего оксид углерода (II), он более прочно соединяется с гемоглобином, нежели кислород, и тем самым препятствует гемоглобину питать организм кислородом. Наступает так называемое кислородное голодание, к которому особенно чувствительна нервная ткань. Человек ощущает головную боль, головокружение.

Получение:

1. В промышленности (в газогенераторах):

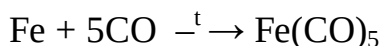


2. В лаборатории - термическим разложением муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии **Н₂SO₄**(конц.):



Химические свойства:

1. При обычных условиях СО инертен; с водой не реагирует и не вступает в обычные реакции, ведущие к образованию солей, при нагревании – восстановитель.
2. С кислородом
$$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$$
3. С оксидами металлов
$$\text{CO} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$$
4. С хлором (на свету)
$$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 \text{ (фосген)}$$
5. Реагирует с расплавами щелочей (под давлением)
$$\text{CO} + \text{NaOH} = \text{НСOONa}$$
формиат натрия (муравьинокислый натрий)
6. С переходными металлами образует карбонилы
$$\text{Ni} + 4\text{CO} \xrightarrow{t} \text{Ni}(\text{CO})_4$$



ОКСИД УГЛЕРОДА (IV)

Молекулярная формула CO_2

Структурная формула $\text{O} = \text{C} = \text{O}$

Молярная масса 44 г/моль

При обычных условиях – газ без цвета, запаха, примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха, благодаря чему можно его переливать, как жидкость, из одного сосуда в другой. Масса 1л CO_2 при нормальных условиях 1,98 г. Растворимость в воде невелика – 1 объём H_2O при 20°C растворяет 0,9 объёма CO_2 . $t_{\text{пл.}}^0 = -78,5^\circ\text{C}$ (твёрдый CO_2 называется "сухой лёд"); не поддерживает горение. Твёрдый CO_2 имеет молекулярную кристаллическую решётку. Молекула линейна, связь С-О полярная ковалентная.

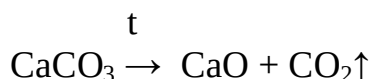
Постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растительных и животных остатков, дыхание, сжигание топлива).

Получение:

В лаборатории диоксид углерода обычно получают, действуя на мрамор CaCO_3 соляной кислотой в аппарате Киппа:



В промышленности большие количества диоксида углерода получают при обжиге известняка:

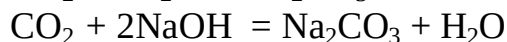
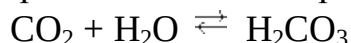


Действием сильных кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:

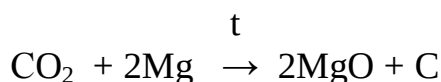
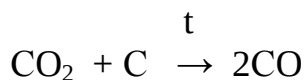


Химические свойства:

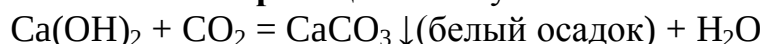
Как кислотный оксид CO_2 взаимодействует с водой (реакция обратима, причём равновесие смещено влево), а также с основными оксидами и с растворами щелочей с образованием солей угольной кислоты.



При высоких температурах взаимодействует с углём и с активными металлами, проявляя окислительные свойства



Качественная реакция - помутнение известковой воды:



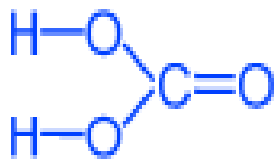
Оно исчезает при длительном пропускании CO_2 через известковую воду, т.к. нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат:



УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

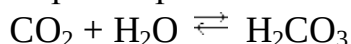
Молекулярная формула H_2CO_3

Структурная формула:

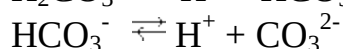
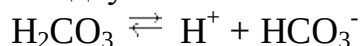


Молярная масса 64 г/моль

Угольная кислота – слабый электролит, может существовать только в водном растворе:



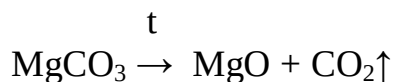
Как двухосновная кислота, диссоциирует в две ступени:



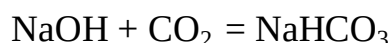
Соли угольной кислоты.

Угольная кислота образует два ряда солей: средние - карбонаты и кислые - гидрокарбонаты. Все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде, а из карбонатов – только соли аммония и щелочных металлов (исключение-карбонат лития Li_2CO_3). Вследствие гидролиза растворы карбонатов щелочных металлов имеют щелочную реакцию. Со слабыми основаниями угольная кислота в большинстве случаев даёт основные соли. Встречающийся в природе минерал состава $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ называется **малахитом**.

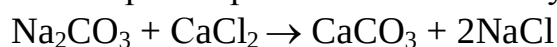
При нагревании карбонаты (кроме карбонатов щелочных металлов) разлагаются с выделением газа CO_2 .



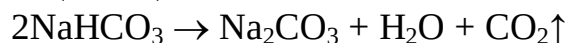
Гидрокарбонаты получают взаимодействием избытка углекислого газа со щёлочью:



Некоторые карбонаты можно получить реакцией обмена между солями:



Гидрокарбонаты при нагревании переходят в карбонаты:



Применение.

Гидрокарбонат натрия **NaHCO_3 (питьевая сода)** – белый порошок, мало растворим в воде. Питьевую соду широко использует в пищевой промышленности. Применяют в медицине (принимается внутрь при изжоге), в домашнем обиходе. Она входит в состав препаратов для огнетушителей.

Карбонат натрия **Na_2CO_3 (кальцинированная сода)** - это один из главных продуктов основной химической промышленности. Она в больших количествах потребляется целлюлозно-бумажной и текстильной промышленностью. В быту применяется как моющее средство.

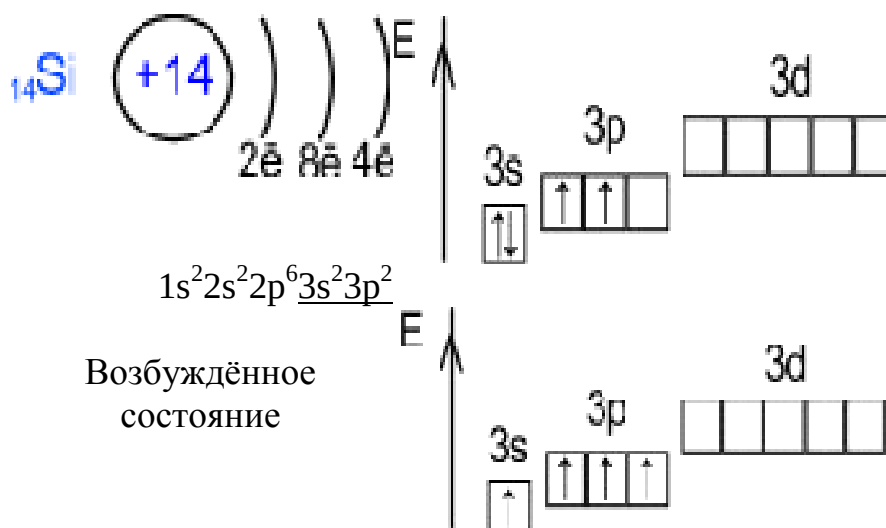
Карбонат кальция CaCO_3 – в природе очень распространён, встречается в виде **известняка, мела, мрамора**. Эти вещества используются в строительстве. Известняк вносят в почву для снижения её кислотности и улучшения структуры. Карбонат кальция нерастворим в воде.

Карбонат калия K_2CO_3 (**поташ**) – белый порошок, хорошо растворимый в воде. Содержится в золе растений. Применяют в производстве жидкого мыла, оптического тугоплавкого стекла, в фотографии.

Карбонат магния MgCO_3 (**магнезит**), используют в производстве стекла, цемента, кирпича. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит.

КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Кремний – по распространённости элементов в земной коре кремний уступает только кислороду (27,6%). Кристаллический – тёмно-серое вещество с металлическим блеском, большая твёрдость, хрупок, полупроводник; $\rho = 2,33 \text{ г/см}^3$, $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 1415^{\circ}\text{C}$; $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 2680^{\circ}\text{C}$.

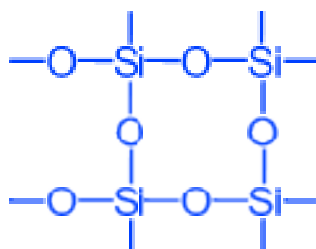


Имеет алмазоподобную структуру (sp^3 -гибридизация атомов кремния) и образует прочные ковалентные σ -связи. Инертен.

Аморфный бурый порошок, гигроскопичен, алмазоподобная структура, $\rho = 2 \text{ г/см}^3$, более реакционноспособен.

Кристаллическая решётка - атомная, полупроводник.

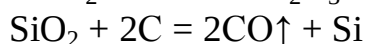
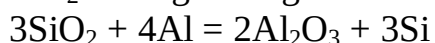
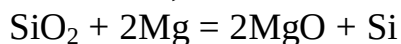
В природе кремний встречается только в соединениях: разнообразных силикатах (граниты, песок) и виде минерала кварца SiO_2 (горный хрусталь) и его окрашенных разновидностей (дымчатый и розовый кварц, фиолетовый аметист и др.), а также в виде содержащих воду минералах - опал, халцедон (агат, яшма) и кремень (с примесью оксидов железа). Это основная составная часть песка.



В обычных условиях кремний довольно инертен. С простыми веществами (кроме фтора) взаимодействует лишь при нагревании. H_2SiO_3 - кремниевая кислота, её соли называются силикатами, из них растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикаты применяют в промышленности при производстве керамики, цемента, бетона и других строительных материалов. Соединения кремния с металлами называются силицидами. Например, Mg_2Si – силицид магния.

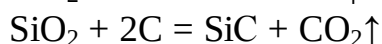
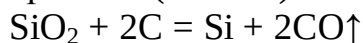
Получение:

1. В лаборатории свободный кремний можно получить прокаливаем с магнием, алюминием мелкого белого песка или углеродом:

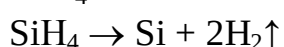
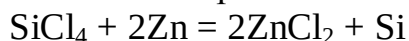


При этом образуется бурый порошок аморфного кремния.

2. В промышленности кремний получают восстановлением диоксида кремния (коксом) в электрических печах:



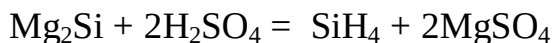
3. Для получения более чистого кремния используют восстановление тетрахлорида кремния цинком, водородом при 1200°C или разложением силана при $400\text{--}600^\circ\text{C}$:



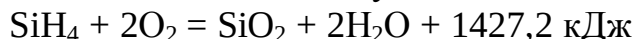
Химические свойства:

1. Типичный неметалл, при обычных условиях инертен.
Как восстановитель:
2. С кислородом – при сильном нагревании кремний сгорает в воздухе:
$$\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SiO}_2 + Q$$
3. Со фтором (без нагревания)
$$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$$
 (фторид кремния, бесцветный газ с резким запахом)
4. С углеродом образует карбид кремния, называемый карборундом, который используется для точки и шлифовки
$$\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{SiC}$$
5. С водородом не взаимодействует.
6. Кислоты не действуют на кремний. Растворяется только в смеси азотной и плавиковой кислот:
$$3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$$
7. Реагирует с расплавами и растворами щелочей (при нагревании):
$$\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$$
8. Как окислитель: При нагревании кремний реагирует со многими металлами (Mg, Ca, Cr, Mn, Fe и другие) с образованием силицидов:
$$\text{Si} + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Mg}_2\text{Si}$$

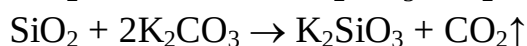
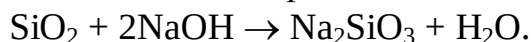
При воздействии на силициды кислоты образуется водородное соединение кремния - **силан (SiH_4)**:



Силан – ядовитый бесцветный газ с неприятным запахом, сильный восстановитель, в воздухе самовоспламеняется:



Диоксид кремния – кислотный оксид. Ему соответствуют слабые малорастворимые в воде кремниевые кислоты. Соли кремниевых кислот – силикаты, в большинстве своём нерастворимы в воде; растворимы лишь силикаты натрия и калия. Они получаются при сплавлении диоксида кремния с едкими щелочами или карбоната калия и натрия, например:

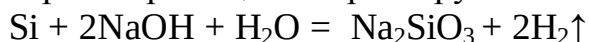


Благодаря внешнему сходству со стеклом и растворимости в воде силикаты натрия и калия получили название **растворимого стекла**.

Задача 61. Смесь кремния и угля массой 5,0 г обработали избытком концентрированного раствора щёлочи при нагревании. В результате реакции выделилось 2,8 л водорода (н.у.). Вычислите массовую долю углерода в этой смеси.

Решение:

С раствором щёлочи реагирует только кремний:



$$\nu(\text{H}_2) = 2,8/22,4 = 0,125 \text{ г/моль},$$

$$\nu(\text{Si}) = 0,125/2 = 0,0625 \text{ моль},$$

$$m(\text{Si}) = 0,0625 \cdot 28 = 1,75 \text{ (г)}$$

$$m(\text{C}) = 5,0 - 1,75 = 3,25 \text{ (г)}$$

Массовая доля углерода равна:

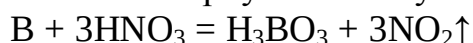
$$\omega(\text{C}) = 3,25/5,0 = 0,65 \text{ или } 65\%$$

Ответ: 65 % C

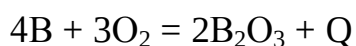
БОР

Неметалл III группы главной подгруппы. Относится к *p* - элементам, на внешнем энергетическом уровне имеет 3 электрона. Может проявлять степень окисления (+3), (-3). Сравнительно мало распространён в природе. Общее содержание его в земной коре составляет около $10^{-3}\%$ (масс.). К главным соединениям бора относятся: борная кислота H_3BO_3 и её соли, из которых наиболее известна бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Вода не действует на бор. Концентрированные кислоты серная и азотная окисляют его в борную кислоту:



При комнатной температуре бор соединяется только со фтором, на воздухе не окисляется. При температуре 700°C горит на воздухе красноватым пламенем с образованием оксида бора (III), при этом выделяется большое количество теплоты:



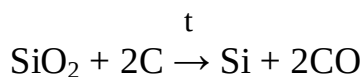
При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя бориды, например, борид магния Mg_3B_2 .

10.8. ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ.

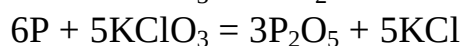
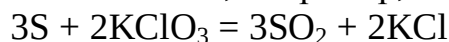
Неметаллы в химических реакциях могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Выступая в роли окислителей, неметаллы взаимодействуют:

1. С металлами, образуя соединения с ионной связью
$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$
$$2Ca + O_2 = 2CaO$$
$$2Na + S = Na_2S$$
2. Неметаллы, кроме благородных газов, образуют летучие соединения с водородом. Например, хлороводород HCl , 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.
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$
$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$
3. С менее электроотрицательными неметаллами:
$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$$
$$C + 2S \xrightarrow{t} CS_2$$
4. Окислительные свойства неметаллов проявляются и в реакциях со сложными веществами. Например, вода горит в атмосфере фтора:
$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$$
5. В определённых условиях неметаллы реагируют между собой, образуя соединения с ковалентной связью – как полярные, так и неполярные. Примером первых служат вода H_2O , хлороводород HCl , аммиак NH_3 , примером вторых – оксид углерода (IV) CO_2 .
$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
6. С кислородом неметаллы образуют солеобразующие кислотные или несолеобразующие оксиды:
$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$
$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$
Кислотным оксидам SO_3 , P_2O_5 , CO_2 соответствуют кислоты – серная H_2SO_4 , ортофосфорная H_3PO_4 , угольная H_2CO_3 . Некоторые неметаллы могут являться восстановителями, что позволяет применять их в металлургическом производстве:
7.
$$C + ZnO \xrightarrow{t} Zn + CO\uparrow$$
$$5H_2 + V_2O_5 \xrightarrow{t} 2V + 5H_2O$$

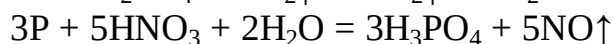
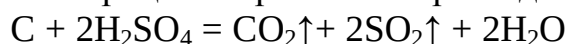
8. Углерод используется также для восстановления кремния из его оксида:



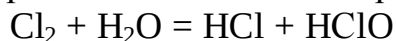
9. Водород может быть восстановителем и в реакциях с органическими веществами, например, с альдегидами или кетонами, восстанавливая их до спиртов: $\text{HCOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
10. Восстановительные свойства неметаллы проявляют при взаимодействии со сложными веществами – сильными окислителями, например,



Оба процесса протекают при поджигании спички.



11. Один и тот же неметалл может выступать и в роли окислителя, и в роли восстановителя в реакциях диспропорционирования:



Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 0,2 и плотностью 1,14 г/мл потребуется для реакции с оксидом марганца (IV), чтобы получить 2,8 л хлора. Ответ: 64 мл.
2. Сколько литров азотной кислоты с массовой долей 48% можно получить из аммиака объемом 44,8 л (н.у.)?
3. Какую массу безводной серной кислоты можно получить из 12 кг пирита, не содержащего примесей, если выход составляет 80 % от теоретического? (Железный колчедан - пирит - FeS_2).
Ответ: 15,69 кг.
4. Оксид серы (VI), образующийся при полном окислении 8 л оксида серы (IV), растворили в 57,2 мл 62 %-ого раствора серной кислоты (пл. 1,5 г/мл). Какова массовая доля серной кислоты в полученном растворе? Ответ: 77,12% .
5. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах между концентрированной азотной кислотой и а) магнием, б) барием, в) серебром.
6. Определить степень окисления фосфора и тип химической связи в следующих соединениях: а) PH_3 , б) Na_3P , в) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.
7. Сколько требуется фосфата кальция, угля и песка для получения фосфора массой 1 кг?
8. Какой объем оксида углерода (II) выделится (н.у.) при взаимодействии оксида углерода (IV) с раскаленным углем массой 4 кг?
9. Плотность по водороду газовой смеси, состоящей из CO_2 и O_2 , равна 19. Вычислить объемный состав этой смеси.

10. Вычислить массовую долю (в %) CaCO_3 в природном известняке, если при обработке известняка массой 60 г избытком соляной кислоты получилось оксида углерода (IV) массой 22 г
11. Вычислить массу кремниевой кислоты, которую можно получить из силиката натрия массой 40 г и соляной кислоты массой 73 г с массовой долей HCl 25%.
12. При сжигании кремневодорода массой 6,2 г получено оксида кремния (IV) массой 12 г. Плотность кремневодорода по воздуху равна 2,14. Выведите молекулярную формулу кремневодорода.
13. Вычислить теплоту образования SiC , исходя из уравнения реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO} - 510,9 \text{ кДж}$. Теплоты образования SiO_2 и CO соответственно равны 872,2 кДж и 110,5 кДж.
14. Вычислить теплоту реакции взаимодействия оксида железа (III) и алюминия $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3$, если теплота образования Fe_2O_3 равна +821515,5 Дж/моль, а теплота образования Al_2O_3 равна +1675674 Дж/моль. Ответ: +854158,5
15. Вычислить массовую долю фосфора в следующих соединениях: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, P_2O_5
16. Сколько граммов оксида фосфора (V) образуется при сгорании фосфора массой 93 г? Ответ: 213 г.

ТЕСТЫ К 10 ГЛАВЕ

1. Тип кристаллической решетки графита:
 - A) молекулярная
 - B) атомная
 - C) ионная
 - D) металлическая.
2. Сырьем для производства стекла является смесь:
 - A) известняк и глина
 - C) глина и вода
 - B) песок, сода и известняк
 - D) гашеная известь и песок.
3. Число электронов на внешнем электронном слое атомов неметаллов равно:
 - A) номеру периода
 - B) номеру группы
 - C) порядковому номеру
 - D) заряду ядра.
4. Атом серы проявляет высшую положительную степень окисления в соединении, формула которого:
 - A) Al_2S_3
 - B) SO_2
 - C) K_2SO_3
 - D) Na_2SO_4
5. Уголь является окислителем в реакции:
 - A) с кислородом
 - B) с магнием
 - C) с оксидом железа (II)
 - D) все перечисленные.

6. При нагревании разлагается вещество, формула которого:
A) Na_2CO_3
B) CaCO_3
C) K_2CO_3
D) Na_2SiO_3
7. Качественной реакцией на карбонат-ион является взаимодействие:
A) с сильной кислотой
B) со щелочью
C) с силикатом натрия
D) с сульфатом калия
8. С увеличением порядкового номера элемента в периоде электроотрицательность неметаллов:
A) увеличивается
B) уменьшается
C) сначала увеличивается, затем уменьшается
D) не изменяется
9. Структурной единицей кремнезёма является:
A) H_2SiO_3
B) SiO_2
C) Na_2SiO_3
D) CaSiO_3
10. Отрицательную степень окисления атом кремния проявляет в соединении, формула которого:
A) Mg_2Si
B) SiO_2
C) H_2SiO_3
D) SiC
11. Для получения кислорода в лаборатории нельзя использовать вещество, формула которого:
A) H_2O_2
B) KMnO_4
C) H_2O
D) Fe_3O_4
12. Аммиак объёмом 20 л (н.у.) растворили в воде массой 400 г. Определить массовую долю аммиака (%) в растворе
A) 3,7
B) 3,0
C) 7,4
D) 2,5
13. Какой объём кислорода (л) при температуре 60°C и давлении 96 кПа потребуется для реакции с фосфором массой 6,2 г?
A) 5,3
B) 7,2
C) 22,4
D) 11,2

Глава 11. МЕТАЛЛЫ

11.1. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА.

Почти 80% элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева составляют **металлы**. К ним относят s – элементы I и II групп, кроме водорода, все d - и f - элементы, а также p – элементы главных подгрупп - III группы (исключая бор В), IV- германий Ge, олово Sn, свинец Pb, V – сурьма Sb, висмут Bi и VI – полоний Po. Они проявляют в своих соединениях только положительные степени окисления, и в простых веществах имеют металлические связи.

Таким образом, условная граница между элементами - металлами и элементами – неметаллами проходит по диагонали В (бор) – Si (кремний) – As (мышьяк) – Te (теллур) – At (астат).

11.2. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.

Металлы находятся в природе как в свободном виде – самородные металлы (золото, платина, серебро), так и в виде различных соединений. Самый крупный самородок меди весил 420 т, серебра – 13,5 т, а золота – 112 кг. Наименее активные металлы, такие как, медь, ртуть и олово в природе находятся как в свободном, так и в виде соединений с другими химическими элементами. Активные (стоящие в ряду напряжения металлов до олова) – находятся только в соединениях с другими химическими элементами и входят в состав минералов и горных пород.

- **Рудами** называют содержащие минералы природные образования, в которых металлы находятся в количествах, пригодных в технологическом и экономическом отношении для получения металлов в промышленности.

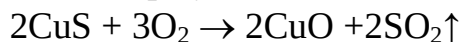
По химическому составу минерала, входящего в руду, различают окисные, сульфидные и другие руды.

Металлургия – это наука о методах и процессах производства металлов из руд и других металлосодержащих продуктов, о получении сплавов и обработке металлов.

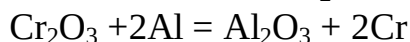
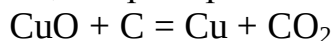
Металлургию делят на **чёрную** (получение железа и его сплавов) и **цветную**. Цветная металлургия занимается получением лёгких металлов (алюминий, магний, щелочные металлы), тяжёлых металлов (медь, свинец, цинк, олово) и благородных металлов (золото, серебро, платина). Современная металлургия получает более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе.

В зависимости от метода получения металла из руды (концентрата) существует несколько видов металлургических производств.

1. Пирометаллургия - методы переработки руд, основанные на химических реакциях, происходящих при высоких температурах (греч. «пирос» – огонь). Пирометаллургические процессы включают **обжиг**, при этом содержащиеся в рудах соединения металлов, в частности, сульфиды, переводят в оксиды, а сера удаляется в виде оксида серы (IV) SO₂, например:



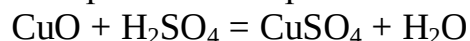
и **плавку**, при этом происходит восстановление металлов из их оксидов с помощью угля, оксида углерода (II), водорода, метана, более активного металла, например:



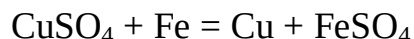
Если в качестве металла - восстановителя используют алюминий, то соответствующий процесс восстановления называют алюминотермией. Этот метод получения металлов был предложен русским учёным Н.Н. Бекетовым.

2. Гидрометаллургия – методы получения металлов, основанные на химических реакциях происходящих в растворах.

Например, чтобы получить медь из руды, содержащей оксид меди (II) CuO, её обрабатывают разбавленной серной кислотой:

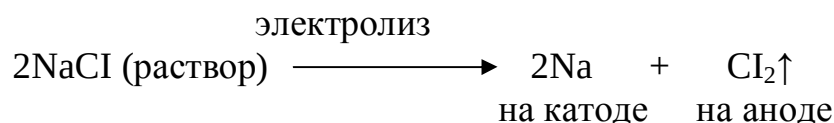


Затем медь извлекают из раствора сульфата меди (II) либо электролизом, либо вытесняя её с помощью порошка железа или алюминия:



Аналогичным образом в цветной металлургии получают серебро, цинк, золото, молибден, кадмий, уран.

3. Электрометаллургия – методы получения металлов, основанные на электролизе, т.е. выделении металлов из растворов или расплавов их соединений с помощью постоянного электрического тока. Этот метод применяют главным образом для получения активных металлов – щелочных, щелочноземельных и алюминия.



Строение атома и металлическая связь позволяют объяснить физические и химические свойства металлов.

11.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Чистые металлы в твёрдом состоянии – это кристаллы, в которых частицы вещества расположены в определённом геометрическом порядке, образуя кристаллическую решётку, в узлах которой находятся положительно заряженные ионы и нейтральные атомы, а между ними перемещаются свободные электроны.

Атомы в кристаллической решётке металлов расположены очень близко друг к другу и их внешние электроны могут перемещаться не только вокруг одного атома, а вокруг многих. Таким образом, внешние электроны свободно перемещаются по всему металлу, образуя так называемый «**электронный газ**».

Существование свободных электронов в металлах подтверждается тем, что металлы обладают большой электрической проводимостью, при нагревании все металлы испускают поток свободных электронов.

Для всех металлов (кроме ртути) при обычных условиях характерно твёрдое агрегатное состояние. В компактном состоянии (в виде пластинки, слитка) для металлов характерен **металлический блеск** – результат отражения световых лучей. В тонкоизмельчённом состоянии большинство металлов теряет блеск, приобретая чёрную или серую окраску, и только алюминий и магний сохраняют блеск в порошке. Из алюминия, серебра и палладия, обладающие наиболее высокой отражательной способностью, изготавливают зеркала.

Большинство металлов имеют **серебристый цвет, непрозрачны**, т.к. они почти все в одинаковой мере поглощают лучи длинных и коротких волн света. Золото и медь окрашены соответственно в жёлтый и жёлто-красный цвет.

В технике металлы принято делить на группы:

по цвету – чёрные (железо, хром, марганец и их сплавы), цветные – все остальные. Иногда особо выделяют благородные металлы – золото и платиновые металлы;

по плотности – на лёгкие (плотность меньше 5 г/см^3) и тяжёлые (плотность больше 5 г/см^3). К лёгким относят щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий. К тяжёлым металлам относят – олово, свинец, ртуть, железо и др. Самый лёгкий металл – это литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$), самый тяжёлый – осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$);

по температуре плавления – легкоплавкие – $t_{\text{пл.}} = 350^\circ\text{C}$ и ниже (свинец 327°C , олово 232°C , натрий 98°C , калий 63°C , цезий 28°C и др.), тугоплавкие – $t_{\text{пл.}}$ выше 350°C (железо 1539°C , хром 1875°C). Самый тугоплавкий металл – вольфрам (3380°C) – применяется для изготовления нитей электроламп. Кроме него в конструкцию лампы входят ещё семь металлов (цинк, медь, олово, свинец, железо, сурьма, никель). Самый легкоплавкий – ртуть (жидкая), цезий и галлий могут плавиться уже на ладони руки.

по твёрдости – наиболее твёрдые – металлы побочной группы VI группы Периодической системы Д.И.Менделеева. Так, хром по твёрдости приближается к алмазу (режет стекло). Самые мягкие – металлы главной подгруппы I группы Периодической системы – щелочные металлы. Например, натрий, калий, рубидий и цезий легко режутся ножом

Важными физическими свойствами металлов являются также **электро- и теплопроводность**, которые обусловлены наличием во всех металлах свободных электронов. Теплопроводность и электропроводность уменьшается в ряду металлов: серебро Ag, медь Cu, золото Au, хром Cr, алюминий Al, магний Mg, цинк Zn, железо Fe, свинец Pb, ртуть Hg. Из меди и алюминия делают электрические провода.

Из механических свойств для металлов характерно: пластичность, ковкость, тягучесть.

Пластичность – это свойство металлов деформироваться без трещин, под действием определённой нагрузки при обычной и повышенной

температуре. Наиболее пластичными являются золото, серебро и медь, потом олово, свинец, цинк, железо.

Ковкость – это свойство металлов деформироваться без трещин под влиянием сжатия при температуре ниже температуры плавления металла. Марганец, сурьма и висмут – хрупкие металлы.

Тягучесть – это способность металлов вытягиваться в нить, т.е. металлы изменяют свою форму при ударе, прокатываются в проволоку.

Из золота, например, можно изготовить «золотую фольгу» толщиной 0,003 мм, которую используют для позолоты различных предметов, и можно вытягивать в проволоку, невидимую невооружённым глазом.

11.4. СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ.

Окружающие нас металлические предметы редко состоят из чистых металлов. Только алюминиевые кастрюли или медная проволока имеют чистоту около 99,9%. В большинстве же других случаев человек имеет дело со сплавами.

Сплавы образуются при смешивании двух и более расплавленных металлов, а также металлов с некоторыми неметаллами и последующем их затвердении. Температура плавления сплавов обычно ниже, а прочность и твёрдость выше, чем у компонентов, образующих сплав.

Сталь – сплав на основе железа с небольшим содержанием углерода (до 1,7%) и с металлургическими примесями (марганец, кремний, фосфор, сера). Содержит в среднем 18% хрома и 8% никеля. По химическому составу стали разделяют на два основных вида: углеродистая и легированная.

Чугун – сплав на основе железа, содержащий от 2 до 4,5% углерода. А также марганец, кремний, фосфор и серу. Чугун значительно твёрже железа, обычно он очень хрупкий, не куётся, а при ударе разбивается.

Бронза – сплав меди с другими элементами, в основном, с металлами. Различают: оловянную, алюминиевую (до 5%), свинцовую (до 33%) и кремниевую (до 4%). Применяются при изготовлении частей машины.

Латунь – сплав меди с цинком (до 35% цинка). Обладает высокой пластичностью. Применяется для изготовления прибором, предметов домашнего обихода, в машиностроении.

Баббиты – изготавливаются на основе олова или свинца с добавками сурьмы, меди. Применяют для заливки подшипников.

Нихром – сплав никеля (67,5%), хрома (15%), железа (16%), марганца (1,5%). Применяется для изготовления электрических нагревательных устройств.

Припой «третник» – свинец и олово (содержание свинца в сплаве около одной трети по массе, отсюда и название – третник). Температура плавления равна 182⁰С. Применяется при пайке для заполнения зазора между деталями.

Победит – сплав углерода, вольфрама, кобальта. По твёрдости близок к алмазу, применяется при бурении горных пород.

Дюралюминий – сплав алюминия (95%) с магнием, медью, марганцем. Очень лёгкий, по прочности равен стали, но в три раза легче, применяется в авиа – и машиностроении.

Магналин – сплав алюминия с магнием. Используют в авиа – и машиностроении, в строительстве. Стоек к коррозии в морской воде, поэтому применяют в судостроении.

Силумин - сплав алюминия, содержащий кремний. Хорошо подвергается литью. Используют в автомобиле-, авиа- и машиностроении, производстве точных прибором.

Мельхиор - сплав содержит от 18 до 33% никеля (остальное медь). Температура плавления мельхиора составляет 1170 °С. Он имеет красивый внешний вид. Из мельхиора изготавливают посуду и украшения, чеканят монеты («серебро»). Похожий на мельхиор сплав - нейзильбер - содержит, кроме 15% никеля, до 20% цинка. Этот сплав используют для изготовления художественных изделий, медицинского инструмента. Медно-никелевые сплавы константан (40% никеля) и манганин (сплав меди, никеля и марганца) обладают очень высоким электрическим сопротивлением. Их используют в производстве электроизмерительных приборов. Характерная особенность всех медно-никелевых сплавов - их высокая стойкость к процессам коррозии - они почти не подвергаются разрушению даже в морской воде. Сплавы меди с цинком с содержанием цинка до 50% носят название латунь.

Из латуней изготавливают трубы для радиаторов автомашин, трубопроводы, патронные гильзы, памятные медали, а также части технологических аппаратов для получения различных веществ.

Сплавы палладия с серебром идут для изготовления электрических контактов, сплавы с золотом, платиной и родием используются в термopарах и терморегуляторах.

11.5. ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.

Атомы металлов имеют сравнительно большие размеры радиусы, поэтому их внешние электроны значительно удалены от ядра и слабо с ним связаны. Химические свойства металлов обусловлены характерным строением их внешних электронных оболочек - на внешнем энергетическом уровне 1-3 электрона. В химических реакциях металлы проявляют только восстановительные свойства, т.е. их атомы способны отдавать свои валентные электроны, образуя в результате положительно заряженные ионы:



Мерой прочности связи электронов в атомах является энергия ионизации. Наименьшей энергией ионизации обладают щелочные металлы, поэтому они являются сильными восстановителями.

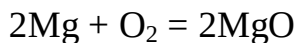
Свободные металлы проявляют исключительно восстановительные свойства. Этими свойствами металлов обусловлена их способность, вступать в

реакции с различными окислителями: неметаллами, кислотами, солями менее активных металлов.

Названия всех соединений металлов с неметаллами оканчиваются на – **ид** (оксид, хлорид, нитрид, сульфид и т.д.).

1. Взаимодействие металлов с неметаллами.

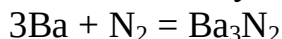
- а)** Большинство металлов хорошо реагируют с кислородом, давая **оксиды**:



С уменьшением активности металлов их свойства изменяются, например, для хрома: CrO - основной оксид, Cr₂O₃ – амфотерный оксид, CrO₃ – кислотный оксид.

- б)** Легко соединяются с галогенами, образуя **галогениды** (с хлором – **хлориды**, со фтором – **фториды**, с бромом – **бромиды**, с йодом – **йодиды**): $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$

- в)** Взаимодействуя с азотом, металлы образуют **нитриды**:



- г)** При определённых условиях металлы взаимодействуют с серой, образуя **сульфиды**:

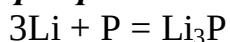


Чем более электроотрицателен элемент, тем он сильнее окисляет металл. Например, если в соединениях железа с хлором железо имеет степень окисления (+3), то в соединениях с серой она равна (+2)

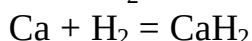
- д)** С углеродом металлы образуют соединения, которые называются **карбидами**:



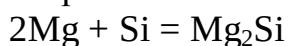
- е)** Соединения металлов с фосфором можно получить синтезом (при 600⁰C÷1200⁰C) и называются они **фосфидами**:



- ж)** С водородом взаимодействуют непосредственно только щелочные и щелочноземельные металлы, образуя **гидриды**:



- з)** С кремнием металлы образуют **силициды**:



- и)** С бором металлы образуют **бориды**, которые применяются в ядерной технике, радиоэлектронике.

По степени лёгкости отдачи электронов в растворах металлы располагают в ряд - ряд стандартных электродных потенциалов (см. с.45)

В этот ряд помещён и водород, потому что это единственный неметалл, разделяющий с металлами их общее свойство – находиться в водных растворах в виде положительных ионов.

Металлы в ряду стандартных электродных потенциалов расположены по убыванию (ослаблению) их восстановительной способности в растворах или по возрастанию (усилению) окислительной способности их ионов в водных растворах. В этом ряду каждый предыдущий металл, а также водород, способен вытеснить все следующие за ним в ряду напряжений металлы из растворов их солей.

Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют его из разбавленных растворов кислот, (исключение представляет азотная кислота любой концентрации) свинец не растворяется в серной кислоте, т.к. образуется осадок сульфат свинца. Ряд стандартных электродных потенциалов справедлив для окислительно-восстановительных процессов, происходящих только в водной среде.

2. Важные химические свойства металлов проявляются в их отношении к воде, растворам кислот, щелочам, солям.

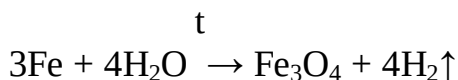
а) Активные металлы (щелочные и щелочноземельные) легко реагируют с водой, восстанавливая катионы водорода до свободного водорода, и образуют при этом растворимые основания – щёлочи:



Магний подобную реакцию даёт при нагревании.

Металлы, стоящие в ряду напряжений, между магнием и кадмием обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные плёнки, обладающие защитным действием.

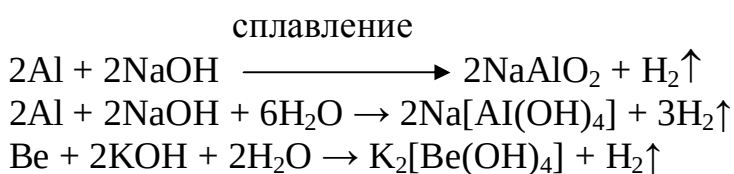
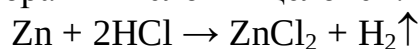
Менее активные металлы, например, железо, взаимодействуют с водой только в раскалённом виде:



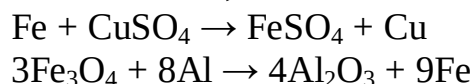
При этом получает оксид состава Fe_3O_4 (железная окалина, или

магнетит), который представляет собой смесь двух оксидов $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

б) Металлы, гидроксиды которых амфотерны, взаимодействуют с растворами кислот и щелочей:



в) Более активные металлы взаимодействуют с соединениями менее активных металлов, вытесняя их:



11.6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ

Главную подгруппу I группы Периодической системы составляют элементы - литий **Li**, натрий **Na**, калий **K**, рубидий **Rb**, цезий **Cs** и франций **Fr**. Групповое название – щелочные металлы (табл.22).

Таблица 22

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название	Валентные электроны	$t_{\text{пл.}}^{\circ}$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип.}}^{\circ}$ $^{\circ}\text{C}$	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
3	Литий Li	[He] 2s ¹	180,5	1347	0,531	0,157
11	Натрий Na	[Ne] 3s ¹	97,9	882,9	0,97	0,191
19	Калий K	[Ar] 4s ¹	63,65	774	0,859	0,236
27	Рубидий Rb	[Kr] 5s ¹	38,4	688	1,53	0,253
55	Цезий Cs	[Xe] 6s ¹	28,4	678	1,88	0,274
87	Франций Fr	[Rn] 7s ¹	—	—	—	—

Атомы щелочных металлов на внешнем квантовом слое имеют один электрон и поэтому в соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, степень окисления равна (+1). Электронная конфигурация в общем виде **ns¹**, где n - номер периода, в котором находится металл.

На свежем срезе они имеют белый цвет с серебристым металлическим блеском, который на воздухе быстро исчезает вследствие окисления кислородом воздуха. Поэтому их хранят под слоем керосина или бензина. Они относятся к лёгким металлам. Металлические калий K, рубидий Rb, цезий Cs самопроизвольно загораются на воздухе.

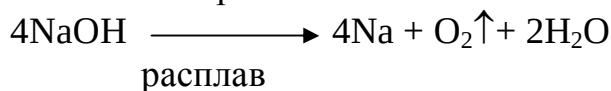
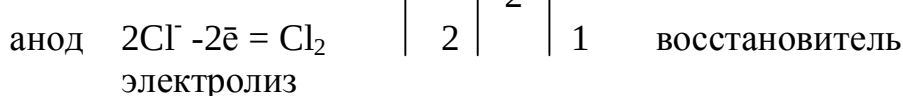
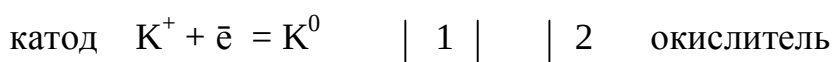
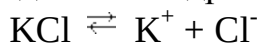
Щелочные металлы в природе в свободном состоянии не встречаются. Основными соединениями натрия являются минералы галит, или каменная соль, **NaCl** - поваренная соль, **Na₂SO₄•10H₂O** - мирабилит, или глауберова соль, **NaOH** - каустическая сода, **Na₂CO₃** – карбонат натрия или кальцинированная сода и его кристаллогидрат **Na₂CO₃•10H₂O** или кристаллическая сода, **NaHCO₃** – гидрокарбонат натрия (питьевая сода).

К важнейшим соединениям калия относится: хлорид калия **KCl** (сильвин), карналлит (**KCl•MgCl₂•6H₂O**), сильвинит **NaCl•KCl** – смесь хлорида калия и хлорида натрия, карбонат калия **K₂CO₃** (поташ) - используется в изготовлении стекла и мыла, нитрат калия **KNO₃** (калийная селитра).

Пары щелочных металлов интенсивно окрашивают пламя: литий - в красный цвет, натрий - в жёлтый, калий - в фиолетовый, рубидий - в фиолетово-розовый, цезий - в голубой.

Получение:

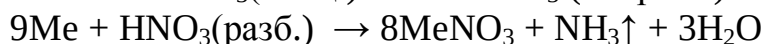
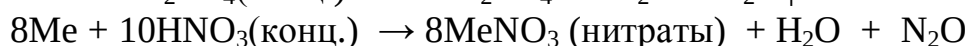
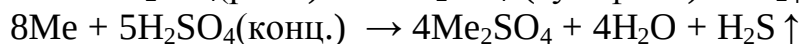
Литий Li, натрий Na, калий K получают электролизом расплавов их хлоридов или гидроксидов:

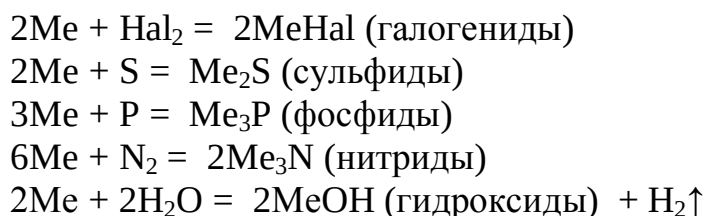


Химические свойства:

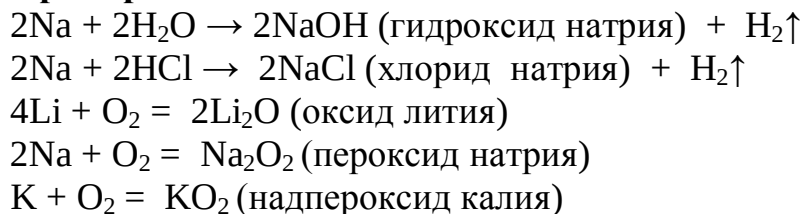
Щелочные металлы обладают высокой химической активностью, их активность увеличивается в ряду Li – Na – K – Rb – Cs - Fr. В реакциях являются сильными восстановителями. Все они легко окисляются кислородом воздуха, а рубидий и цезий даже самовоспламеняются на воздухе, а также в атмосфере фтора и хлора. Взаимодействие их с жидким бромом сопровождается сильным взрывом. При нагревании на воздухе они взаимодействуют с образованием пероксидов (за исключением лития, образующего Li₂O). Щелочные металлы легко взаимодействуют с галогенами, серой. При нагревании с водородом дают гидриды.

В ряду стандартных электродных потенциалов все эти металлы расположены левее водорода. Они легко окисляются водой, образуя гидроксиды, при этом металл вытесняет из воды водород. Также вытесняют водород из кислот - неокислителей HCl, H₂SO₄ (разб.). При взаимодействии с кислотами - окислителями - H₂SO₄ (конц.), HNO₃ водород не выделяется. Щелочные металлы энергично взаимодействуют почти со всеми неметаллами, разлагают воду и бурно взаимодействуют с кислотами. При взаимодействии с кислородом натрий и калий образуют не оксиды, а пероксиды и только литий образует оксид при взаимодействии с кислородом. В общем виде эти реакции будут выглядеть так:





Примеры:



Задача 62. Напишите уравнения реакции, позволяющих осуществить следующие превращения:
 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaH} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3$

Решение:

1. Натрий образуется при электролизе расплава хлорида натрия:
 $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$
2. Натрий реагирует с водородом:
 $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$
3. Гидрид натрия полностью гидролизует под действием воды:
 $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$
4. При пропускании избытка сернистого газа через раствор гидроксида натрия образуется гидросульфит натрия:
 $\text{NaOH} + \text{SO}_2 = \text{NaHSO}_3$

11.7. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

Бериллий Be, магний Mg и щелочноземельные металлы: кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra - элементы главной подгруппы II группы Периодической системы Д.И.Менделеева (табл. 23).

Атомы этих элементов на внешнем квантовом слое имеют два спаренных s-электрона. Общая электронная конфигурация ns^2 . При возбуждении атомов один s- электрон переходит на *p*-подуровень, поэтому металлы главной подгруппы II группы двухвалентны и степень окисления в соединениях с другими элементами равна (+2). Это мягкие металлы. В свободном состоянии в природе не встречаются. Бериллий и магний по свойствам несколько отличаются от них. Он имеет высокую температуру плавления и кипения, малую электрическую проводимость, значительно твёрдый.

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название и символ элемента	Атом- ная масса	Валент- ные электроны	$t_{\text{пл.}}^0$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип.}}^0$ $^{\circ}\text{C}$	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
4	Бериллий Be	9,01	[He] 2s ²	1283	2970	1,86	0,113
11	Магний Mg	24,3	[Ne] 3s ²	649,5	1120	1,74	0,16
19	Кальций Ca	40,08	[Ar] 4s ²	850	1487	1,54	0,2
27	Стронций Sr	87,62	[Kr] 5s ²	770	1367	2,67	0,213
55	Барий Ba	137,34	[Xe] 6s ²	710	1637	3,61	0,25
87	Радий Ra	226	[Rn] 7s ²	700	1140	-	-

Соединения бериллия – ядовиты! У бериллия есть сходство с алюминием, а у магния с цинком. У магния металлические свойства выражены сильнее, чем у бериллия. Он более склонен к образованию ионных связей. Легко окисляется галогенами при комнатной температуре, а при нагревании – серой и азотом. Реакция горения магния сопровождается образованием оксида MgO, тугоплавкого вещества. На воздухе неустойчивы (кроме бериллия), покрываются оксидной плёнкой. Кальций, стронций и барий хранят без доступа воздуха в герметически закрытых сосудах. При нагревании щелочноземельные металлы энергично реагируют с водородом, галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием. Кальций, стронций и барий разлагают воду при обычной температуре с выделением водорода и образованием гидроксидов, а магний и бериллий – только при нагревании. С растворами кислот все они реагируют с образованием соответствующей соли.

Химические свойства:

Очень реакционноспособны.

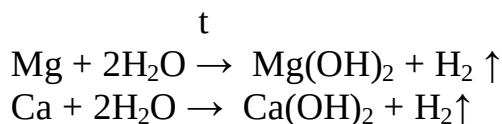
1. Реагируют с водой при комнатной температуре (кроме Be) с выделением водорода.
2. Обладают большим сродством к кислороду (восстановители).
3. С водородом образуют солеобразные гидриды ЭН₂.
4. Оксиды имеют общую формулу ЭО.

Металлы главной подгруппы II группы – сильные восстановители; в соединениях проявляют только степень окисления (+2). Активность металлов и их восстановительная способность увеличивается в ряду:

Be–Mg–Ca–Sr–Ba.

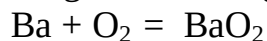
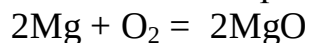
1. Реакция с водой:

В обычных условиях поверхность бериллия Be и магния Mg покрыта инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде. В отличие от них кальция Ca, стронций Sr и бария Ba растворяются в воде с образованием гидроксидов, которые являются сильными основаниями:

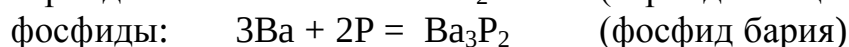
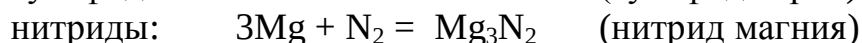


2. Реакция с кислородом:

Все металлы образуют оксиды RO, барий - пероксид – BaO₂:

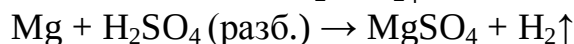
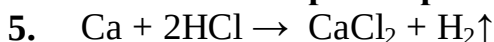


3. С другими неметаллами образуются бинарные соединения:

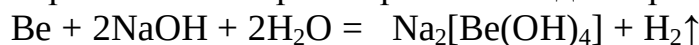


Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами.

4. Все металлы растворяются в кислотах:



6. Бериллий также растворяется в водных растворах щелочей:



7. Качественная реакция на катионы щелочноземельных металлов – окрашивание пламени в следующие цвета:

Ca²⁺ - в темно-оранжевый,

Sr²⁺ - в темно-красный,

Ba²⁺ - в светло-зеленый

Катион Ba²⁺ обычно открывают обменной реакцией с серной кислотой или ее солями: сульфат бария – белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах.

Важные соединения: оксид кальция **CaO** (негашеная известь), гидроксид кальция **Ca(OH)₂** (гашёная известь, известковая вода), суспензию называют известковым молоком; карбонат кальция **CaCO₃** (мел, мрамор); оксид магния **MgO** (жжёная магнезия); **CaSO₄ • 2H₂O** – минерал - гипс; **2CaSO₄• H₂O** – алебастр – применяются в строительстве. Сульфат бария **BaSO₄** благодаря нерастворимости и способности задерживать рентгеновские лучи, применяют для диагностики заболеваний желудочно-кишечного тракта.

11.8. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И СПОСОБЫ ЕЁ УСТРАНЕНИЯ.

Вода имеет важное значение для жизни человека, она необходима для удовлетворения его бытовых нужд, для всех отраслей производства, в том числе текстильной промышленности. В природе чистая вода не встречается. Взаимодействуя с солями, она приобретает определённую жёсткость. Жёсткая вода при кипячении образует накипь, в ней не развариваются пищевые продукты; моющие средства не дают пены.

• **Жёсткость воды** - это совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+}

Один из возможных источников – горные породы (известняки, доломиты), которые растворяются в результате контакта с природной водой.

Жёсткость воды выражается суммой миллиграмм-квивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды (мг-экв/л). 1 мг-экв/л жёсткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} . Жёсткость можно определить по формуле:

$$Ж = \frac{m}{Э \cdot V}$$

где Ж – жёсткость воды;

m – масса вещества, обуславливающего жёсткость воды;
или применяемого для её устранения, мг;

Э - эквивалент, г/моль;

V – объём воды, л.

Общая жёсткость воды рассчитывается по формуле:

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}$$

где:

$[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ - концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в мг/л.

Вода является жёсткой, если концентрация в ней катионов кальция и магния велика, и мягкой, если их концентрация мала.

Различают временную, постоянную и общую жёсткость. По отношению к процессам умягчения воды различают жёсткость: временную и постоянную.



Временная (карбонатная) жесткость вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, которые при кипячении выпадают в осадок.

Постоянная (некарбонатная) жесткость обусловлена содержанием в воде устойчивых солей - хлоридов и сульфатов кальция и магния. Сохраняется после кипячения воды.

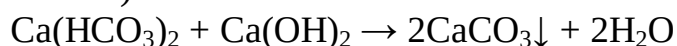
Общая жесткость воды является суммой карбонатной и некарбонатной жёсткости.

Удаление жёсткости воды осуществляется путем осаждения из раствора ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

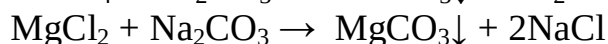
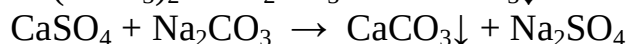
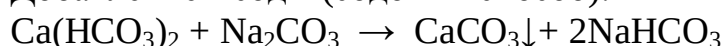
1. Кипячением:



2. Нейтрализацией гашёной известью (содово-известковый способ):

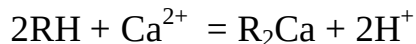


3. Добавлением соды (содовый способ):

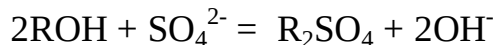


4. Пропусканием через ионнообменную смолу

а) катионный обмен:



б) анионный обмен:



где R - сложный органический радикал

Для удаления временной жесткости используют все четыре способа, а для постоянной - только два последних. Лучшим способом умягчения воды является её перегонка (дистилляция).

Задача 63. Вычислить жёсткость воды, зная, что в 500 л её содержится 202,5 г гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Решение. В 1 л воды содержится $202,5:500 = 0,405$ г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, что составляет $0,405:81=0,005$ эквивалентных масс или 5 мг-экв/л (эквивалентная масса $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равна 81 г/моль). Следовательно, жёсткость воды 5 мг-экв.

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить в 500 л воды, чтобы устранить её карбонатную жёсткость, равную 5 мг - экв?
2. Какие соли обуславливают жёсткость природной воды? Какую жёсткость называют карбонатной и некарбонатной?
3. В 1 м³ воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислить жёсткость этой воды.
4. В 1 л воды содержится 76 мг гидрокарбоната кальция и 59,2 мг гидрокарбоната магния. Вычислить жёсткость этой воды.
5. Сколько карбоната натрия необходимо добавить к 2 л воды, чтобы устранить общую жёсткость, равную 3 ммоль/л?
6. Почему жёсткая вода непригодна для технических целей?
7. В каких единицах выражается жёсткость воды?
8. Чему равна жёсткость воды, если для её устранения к 100 л воды потребовалось прибавить 53 г соды?

11.9. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ.

К ним относятся - алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl (табл.24). В атомах этих элементов на последнем квантовом слое находится по три электрона. Характерная степень окисления для них (+3). Таллий может проявлять (+1).

Таблица 24

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название и символ элемента	Валентные электроны	$t^0_{\text{пл.}}$ ^0C	$t^0_{\text{кип.}}$ ^0C	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
5	Бор В	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	2300	2550	2,35	0,095
13	Алюминий Al	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	660	2467	2,70	0,143
31	Галлий Ga	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$	30	2227	5,91	0,122
49	Индий In	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$	156	2047	7,30	0,162
81	Таллий Tl	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	303	1457	11,85	0,167

Атомы этих элементов в основном состоянии имеют следующее строение внешней электронной оболочки: ns^2np^1 . На внешнем энергетическом уровне атомов имеются свободные p -орбитали, что позволяет атомам переходить в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атомы этих элементов образуют три ковалентные связи или полностью отдают три валентных электрона, проявляя степень окисления (+3).

Эти металлы имеют серебристо - белый цвет, сравнительно мягкие. С химической точки зрения эти металлы активны. Они взаимодействуют с галогенами, серой, образуя соединения со степенью окисления (+3). По отношению к воде ведут себя по-разному: алюминий взаимодействует с водой при нагревании, на галлий и индий кипящая вода в отсутствие кислорода не действует.

Алюминий, галлий, индий взаимодействуют с разбавленными минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄). Концентрированные серная H₂SO₄ и азотная HNO₃ кислоты на холоде пассивируют алюминий, образуя нерастворимую в кислотах оксидную плёнку. Поэтому азотную кислоту хранят и перевозят в алюминиевой таре.

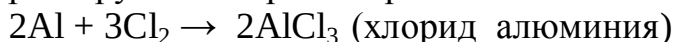
АЛЮМИНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Алюминий является самым распространенным металлом на Земле: общее содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Основная масса природного алюминия входит в состав алюмосиликатов - веществ, главными компонентами которых являются оксиды кремния и алюминия. Алюмосиликаты входят в состав многих горных пород и глин.

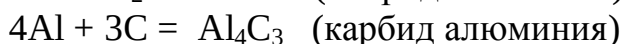
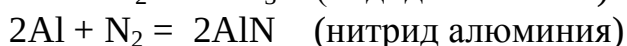
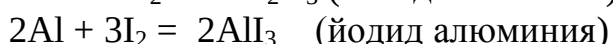
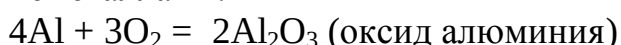
Физические свойства. Алюминий представляет собой серебристо-белый металл. Это легкоплавкий и очень лёгкий металл. Но очень прочный и твёрдый, обладает высокой пластичностью, хорошей электро- и теплопроводностью. Алюминий - химически активный металл. Однако его активность в обычных условиях несколько снижается из-за наличия тонкой пленки оксида, которая всегда образуется на поверхности металла при контакте его с воздухом. Легко поддаётся обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку, отливается. Легко образует сплавы.

Химические свойства:

1. Взаимодействие с неметаллами. При обычных условиях алюминий реагирует с хлором и бромом:

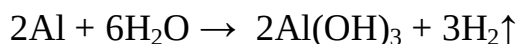


2. При нагревании алюминий взаимодействует со многими неметаллами:



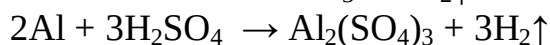
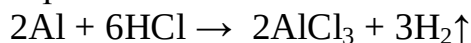
3. Взаимодействие с водой.

Из-за защитной оксидной пленки на поверхности алюминий устойчив в воде. Однако при удалении этой пленки происходит энергичное взаимодействие:



4. Взаимодействие с кислотами.

Алюминий взаимодействует с хлороводородом и разбавленной серной кислотой:



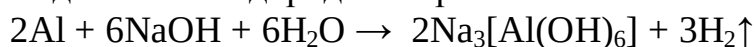
Азотная и концентрированная серная кислоты на холоде пассивируют алюминий: при действии этих кислот увеличивается толщина защитной пленки на металле, и он не растворяется.

5. В горячей серной кислоте алюминий растворяется:



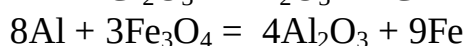
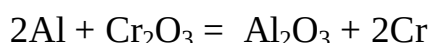
6. Взаимодействие со щелочами.

Алюминий легко взаимодействует с растворами щелочей с выделением водорода и образованием комплексной соли:

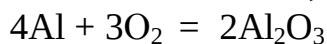


гексагидроксоалюминат
натрия

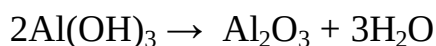
7. Восстановление оксидов металлов. Алюминий является хорошим восстановителем многих оксидов металлов:



Оксид и гидроксид алюминия. Оксид алюминия, или **глинозем**, Al_2O_3 представляет собой белый порошок. Его можно получить, сжигая металл или, прокаливая гидроксид алюминия:

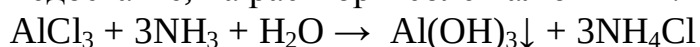


t



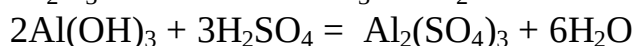
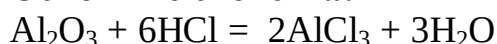
Оксид алюминия практически не растворяется в воде.

Соответствующий этому оксиду гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ получают действием гидроксида аммония или растворов щелочей, взятых в недостатке, на растворы солей алюминия:

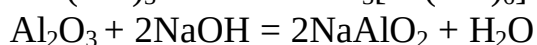
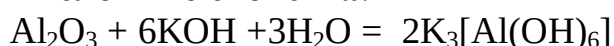


Оксид и гидроксид алюминия - амфотерные соединения, т.е. проявляют как основные, так и кислотные свойства.

Основные свойства:



Кислотные свойства:



Производство.

Алюминий получают электролитическим методом. Он не может быть выделен из водных растворов солей, т.к. является очень активным металлом. Поэтому основным промышленным методом

получения металлического алюминия является электролиз расплава, содержащего оксид алюминия и криолит.

Применение. Металлический алюминий широко используется в промышленности, по объему производства занимает второе место после железа. Основная масса алюминия идет на изготовление сплавов: дуралюмин, магналин - сплав алюминия с магнием. Используют в авиа- и машиностроении, в строительстве, силумин - сплав алюминия, содержащий кремний. Хорошо подвергается литью. Этот сплав используют также в производстве точных приборов.

Алюминий - пластичный металл, поэтому из него изготавливают тонкую фольгу, используемую в производстве радиотехнических изделий и для упаковки товаров. Из алюминия делают провода, краски «под серебро».

11.10. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ 1 ГРУППЫ.

Это элементы подгруппы меди, к ней относятся три элемента – **медь Cu, серебро Ag, золото Au** (табл. 25). Атомы всех этих элементов в наружном слое имеют по одному электрону. Это малоактивные металлы. Они с трудом окисляются, а их ионы легко восстанавливаются. Они не разлагают воду, в ряду напряжений стоят после водорода. Медь, серебро и золото представляют собой металлы соответственно красного, белого и жёлтого цвета. Все они характеризуются исключительной пластичностью. Радиусы атомов меди, серебра и золота меньше радиусов металлов главной подгруппы. Это обуславливает большую плотность и высокую температуру плавления.

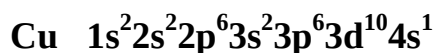
Таблица 25

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название и символ элемента	Валентные электроны	$t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
29	Медь Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	1083	2595	8,96	0,127
47	Серебро Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	960	2180	10,5	0,144
79	Золото Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	1064	2700	19,3	0,144

МЕДЬ И ЕЁ СОЕДИНЕНИЯ

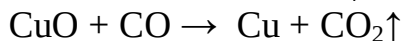
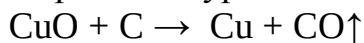
Медь встречается в природе как в самородном виде (самородная медь), так и в виде соединений. Наиболее известны: халькозин, или медный блеск, Cu₂S; халькопирит, или медный колчедан, FeCuS₂; ковеллин CuS; знаменитый **малахит** (CuOH)₂CO₃ и др. Широкое применение имеют сплавы меди с металлами (латуни, бронзы). В литосфере на долю меди приходится 0,01%. Медь обладает высокой тепло- и электропроводностью.



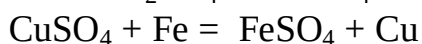
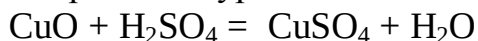
При нагревании на воздухе в интервале температур медь окисляется до чёрного оксида меди CuO.

Получение:

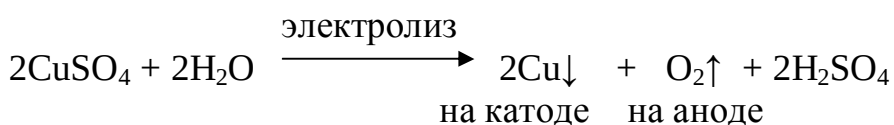
1. Пирометаллургия



2. Гидрометаллургия

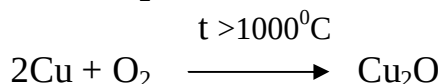
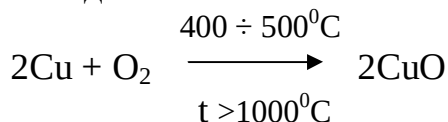


- 3.

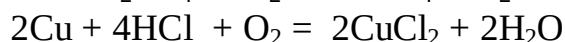


Химические свойства:

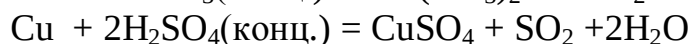
1. С кислородом в зависимости от температуры образует два оксида:



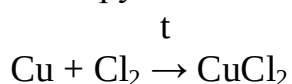
2. Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислота на медь не действуют. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей:



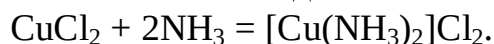
3. Она растворяется в кислотах – окислителях:



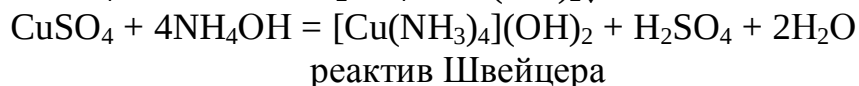
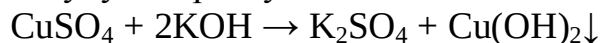
4. Реагирует с галогенами (F, Cl, Br) при высоких температурах:

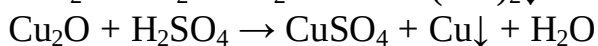
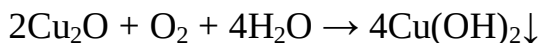


Галогениды меди с аммиаком дают растворимые комплексные соединения:



5. Ионы меди в растворе существуют в виде комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые придают растворам солей меди синеголубую окраску:

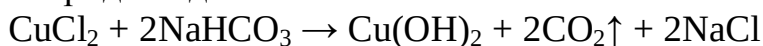




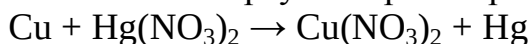
Сульфид меди не растворим в обычных кислотах, во влажном воздухе легко окисляется:



6. Карбонат меди не растворим в воде, но из-за гидролиза он не может быть получен при сливании водных растворов соды и хлорида меди:



Медь стоит левее ртути в ряду активности металлов, поэтому она вытесняет ртуть из растворов её солей:



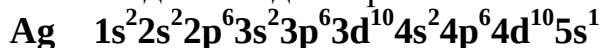
Применение

Медь используют для изготовления электропроводов, химических аппаратов и получения различных сплавов – бронзы (с оловом), латуни (с цинком), никелем, марганцем.

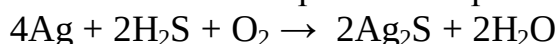
Все соли меди ядовиты, поэтому медную посуду лудят, т.е. покрывают внутри слоем олова, чтобы предотвратить образование медных солей.

СЕРЕБРО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

В свободном виде встречается очень редко.

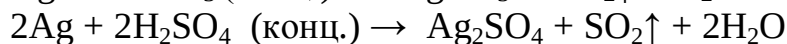
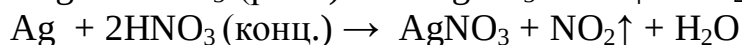
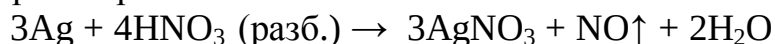


Это самый электро- и теплопроводный металл. Малоактивный, в атмосфере воздуха серебро не окисляется ни при комнатных температурах, ни при нагревании. То, что чернеют серебряные предметы - это результат образования на их поверхности чёрного сульфида серебра Ag_2S .

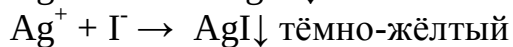
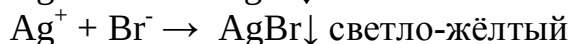
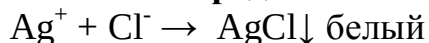


Серебро относится к группе благородных металлов, устойчиво на воздухе. В ряду напряжений находится правее водорода, поэтому растворяется только в кислотах - окислителях:

Соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют. Серебро легко растворяется в азотной кислоте



В соединениях серебро обычно проявляет степень окисления (+1). Растворимый нитрат серебра AgNO_3 используется как реактив для качественного определения Cl^- , Br^- , I^- :



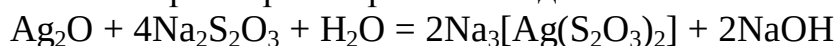
Галогениды серебра AgCl , AgBr , AgI в воде нерастворимы, но AgF хорошо растворим. Эти соединения образуют с аммиаком, цианидами щелочных металлов и тиосульфатом натрия хорошо растворимые комплексные соли. Все соли серебра легко восстанавливаются до металла. Нитрат серебра и

его растворы, попав на кожу, оставляют на ней черные пятна мелкораздробленного серебра; отсюда старинное название **AgNO₃ – ляпис** (от лат. *lapis internalis* - **адский камень**).

Применение. Применяется как компонент сплавов для ювелирных изделий, монет, медалей, столовой и лабораторной посуды, для серебрения зеркал, для обработки воды и как катализатор в органическом синтезе.

Изделия из серебра (кольца, броши, ложки, вилки), потерявшие блеск, промывают тёплой водой с мылом, чтобы удалить жировую плёнку, и сразу же протирают раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ (1 г в 3 мл воды), ополаскивают водой и вытирают насухо.

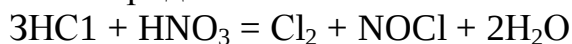
Поверхность серебряного предмета светлеет, так как на ней образуется бесцветное и хорошо растворимое в воде комплексное соединение:



Если серебро почернело, то, скорее всего на его поверхности образовался слой сульфида серебра Ag₂S, который можно удалить тонким абразивным порошком.

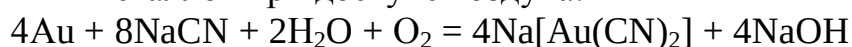
ЗОЛОТО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ. Золото встречается в природе почти исключительно в самородном состоянии. Общее содержание золота в земной коре всего 5•10⁻⁷% (масс.) Это ярко - жёлтый блестящий металл. Прекрасный проводник теплоты и электричества, очень ковкий и пластичный - из 1 г золота можно вытянуть проволоку 3,5 км. В химическом отношении малоактивный металл. На воздухе оно не изменяется, даже при сильном нагревании. Соединения термически не очень устойчивы и разлагаются при нагревании с выделением металла. Комплексообразователь (комплексы золота (III) обладают координационными числами 4, 5 и 6). По сравнению с серебром **золото** значительно более стойко против химических воздействий.

С неметаллами, кроме галогенов, оно не реагирует даже при нагревании. Кислоты - соляная, азотная, серная в отдельности на золото не действуют. Золото легко растворяется только в смеси соляной и азотной кислот (которую алхимики называли “царской водкой” по её способности растворять золото, считавшееся “царём металлов”). В этой смеси образуется хлор и нитрозилхлорид NOCl:

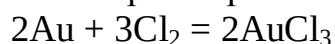


Хлор с золотом даёт хлорид золота (III) AuCl₃. Он с соляной кислотой образует комплексную золото (III) хлороводородную кислоту H[AuCl₄], которая выделяется при выпаривании её раствора в виде жёлтых кристаллов состава H[AuCl₄]•2H₂O. Её соль - тетрахлораурат натрия (оранжево-желтые кристаллы) - хорошо растворима в воде.

Золото также растворяется легко в хлорной воде и растворах цианидов щелочных металлов при доступе воздуха:



Ртуть тоже растворяет золото, образуя амальгаму. Реагирует с галогенами при нагревании:



Золото очень легко осаждается из растворов его соединений неорганическими восстановителями, например сульфатом железа (II):



или хлоридом олова (II): $2\text{AuCl}_3 + 3\text{SnCl}_2 = 3\text{SnCl}_4 + 2\text{Au}$

Если последнюю реакцию проводить в разбавленных растворах, получается пурпуровый коллоидный раствор золота в гексагидроксооловянной кислоте $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, называемый “кассиевым пурпуром” (по имени немецкого врача А. Кассия, открывшего это явление примерно в середине XVII в.). Многие органические вещества восстанавливают золото из его соединений.

По запасам золота Узбекистан занимает 4 место в мире. Алмалыкский горно-металлургический комбинат является одним из крупных предприятий по переработке цветных металлов.

Все растворимые производные меди, серебра и золота ядовиты!

10.11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ.

Это элементы подгруппы цинка, к ней относятся три элемента – **цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg** (табл. 26). Атомы всех этих элементов в наружном слое имеют по два электрона. Электронная конфигурация атомов этих элементов может быть выражена формулой $(n-1)d^{10}ns^2$, где n- номер внешнего электронного слоя, т.е. номер периода, в котором находится элемент. Валентность цинка и его аналогов постоянна и равна двум, что отвечает возбужденному состоянию атомов. Во влажном воздухе они покрыты оксидной плёнкой. Все три металла легко образуют сплавы друг с другом и другими металлами.

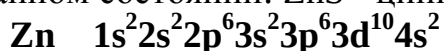
Таблица 26

Электронное строение и физические свойства

Порядковый номер	Название и символ элемента	Электронная конфигурация	$t_{\text{пл}}^0$ °C	$t_{\text{кип}}^0$ °C	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
30	Цинк Zn	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$	419,4	907	7,13	0,132
48	Кадмий Cd	$[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$	320,9	767	8,64	0,148
80	Ртуть Hg	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$	-38,8	357	13,59	0,15

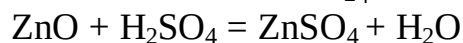
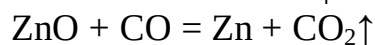
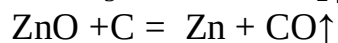
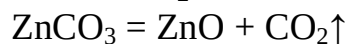
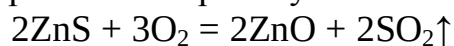
ЦИНК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Цинк - серебристо-серый металл, встречается в природе только в связанном состоянии: ZnS - цинковая обманка, ZnCO_3 - цинковый шпат.



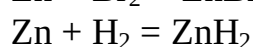
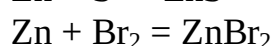
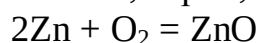
Получение. Цинк можно получить двумя способами: пирометаллургическим и гидрометаллургическим. Для обоих способов вначале цинковую обманку обжигают, чтобы перевести сульфид цинка в оксид. Оксид

цинка восстанавливают или углём, или растворяют в серной кислоте и подвергают электролизу:

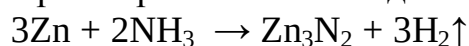


Химические свойства:

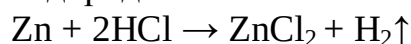
Для цинка характерна только одна степень окисления (+2). Цинк химически активный металл, поэтому взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, фосфором и даже водородом:



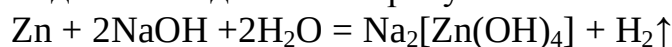
При нагревании взаимодействует с аммиаком, образуя нитрид:



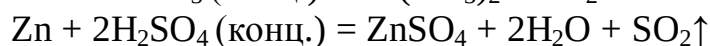
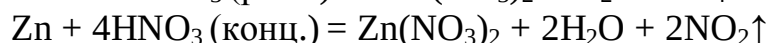
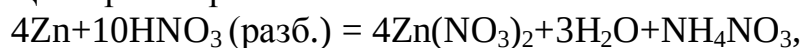
Легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, вытесняя водород:



Реакция цинка с соляной кислотой ускоряется в присутствии солей меди и замедляется в присутствии солей ртути:

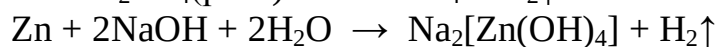
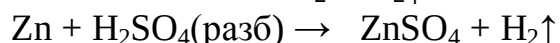
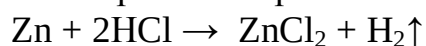


Цинк растворяется в кислотах - сильных окислителях:



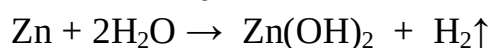
В соединениях проявляет только одну степень окисления (+2);

Растворяется в разбавленных кислотах и щелочах

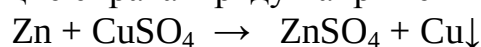


Цинк не разлагает воду, т.к. в водном растворе он быстро покрывается защитной пленкой оксида, которая предохраняет его от коррозии, но способен взаимодействовать с водой и сероводородом при нагревании:

t

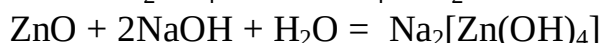
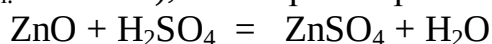


Цинк - сильный восстановитель и вытесняет менее активные металлы (стоящие справа в ряду напряжений) из растворов их солей



Применение. Цинк - это компонент латуни и других сплавов. Используется для изготовления мелких деталей самолётов и автомобилей. Для электрохимической защиты стальных конструкций от коррозии используется в качестве протектора.

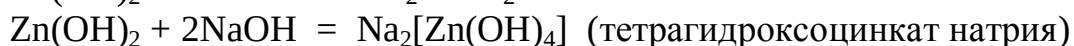
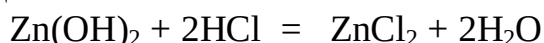
Соединения. Оксид цинка – порошок белого цвета, тугоплавкий ($t_{\text{плавл.}} = 2000^{\circ}\text{C}$), плохо растворяется в воде, является амфотерным оксидом:



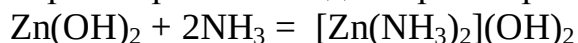
При нагревании комплексный тетрагидроксицинкат-анион дегидратируется: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

Оксид цинка используется как катализатор во многих химических процессах.

Гидроксид цинка также проявляет амфотерные свойства, а потому легко растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей. Он нерастворим в воде.

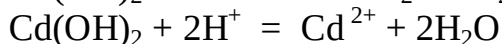
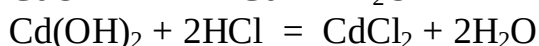
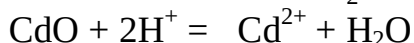
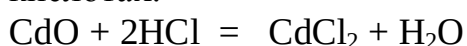


Ион Zn^{2+} является энергичным комплексообразователем с координационным числом 4. В отличие от гидроксида алюминия, гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака:

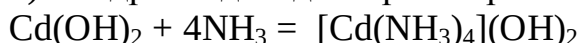


КАДМИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Кадмий - белый, блестящий, мягкий, ковкий металл; очень мало растворяется в неокисляющих кислотах, хорошо растворяется в разбавленной HNO_3 . Кадмий образует только один ряд соединений, где он двухвалентен. Ион Cd^{2+} - бесцветен. Оксид кадмия CdO (коричневого цвета) и гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (белого цвета) проявляют основной характер, растворяясь только в кислотах.



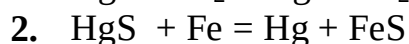
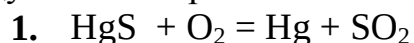
Кадмий является хорошим комплексообразователем (координационное число 4). Гидроксид кадмия растворяется в водном растворе аммиака:



Соединения кадмия очень ядовиты!

РТУТЬ И ЕЁ СОЕДИНЕНИЯ

Ртуть - серебристо-белый, блестящий, единственно жидкий при комнатной температуре металл; обладает низкой электропроводностью (она составляет 1,7% от электропроводности серебра) и большим коэффициентом термического расширения. Ртуть получают из киновари, прокаливая её на воздухе или нагревая с железом:



3. Со многими металлами дает сплавы (амальгамы) (экзотермическое образование). Пары и соединения чрезвычайно ядовиты (накапливаются в организме).

4. Ртуть является малоактивным металлом, с кислородом взаимодействует только при нагревании:

- t
- $$2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}$$
5. А вот с хлором и серой реагирует при обычных условиях:
 $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$
 $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$
 6. Ртуть не растворяется в соляной и разбавленной серной кислоте (в ряду напряжений металлов ртуть находится после водорода; электродный потенциал $\text{Hg}/\text{Hg}^{2+} = +0,85\text{В}$). В воде и щелочах ртуть не растворяется, но взаимодействует с концентрированными азотной и серной кислотами?
 7. С азотной кислотой – образуется нитрат ртути (II):
 $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 8. При растворении ртути в разбавленной азотной кислоте образуется нитрат ртути (I):
 $6\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
 9. При растворении ртути в горячей концентрированной серной кислоте в зависимости от избытка ртути или кислоты образуются соли одновалентной или двухвалентной ртути:
 $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 10. Ртуть растворяется в царской водке:
 $3\text{Hg} + 2\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{HgCl}_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

Пары ртути очень ядовиты!

Применение. Ртуть широко используется для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей хлора, контрольно – измерительных приборов, термометров. Её используют для получения красок, ртутных мазей для лечения кожных заболеваний. Амальгамы ртути используют как восстановители. Соли ртути используют как катализаторы многих химических реакций.

**11.12. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ
ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ.**

К ним относятся **скандий Sc** и его электронные аналоги – **иттрий Y**, **лантан La** и **актиний Ac** (табл.27).

Таблица 27

Электронное строение и физические свойства

Порядковый номер	Название и символ элемента	Валентные электроны	ρ г/см ³	$t^0_{\text{пл.}}$ °C	$t^0_{\text{кип.}}$ °C	Радиус атома, нм
21	Скандий Cr	$3d^1 4s^2$	2,9	1530	2830	0,164
39	Иттрий Y	$4d^1 5s^2$	4,5	1500	3340	0,181
57	Лантан La	$4f^1 5d^1 6s^2$	6,2	920	3450	0,187
89	Актиний Ac	$5f^1 6d^1 7s^2$	10,1	1050	3200	0,203

Электронная структура их атомов выражается формулой $(n-1) d^1 ns^2$, где n - номер внешнего слоя или номер периода, в котором находится элемент. При возбуждении атома внешние s - электроны распариваются, поэтому скандий и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Однако, для всех этих элементов более характерна валентность, равная трём, которая отвечает максимально возможному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях.

Скандий, иттрий, лантан и актиний – серебристо – белые металлы.

По химической активности скандий, иттрий, лантан и актиний уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам. В ряду $Sc - Y - La - Ac$ химическая активность заметно возрастает. С кислородом и хлором скандий и его гомологи энергично взаимодействуют на холоде, с другими неметаллами – при более или менее повышенных температурах. С малоактивными неметаллами образуют тугоплавкие соединения. Металлы подгруппы скандия пока широкого применения не имеют.

11.13. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ.

Эту подгруппу составляют элементы - **титан Ti**, его электронные аналоги – **цирконий Zr**, **гафний Hf** и искусственно полученный в 1964 г. **курчатовий Ku** (табл. 28). Электронная структура их атомов выражается формулой $(n-1) d^2 ns^2$, где n - номер внешнего слоя и ли номер периода, в котором находится элемент. При возбуждении атома внешние s - электроны распариваются, поэтому скандий и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Но более характерно для них четырёхвалентное состояние, отвечающее максимальному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях.

Таблица 28

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название и символ элемента	Валентные электроны	ρ г/см ³	$t^0_{пл}$ °C	$t^0_{кип}$ °C	Радиус атома, нм
22	Титан Ti	$3d^2 4s^2$	4,5	1668	3500	0,146
40	Цирконий Zr	$4d^2 5s^2$	6,5	1852	3600	0,160
72	Гафний Hf	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	13,1	2200	5400	0,159
104	Курчатовий Ku	$5f^{14} 6d^2 7s^2$	18	2100	5500	0,160

В ряду $Ti - Zr - Hf - Ku$ устойчивость двух – и трёхвалентного состояния уменьшается, а четырёхвалентного возрастает.

Титан, цирконий и гафний являются типичными металлами, напоминающими по внешнему виду сталь. Они тугоплавки, хорошо поддаются механической обработке. Однако присутствие в этих металлах примесей

кислорода, азота, углерода или водорода весьма отрицательно сказываются на их пластичности, ковкости и прочности на разрыв.

Титан и его гомологи покрываются на воздухе прочной защитной плёнкой, поэтому при обычной температуре они коррозионно – устойчивы в атмосферных условиях и химически устойчивы во многих агрессивных средах. В азотной кислоте титан, цирконий и гафний пассивируются. Концентрированная соляная кислота растворяет при нагревании только титан. В кислороде титан, цирконий и гафний сгорают, образуя диоксиды ЭО_2 . Они энергично соединяются также с галогенами, азотом и углеродом.

Титан и цирконий имеют большое значение для металлургии.

11.14. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ.

Эту подгруппу составляют элементы **ванадий V** и его электронные аналоги – **ниобий Nb**, **тантал Ta** и синтезированный **нильсборий Ns** (табл.29).

Таблица 29

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название и символ элемента	Валент- ные электроны	ρ г/см ³	$t^0_{\text{пл.}}$ °C	$t^0_{\text{кип.}}$ °C	Радиус атома, нм
23	Ванадий V	$3d^3 4s^2$	6,1	1919	3400	0,134
41	Ниобий Nb	$4d^3 5s^2$	8,57	2460	5400	0,146
73	Тантал Ta	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	16,6	3000	5600	0,146
105	Нильсборий Ns	$5f^{14} 6d^3 7s^2$				

Электронная структура их атомов выражается формулой $(n-1) d^3 ns^2$, где n - номер внешнего слоя и ли номер периода, в котором находится элемент.

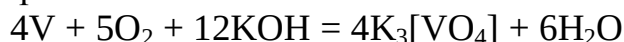
При возбуждении атома внешние s-электроны распариваются, поэтому ванадий и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Для этих элементов возможны также трёх- и четырёхвалентные состояния, но более характерным является пятивалентное состояние, отвечающее максимальному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях.

В ряду V – Nb – Ta устойчивость соединений с низшей валентностью элемента падает, а с максимальной - возрастает.

Ванадий, ниобий и тантал – металлы серого цвета. Чистые металлы ковкие. В свободном состоянии ванадий, ниобий и тантал весьма стойки к химическим воздействиям и обладают высокими температурами плавления. Они вместе с хромом, вольфрамом относятся к тугоплавким металлам. Ванадий растворяется в плавиковой кислоте и в кислотах, являющихся сильными окислителями (концентрированная серная H_2SO_4 , HNO_3 кислоты, царская водка). Например:



Ниобий и тантал взаимодействуют только с плавиковой кислотой в присутствии окислителей. Растворы щелочей на ванадий, ниобий и тантал не действуют, но в расплавах NaOH и KOH в присутствии кислорода они растворяются:



Важнейшей областью применения ванадия является металлургия специальных сталей. Ниобий – один из компонентов многих жаростойких сплавов. Из тантала делают нагреватели высокотемпературных печей.

11.15. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ.

К ним относятся – **хром Cr, молибден Mo, вольфрам W** (табл.30).

Таблица 30

Электронное строение и физические свойства

Порядковый номер	Название и символ элемента	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^0_{пл.}$ °C	$t^0_{кип.}$ °C	Радиус атома, нм
24	Хром Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	7,2	1857	2672	0,127
42	Молибден Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	10,2	2610	2560	0,137
74	Вольфрам W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	19,3	3410	5660	0,140

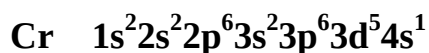
В их атомах не достроен *d* - подуровень предпоследнего уровня. Электронная структура их атомов выражается формулой ... ***(n-1)d⁴ns²***. У атомов хрома и молибдена происходит провал одного s – электрона с внешнего слоя на предвнешний. Однако их соединения одновалентны неизвестны. Все эти металлы проявляют степень окисления (+6), устойчивы также соединения молибдена и вольфрама со степенью окисления (+4). Для хрома типичны степени окисления (+3) и (+6). Хром, молибден и вольфрам – голубовато-серебристые и серовато – белые металлы. При нагревании они реагируют с галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором. Образуют сплавы со многими металлами, главным образом, с тяжёлыми.

Химические свойства:

В ряду Cr – Mo – W химическая активность падает.

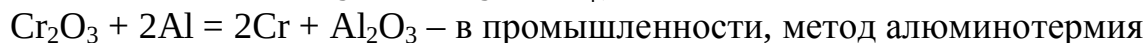
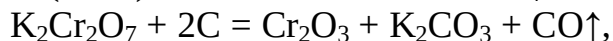
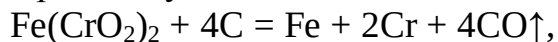
С увеличением степени окисления элементов у их оксидов и гидроксидов закономерно происходит ослабление основных свойств и усиление кислотных. Высшим оксидам RO₃ соответствуют кислоты H₂RO₄. В том же направлении происходит усиление окислительных свойств соединений.

ХРОМ - Cr- серебристо-белый с голубоватым оттенком металл, встречается в природе в виде хромита железа Fe(CrO₂)₂ (**хромистый железняк**) и хромата свинца PbCrO₄. Электронная конфигурация атома хрома



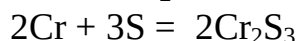
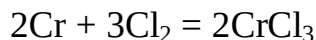
Получение:

Хром получают восстановлением:

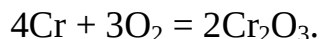


Химические свойства:

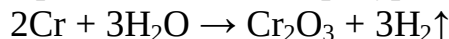
Хром при обычных условиях очень инертный, а при нагревании взаимодействует со многими неметаллами (углеродом, фосфором, азотом, кремнием, галогенами, серой):



При непосредственном взаимодействии с кислородом получается оксидная плёнка.



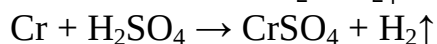
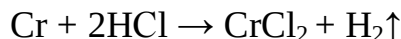
При высокой температуре хром реагирует с водой:



Хром не растворяется в концентрированных серной и азотных кислотах на холоде (пассивируется), но растворяется в них при нагревании:



Хром также взаимодействует с растворами соляной и серной кислоты разбавленными:



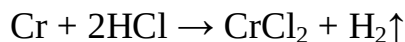
Применение

Хром используется для получения нержавеющей сталей и различных сплавов, применяется для хромирования изделий.

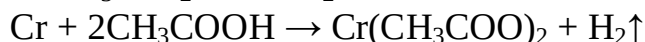
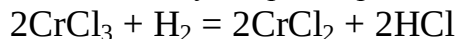
Соединения хрома со степенью окисления (+2)

Получение:

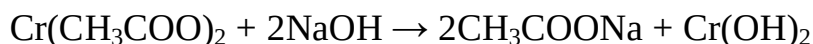
Эти соединения получают растворением хрома в кислотах без доступа воздуха:



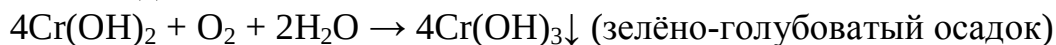
голубой раствор



Свойства:



Степень окисления: (+2) очень неустойчивая и даже кислород воздуха окисляет Cr^{+2} до Cr^{+3} :

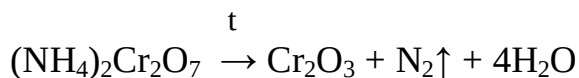
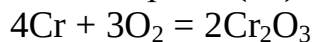


При нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_2$ разлагается.

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА СО СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ (+3)

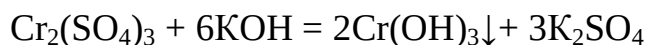
Они напоминают по свойствам соединения Al^{+3} .

Оксид хрома (III) получают:

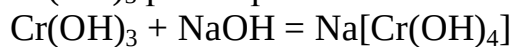


Реакция разложения дихромата аммония идёт после непродолжительного нагревания самопроизвольно с большим выделением энергии и газообразных продуктов («химический вулкан»).

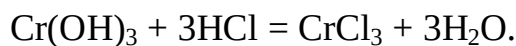
Оксид хрома (III) малорастворим в воде и в кислотах. Это тёмно-зелёный порошок. Соответствующий ему гидроксид, обладает амфотерными свойствами:



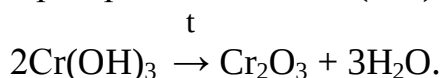
$Cr(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи:



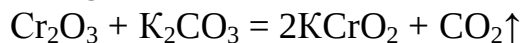
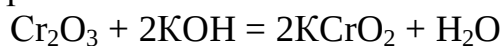
и в кислотах:



При прокаливании $Cr(OH)_3$ разлагается:



При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами или карбонатами получают метакромиты:

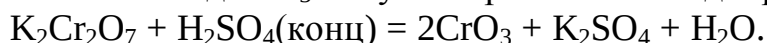


Соли Cr^{+3} в промышленности используются для получения хромовой кожи.

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА СО СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ (+6)

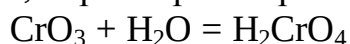
В этих соединениях по свойствам хром напоминает S^{+6} .

Кислотный оксид CrO_3 получают разложением дихромовой кислоты:

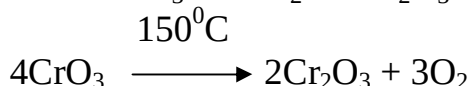
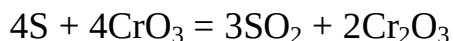


Свойства:

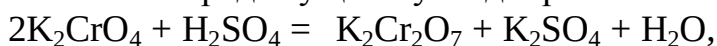
Оксид хрома (VI) CrO_3 является ангидридом хромовой и дихромовой кислот, хорошо растворим в воде:



при разбавлении переходит в хромовую кислоту

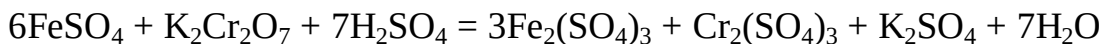
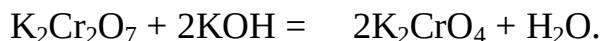


В кислой среде существуют дихроматы:



желтый оранжевый

а в щелочной среде - хроматы:



в нейтральной среде:



Металлический хром и его соединения находят широкое применение в технике. Твёрдость и пластичность хрома используют в химической промышленности. Бихромат калия используется как окислитель. Бихроматы калия и натрия применяют для дубления кож, в качестве протравы при крашении тканей, как окислители в производстве красителей, как ингибитор коррозии металлов и сплавов.

11.16. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VII ГРУППЫ.

К ним относятся - **марганец Mn, технеций Tc, рений Re** (табл.31). Их атомы имеют на последнем уровне по два электрона и по пять электронов на *d* - орбиталях предпоследнего электронного уровня. Электронная структура их атомов может быть выражена формулой **(n-1) d⁵s²**. Низшая валентность марганца и его аналогов равна двум, что отвечает возбуждению внешних *s* – электронов. Характерными для этих элементов являются также трёх-, четырёх-, пяти-, шести- и семивалентные состояния.

Таблица 31

Электронное строение и физические свойства

Поряд- ковый номер	Название и символ элемента	Валентные электроны	t ⁰ пл. °C	t ⁰ кип. °C	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
25	Марганец Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	1244	1962	7,45	0,131
43	Технеций Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	2172	4876	11,5	0,136
75	Рений Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	3180	5600	20,53	0,137

Марганец в свободном состоянии в природе не встречается. На его долю приходится 0,1% массы земной коры. Технеций в земной коре практически не содержится. Рений – редкий элемент. Большое практическое значение имеет марганец.

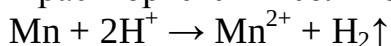
Физические свойства:

В компактном состоянии это серебристо-белые, тугоплавкие металлы, похожие по внешнему виду на железо или платину.

Химические свойства:

1. В ряду Mn – Tc – Re химическая активность понижается. Mn – металл средней активности, в ряду напряжений стоит до водорода

и растворяется в соляной и серной кислотах:



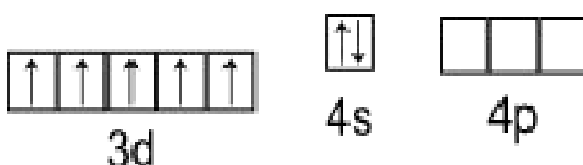
2. Re и Tc стоят в ряду напряжений после водорода. Они реагируют только с азотной кислотой:



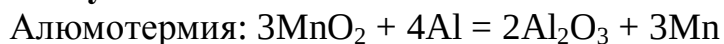
3. С увеличением степени окисления усиливается кислотный характер оксидов и гидроксидов. (RO – основные; R_2O_7 – кислотные, им соответствуют кислоты HRO_4).

МАРГАНЕЦ Mn

Электронная конфигурация валентного слоя

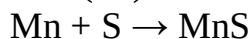


Получение

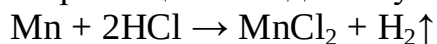


Химические свойства:

Металл средней активности. На воздухе покрывается тонкой плёнкой оксидов. Для марганца характерны различные соединения со степенями окисления: (+2), (+3), (+4), (+6) и (+7). Он проявляет восстановительные свойства при взаимодействии с неметаллами, даёт продукты со степенью окисления (+2):

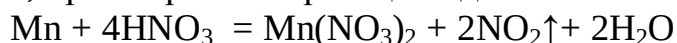


Марганец взаимодействует с растворами кислот:



При этом образуются соединения двухвалентного марганца.

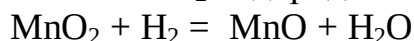
Концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют марганец, однако, при нагревании реакция идёт с азотной кислотой:



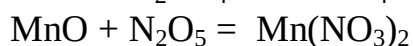
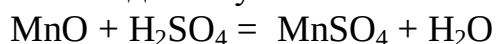
Соединения Mn(II).

Марганец образует ряд оксидов и гидроксидов, кислотнo–основные свойства которых зависят от степени окисления марганца.

ОКСИД МАРГАНЦА (II) MnO – порошок зеленовато – серого цвета. Имеет основной характер, получается восстановлением природного пиролюзита MnO_2 водородом:

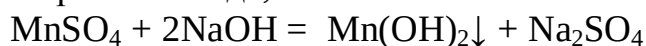


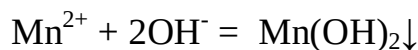
Взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами:



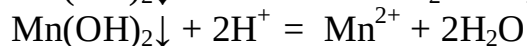
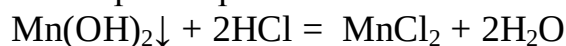
Оксид марганца (II) в воде нерастворим.

ГИДРОКСИД МАРГАНЦА (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – светло-розовое, нерастворимое в воде, основание:

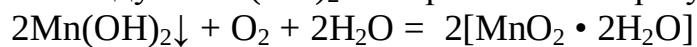




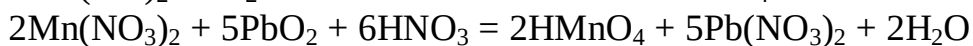
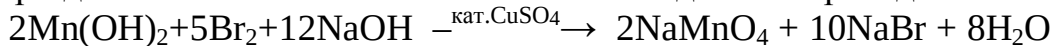
Легко растворим в кислотах:



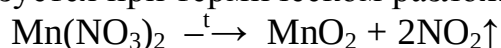
На воздухе $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро темнеет в результате окисления:



При действии сильных окислителей наблюдается переход Mn^{2+} в MnO_4^-



ОКСИД МАРГАНЦА (IV) MnO_2 - при обычных условиях наиболее устойчив из всех оксидов. Это вещество чёрного цвета, нерастворимое в воде. Образуется при термическом разложении нитрата марганца (II):

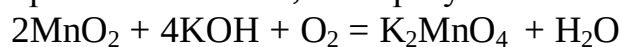


При сильном нагревании теряет кислород, превращаясь в Mn_2O_3 (при 600°C) или Mn_3O_4 (при 1000°C).

Оксид марганца (IV) проявляет амфотерные свойства и поэтому сплавляется со щелочами, образуя **манганиты**:

$\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, если реакция проводится без доступа воздуха.

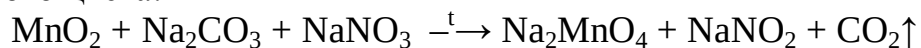
Если реакция проводится в присутствии кислорода воздуха, который играет роль окислителя, то образуется **манганат**:



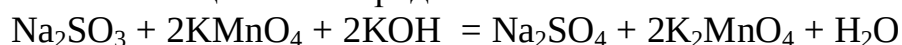
Сильный окислитель:



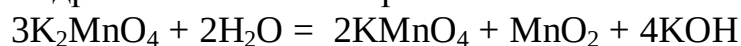
При сплавлении с содой и селитрой образует манганат натрия тёмно - зелёного цвета:



Манганаты также могут быть получены при восстановлении перманганатов в щелочной среде:



Гидролиз манганатов протекает по схеме:

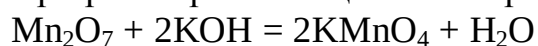


За способность обратимо менять окраску манганат калия называют "минеральным хамелеоном".

ОКСИД МАРГАНЦА (VII) Mn_2O_7 - тёмно-зелёная жидкость, кислотный оксид. Получается действием концентрированной серной кислоты на кристаллический перманганат калия KMnO_4 (марганцевая кислота HMnO_4 нестабильна):



При растворении в щелочах образует перманганаты:



ПЕРМАНГНАТ КАЛИЯ KMnO_4 - тёмно-фиолетовое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Сильный окислитель. При нагревании разлагается с выделением кислорода:



Тривиальное название – **марганцовка**

11.17. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VIII ГРУППЫ.

К ним входят три "триады" элементов: первую триаду образуют **железо, кобальт, никель**, вторую - **рутений, родий, палладий**, третью- **осмий, иридий, платина** (табл. 32,33). На внешних орбиталях этих элементов содержится не более двух электронов, следовательно, для них не характерно присоединение электронов, что свидетельствует об их металлическом характере.

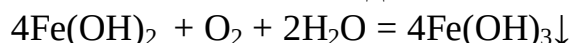
Таблица 32

Электронное строение и физические свойства подгруппы железа

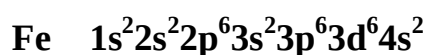
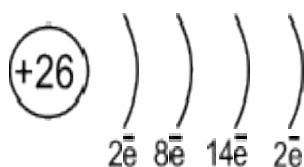
Порядковый номер	Название и символ элемента	Валентные электроны	$t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	ρ г/см ³	Радиус атома, нм
26	Железо Fe	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	1536	2770	7,9	0,128
27	Кобальт Co	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	1495	2255	8,9	0,125
28	Никель Ni	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	1455	2140	8,9	0,124

ЖЕЛЕЗО – самый распространённый после алюминия металл на земном шаре. Его масса составляет 4% всей массы земной коры.

Железо - металл серебристого цвета, довольно мягкий и пластичный. Является активным восстановителем, окисляется на воздухе. Соединения Fe^{2+} довольно легко окисляются до Fe^{3+} :

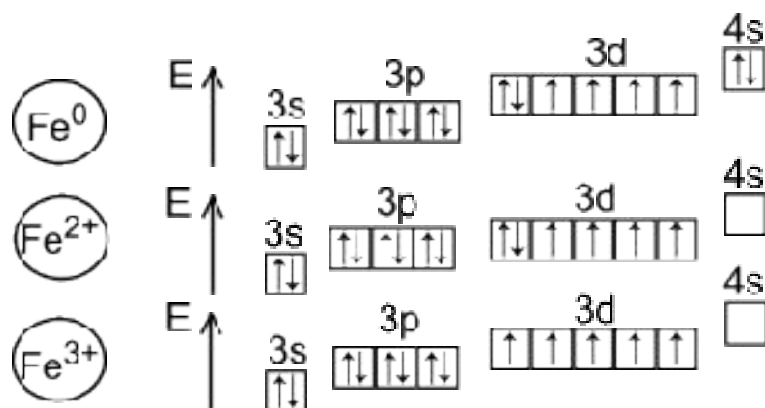


Железо встречается в природе в виде минералов: Fe_3O_4 - магнитный железняк (**магнетит**), Fe_2O_3 - **красный железняк**, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - **бурый железняк**, FeS_2 - **пирит**.



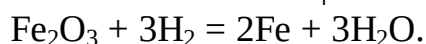
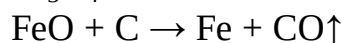
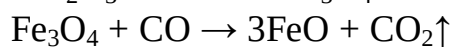
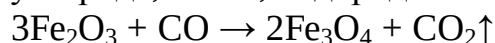
Металл средней активности, восстановитель.

Основные степени окисления (+2), (+3)



Получение:

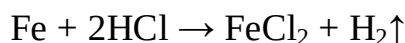
Восстановлением оксидов при высокой температуре с помощью окиси углерода, кокса, водорода:



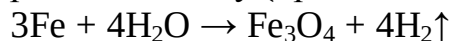
Химические свойства:

Для железа наиболее характерной степенью окисления является (+3), возможна и (+2), мало встречается (+6).

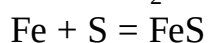
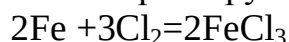
1. В ряду активности металлов железо стоит левее водорода и вытесняет его из кислот:



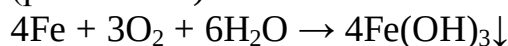
2. При нагревании железо растворяется в кислотах – сильных окислителях. При высокой температуре (800⁰C) железо разлагает воду (промышленный способ получения водорода):



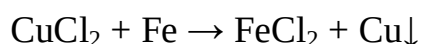
3. Железо реагирует с активными неметаллами:



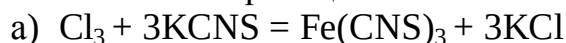
4. На воздухе железо легко окисляется в присутствии влаги (ржавление):



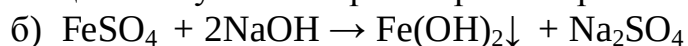
5. Железо вытесняет менее активные металлы из растворов их солей:



6. Качественные реакции на ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} :

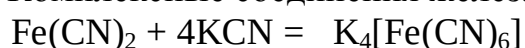


цвет полученного раствора - кроваво- красный



осадок зелёного цвета

Комплексные соединения железа:



гексацианоферрат (II) калия, или
жёлтая кровавая соль



гексацианоферрат (III) калия, или
красная кровяная соль

Применение:

Широко используются в промышленности сплавы железа с углеродом (стали, чугуны). На основе Fe_2O_3 получаются ферриты, важнейшие магнитные материалы для современной техники. Железо используется как катализатор во многих химических производствах. Оно входит в состав ферментов, катализирующие различные биохимические реакции.

Химические свойства:

1. На воздухе железо легко окисляется в присутствии влаги (ржавление):

$$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$$
 Накалённая железная проволока горит в кислороде, образуя окалину - оксид железа (II,III):

$$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$$
2. При высокой температуре ($700\div 900^\circ\text{C}$) железо реагирует с парами воды:

$$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$$
3. Железо реагирует с неметаллами при нагревании:

$$2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{t} 2\text{FeBr}_3$$

$$\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{FeS}$$
4. Железо легко растворяется в разбавленной соляной и серной кислоте:

$$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$$

$$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$$
 В концентрированных кислотах—окислителях железо растворяется только при нагревании

$$2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

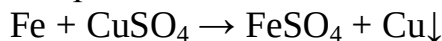
$$\text{Fe} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$
 (на холоде концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют железо).
5. Железо вытесняет металлы, стоящие правее его в ряду напряжений из растворов их солей.

$$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}\downarrow$$

Задача 64. Железную пластинку массой 5,2 кг продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна её масса:

Решение:

Железо стоит в ряду напряжений левее меди, поэтому оно вытесняет медь из растворов её солей:



Выделяющаяся медь оседает на железной пластинке.

Количество вещества:

$$\nu(\text{CuSO}_4) = 1,6/160 = 0,01 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Fe}) = 5,2/56 = 0,093 \text{ моль}$$

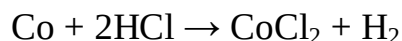
Сульфат меди находится в недостатке. В реакцию вступило 0,01 моль Fe и образовалось 0,01 моль Cu. Масса пластинки после реакции равна:

$$m = 5,2 + m(\text{Cu}) - m(\text{Fe}) = 5,2 + 0,01 \cdot 64 - 0,01 \cdot 56 = 5,28$$

Ответ: 5,28 г

КОБАЛЬТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

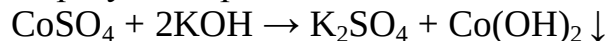
По химической активности кобальт уступает железу. Кобальт вполне устойчив к воде и воздуху. Он легко растворяется в кислотах - окислителях и медленно в обычных кислотах:



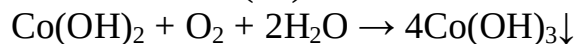
В простых соединениях у кобальта наиболее устойчива степень окисления (+2), в комплексных (+3). Водные растворы солей кобальта (II) обычно окрашены в розовый цвет. Кислород окисляет кобальт лишь при температурах выше 300⁰С. При нагревании (особенно в виде порошка) кобальт взаимодействует со многими неметаллами.

Гидроксид кобальта (II)

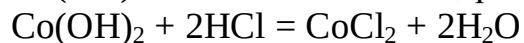
Образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):



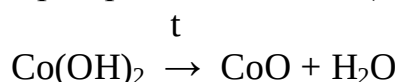
На воздухе розовый осадок Co(OH)_2 постепенно буреет, превращаясь в гидроксид кобальта (III):



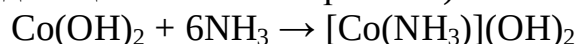
Co(OH)_2 - слабое основание, растворимое в сильных кислотах:



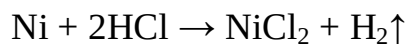
При прокаливании Co(OH)_2 образует оксид кобальта (II) CoO :



Соединения кобальта склонны к комплексообразованию (координационное число равно 6):

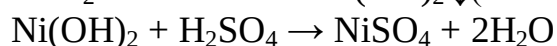
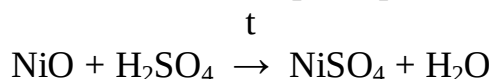


НИКЕЛЬ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ. Никель не окисляется на воздухе и легко растворяется в разбавленной азотной кислоте, медленно в соляной и серной кислотах

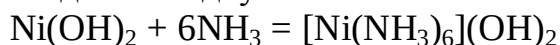


Химическая стойкость никеля обусловлена его склонностью к пассивированию, связанному с образованием на поверхности металла защитной оксидной плёнки. С кислородом он начинает взаимодействовать только при 500°C. И лишь в измельчённом состоянии при нагревании никель реагирует с галогенами, серой и другими неметаллами.

Ион Ni^{2+} в водных растворах имеет зелёную окраску. Для никеля наиболее характерна степень окисления (+2). Оксид и гидроксид никеля проявляют основной характер.



Соединения двухвалентного никеля могут давать комплексы с аммиаком:



ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ. Все платиновые металлы относятся к числу малораспространённых элементов. В природе они встречаются только в самородном состоянии. К ним относятся: 1) легкие платиновые металлы – рутений **Ru**, родий **Rh**, палладий **Pd**, и 2) тяжелые платиновые металлы – осмий, иридий **Ir**, платина **Pt**.

Таблица 33

Электронное строение и физические свойства

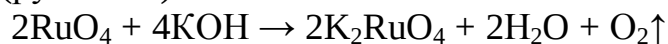
Атомный номер	Название и символ элемента	Относит. атомная масса	Валентные электроны	Радиус атома, нм	$t_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	ρ г/см ³
44	Рутений Ru	101,0	...4d ⁷ 5s ¹	0,134	2250	12,4
45	Родий Rh	102,9	...4d ⁸ 5s ¹	0,134	1966	12,4
46	Палладий Pd	106,4	...4d ¹⁰ 5s ⁰	0,137	1552	12,0
76	Осмий Os	190,2	...5d ⁶ 6s ²	0,135	3000	22,5
77	Иридий Ir	192,2	...5d ⁷ 6s ²	0,135	2450	22,4
78	Платина Pt	195,0	...5d ⁹ 6s ¹	0,138	1773	21,5

Элементы платиновой группы в свободном виде представляют серебристо-белые, достаточно тугоплавкие металлы.

Все они, кроме осмия, не окисляются на воздухе и очень стойки против действия многих химических реагентов. В соединениях платиновые металлы проявляют различные степени окисления и сильно выраженную склонность к образованию комплексных соединений.

Химические свойства платиновых металлов имеют много общего. Удобнее всего проследить это, если рассматривать диады, образованные стоящими одним под другим легким и тяжелым платиновыми металлами.

Рутений, осмий хрупкие и очень твердые металлы. При действии кислорода и сильных окислителей они образуют оксиды RuO_4 и OsO_4 . Это легкоплавкие жёлтые кристаллы. Пары обоих соединений имеют резкий, неприятный запах и очень ядовиты. Оба соединения легко отдают кислород, восстанавливаясь до RuO_2 и OsO_2 или до металлов. Со щелочами RuO_4 даёт соли (рутенаты):



OsO_4 даёт с гидроксидом калия комплексное соединение $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

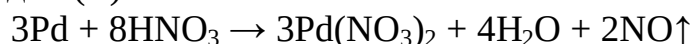
Родий и иридий менее твердые и хрупкие, чем рутений и осмий. В виде сплавов родий и иридий очень медленно растворяются в “царской водке” с образованием комплексных кислот. Компактные родий и иридий нерастворимы даже в “царской водке” при нагревании. При прокаливании в атмосфере кислорода оба металла образуют оксиды Rh_2O_3 и IrO_2 , разлагающиеся при высоких температурах.

ПЛАТИНА - пластичный, сравнительно мягкий металл, устойчив на воздухе. На платину кислоты не действуют. Платина растворяется при слабом нагревании в «царской водке», в ней же растворяется и палладий с образованием комплексных соединений соответственно - гексахлорплатиновой кислоты и тетрахлорпалладиевой кислоты. Гексахлорплатиновая кислота представляет собой красно-коричневые кристаллы состава $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из ее солей большое значение для получения платины имеет гексахлорплатинат аммония - светло-желтые кристаллы, малорастворимые в воде. При прокаливании они разлагаются:



Из-за своей жаростойкости и химической инертности платина применяется в химической промышленности для изготовления коррозионно-стойких деталей аппаратуры. В мелкораздробленном состоянии (“платиновая губка”) используется как катализатор.

ПАЛЛАДИЙ – самый лёгкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий. В химическом отношении он менее инертен. При нагревании окисляется кислородом. Палладий, подобно серебру, но в отличие от прочих платиновых металлов, растворяется при нагревании в азотной и концентрированной серной кислотах с образованием нитрата и сульфата палладия (II):



Все платиновые металлы поглощают водород, особенно платина и палладий. Последний может поглотить до 900-1000 объемов водорода, при этом металл увеличивается в объеме и покрывается трещинами.

Вопросы и задачи для самоконтроля знаний:

1. Какие металлы способны реагировать со щёлочью?
2. В смесь растворов нитрата свинца (II) и сульфата меди (II) погрузили алюминиевую пластинку. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.
3. Сколько граммов оксида магния образуется при сжигании магния массой 12 г? Ответ: 20 г.
4. При взаимодействии 6,4 г неизвестного металла с концентрированным раствором кислоты образуется соль двухвалентного металла и выделяется 4,48 л газа, содержащего 30,43 % азота и 69,57 % кислорода. Относительная плотность газа по водороду равна 23 . Определите металл. Ответ: медь.
5. Смесь порошков железа и меди массой 10 г обработали раствором соляной кислоты, при этом выделился газ объёмом 2,24 л. Определите массовые доли металлов в смеси.
6. Металл массой 0,86 г при реакции с водой вытесняет газ объёмом 246,4 мл (н.у.) Какой это металл?
7. Вычислите массы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ и воды, необходимые для приготовления раствора массой 500 г, с массовой долей Na_2CO_3 10,6%.
8. Сколько гидрокарбоната кальция должно прореагировать с гашёной известью, чтобы получилось карбоната кальция массой 250 г?
9. Жёсткость воды равна 4,35 мг–экв./л. Сколько соды нужно прибавить к 1 м³ этой воды для устранения жёсткости?
10. Сколько оксида хрома (III) и азота образуется при разложении дихромата аммония массой 27 г?
11. В каком из природных минералов: MnO_2 (пиролюзит) или MnCO_3 (марганцевый шпат) больше массовая доля (в %) марганца?
12. Составьте термохимическое уравнение, если при сгорании алюминия массой 28 г в кислороде выделяется 860 кДж теплоты.
13. Вычислите объём водорода, образующегося при действия избытка щёлочи на алюминий массой 81 г.
14. Хром с кислородом образует оксид, содержащий кислород 23,5% (масс.). Определите эквивалент хрома и написать форму его оксида.
15. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов хлорида и сульфата марганца (II), если анод угольный.
16. Какие степени окисления характерны для железа? Определите степени окисления железа в следующих соединениях: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, BaFeO_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$.

17. Анодным или катодным покрытием является никель для меди, для цинка?
18. Вычислите, какой объём 2М раствора соляной кислоты расходуется на растворение железа массой 0,56 г?

ТЕСТЫ К 11 ГЛАВЕ.

1. На внешнем энергетическом уровне три электрона имеются у атомов металлов:
А) калия, галлия
В) кальция, бария
С) алюминия, индия
D) алюминия, кальция
2. Металлом, строение внешнего энергетического уровня которого $5s^2$, является:
А) натрий
В) кальций
С) стронций
D) барий
3. Щелочной металл натрий встречается в природе в виде:
А) оксида
В) карбоната
С) гидроксида
D) хлорида
4. Свойства металлов наиболее схожи в паре веществ:
А) серебро и натрий
В) кальций и барий
С) цинк и железо
D) алюминий и магний
5. Кальций входит в состав:
А) питьевой воды
В) поташа
С) поваренной соли
D) мрамора
6. Из навески медь(II)-оксида массой 160 г, массовая доля примесей в котором 10%, можно получить медь массой (в граммах):
А) 156,2
В) 115,2
С) 23,5
D) 34,4.
7. Сумма коэффициентов в уравнении химической реакции взаимодействия серебра с разбавленной азотной кислотой равна:
А) 16 В) 8 С) 13 D) 16
8. Формула вещества, пропущенного в схеме химических превращений $Al \rightarrow AlCl_3 \rightarrow X \rightarrow K[Al(OH)_4]$:
А) $Al(NO_3)_3$

- В) $\text{Al}(\text{OH})_3$
С) AlCl_3
D) AlPO_4
9. Набор реактивов, при помощи которого можно обнаружить катионы Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ag^+ , включает:
А) гидроксид натрия, сульфат калия, нитрат калия;
В) сульфат калия, хлорид натрия, йодид калия;
С) гидроксид натрия, карбонат калия, йодид натрия;
D) йодид калия, хлорид натрия, нитрат калия.
10. Какой самый тяжёлый и самый лёгкий металл?
1) Ca 2) Li 3) Hg 4) Os 5) Pb 6) Al
А) 4 и 1
В) 5 и 1
С) 4 и 2
D) 5 и 6
11. Как называется вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния?
А) лёгкая
В) тяжёлая
С) мягкая
D) обладающая временной жёсткостью
12. Сколько требуется хлорида алюминия для приготовления 0,2М раствора объёмом 0,5 л?
А) 13,35
В) 133,5
С) 26,7
D) 44,5
13. Найдите абсолютную массу (кг) атома меди
А) 32
В) $10,63 \cdot 10^{-26}$
С) 64
D) $64 \cdot 10^{-23}$
14. 13,5 г алюминия растворили в азотной кислоте. Определите массу (г) образовавшегося нитрата аммония
А) 21,2
В) 16,5
С) 15
D) 17,8
15. Какие металлы получают пирометаллургическим способом?
1. Na; 2. Al; 3. Fe; 4. Zn; 5. Ca; 6. Cr;
А) 3, 4, 6
В) 1, 2, 5
С) 2, 3, 6
D) 3, 4, 5

ЧАСТЬ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 12. Общие понятия

12.1. Предмет и пути развития органической химии

Органическая химия - это химия соединений углерода – углеводов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

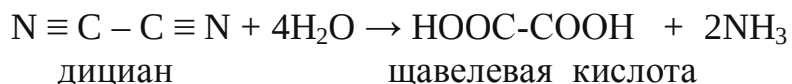
Соединения, в состав которых входит углерода, называются органическими. Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто - кислород, азот и галогены, реже - фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение: органические соединения – это углеводороды (соединения углерода с водородом) и их производные.

С такими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Люди использовали природные органические вещества и получали из них различные продукты, например, спиртные напитки из сахаристых веществ, уксус из прокисшего вина, эфирные вещества и красители из растений, сахар из сахарного тростника, органические красители (пурпур, индиго, ализарин) и др.. Постепенно люди научились видоизменять эти вещества и воспроизводить природные процессы в расширенных масштабах и в условиях, отличных от природных.

Одним из первых методов переработки природных веществ была перегонка. С её помощью, например, из уксуса была получена уксусная кислота (IX в.), из бродящих жидкостей – этиловый спирт (XI в.), а затем из спирта – перегонкой с серной кислотой – этиловый эфир (XVI в.), из природных смол – янтарная и бензойная кислоты.

В 1807 г. шведский учёный - химик Й.Я. Берцелиус и его сторонники полагали называть вещества, полученные из растений и живых организмов, органическими, и создали виталистическую теорию, суть которой излагается следующими образом: органические вещества возникают только в живом организме под влиянием особой, сверхъестественной «жизненной силы». Это означало, что получить органические вещества путём синтеза из неорганических веществ невозможно, что между органическими и неорганическими соединениями лежит непреодолимая пропасть. Именно Берцелиус ввёл понятия органические вещества и органическая химия. Учение виталистов тормозило развитие органической химии, ограничивало попытки синтеза органических веществ. Однако оно вскоре было опровергнуто практикой, химическими экспериментами:

1824 г. - немецкий учёный-химик Ф. Вёлер осуществил первый синтез органических веществ – получил щавелевую кислоту путём взаимодействия двух неорганических веществ – дициана и воды:

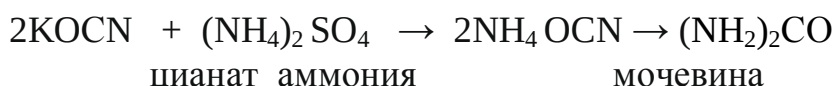


1828 г. - Ф. Вёлер искусственно получил мочевину – продукт жизнедеятельности животных организмов.

Исходным веществом при этом была неорганическая соль – цианид калия, при окислении которой образуется циановокислый калий:



Обменным разложением KOCN с сульфатом аммония получается цианат аммония (циановокислый аммоний), который при нагревании превращается в мочевины:



1842 г. - русский учёный Н.Н.Зинин путём восстановления нитробензола получил анилин, который является ценным сырьём для получения разных красок текстильной промышленности.

1845 г. - немецкий химик А.Кольбе синтезировал уксусную кислоту. В качестве исходных веществ он использовал древесный уголь, серу, хлор и воду.

1854 г. - французский учёный М. Бертло синтезировал вещества, относящиеся к жирам.

1861 г. – впервые русский учёный А.М.Бутлеров получил первое синтетическое сахаристое вещество.

1932 г. - по методу русского учёного академика С.В.Лебедева началось промышленное производство синтетического каучука.

Эти и другие достижения химиков требовали теоретического объяснения и обобщения возможных путей синтеза органических соединений и связи их свойств со строением.

Органическая химия как наука оформилась в начале XIX в. Исторически первой теорией органической химии была теория радикалов (Ж.Дюма, Ю.Либих, И.Берцелиус). Химиками было обнаружено, что при химических превращениях группы из нескольких атомов в неизменном виде переходят из молекулы одного вещества в молекулу другого вещества, подобно тому, как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов. Такие «неизменяемые» группы атомов получили название радикалов. Однако вскоре было установлено, что в органических радикалах атомы водорода могут замещаться даже на такие отличные от водорода по химической природе атомы, как атомы хлора, и при этом тип химического соединения сохраняется.

Теорию радикалов сменила более совершенная и охватывающая больший экспериментальный материал теория типов (О.Лоран, Ш.Жерар, Ж.Дюма).

Теория типов классифицировала органические вещества по типам превращений. К типу водорода относили углеводороды, к типу хлороводорода – галогенопроизводные, к типу воды – спирты, эфиры, кислоты и их ангидриды, к типу аммиака – амины. Однако накапливающийся огромный экспериментальный материал уже не укладывался в известные типы и, кроме того, теория типов не могла предсказать существование и пути синтеза новых органических соединений. Развитие науки требовало создания новой, более прогрессивной теории, для рождения которой уже существовали некоторые предпосылки: установлена четырехвалентность углерода (А.Кекуле и А.Кольбе, 1857 год), показана способность атома углерода образовывать цепочки атомов (А.Кекуле и А.Купер, 1857 год).

В природе органических веществ больше, чем неорганических (больше 27 млн. - органических веществ и неорганических - около 650 тыс.). В настоящее время органическую химию чаще всего называют *химией соединений углерода*.

Многообразие органических соединений, их свойства и превращения объясняет созданная великим русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым в 1861 г. **теория химического строения**, которая позволила химикам познать внутреннее строение молекулы, понять сущность химических процессов, предсказывать новые пути синтеза органических соединений.

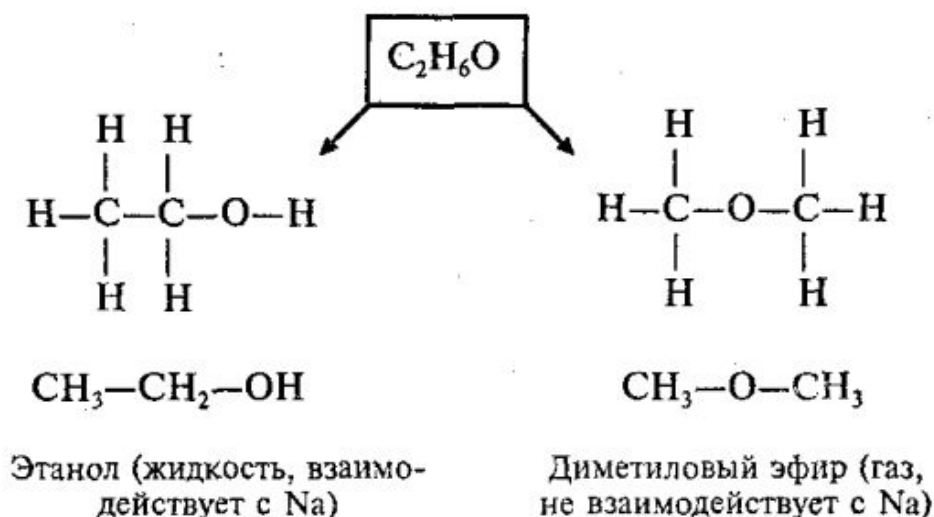
Основные положения теории химического строения:

1. Химические вещества построены определённым образом, т.е. имеют строгий порядок в чередовании атомов в молекуле, определённую закономерность во влиянии атомов друг на друга (как соседних, так и через другие атомы). Молекула - не есть беспорядочное скопление атомов. Атомы в молекулах соединены между собой в определённом порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Изменение последовательности расположения атомов приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и порядка соединения атомов в молекуле, т.е. **строения молекул**. В результате каждое вещество имеет свои особые физические и химические свойства.

Изомерия - это явление существования веществ с одинаковым качественным и количественным составом, но обладающих различными свойствами.

Например, составу вещества C_2H_6O отвечают два разных соединения: диметиловый эфир (CH_3-O-CH_3) и этиловый (винный) спирт (C_2H_5OH). Эта приведенная пара соединений – один из примеров, иллюстрирующих явление изомерии (1823 г.). Диметиловый эфир – это газ без запаха, нерастворимый в воде, $t^0_{пл.} = -138^0C$, $t^0_{кип.} = -23,6^0C$; этиловый спирт – жидкость с запахом, растворимая в воде, $t^0_{пл.} = -114,5^0C$, $t^0_{кип.} = 78,3^0C$. Если реакция с натрием у спирта пойдёт, то эфир не реагирует с ним. $2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$



Изомеры - это вещества, которые имеют одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но разное строение молекул, а потому и обладающие разными свойствами.

Впервые такие соединения обнаружил в 1830 г. Я. Берцелиус.

3. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние.

В дальнейшем развитии и обосновании теории строения органических соединений большую роль сыграли последователи А.М.Бутлерова (В.В.Марковников, Е.Е.Вагнер, Н.Д.Зелинский, А.Н.Несмеянов и др.) Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, *отражающую ее строение*. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление изомерии.

Атомы углерода способны соединяться между собой, образуя углеродные цепи различного вида. Они могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклическими), как прямыми, так и разветвленными. В зависимости от числа связей, затрачиваемых атомами углерода на соединение друг с другом, цепи могут быть насыщенными (с одинарными связями) или ненасыщенными (с двойными и тройными связями).

Анализ органических веществ проводят двумя способами:

Качественный анализ - характеризуется наличием тех или иных элементов, входящих в состав его молекулы.

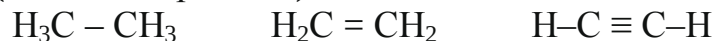
Количественный анализ - характеризуется процентным содержанием отдельных элементов, входящих в состав его молекулы.

Порядок соединения атомов в молекуле описывается *структурной формулой*. Число чёрточек, отходящих от атома, равно валентности, для написания которых используют основные свойства углерода:

1 - его четырёхвалентность,

2 - способность его атомов соединяться между собой в цепи различного строения: открытые (неразветвлённые, разветвлённые), замкнутые (циклические);

3 - способность образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи:



4- способность образовывать циклы.

Эти уникальные свойства углерода объясняются сочетанием двух факторов:

- наличие на внешнем энергетическом уровне (2s и 2p) четырех электронов (поэтому атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов);
- малый размер атома (в сравнении с другими элементами IV группы).

Вследствие этого углерод образует главным образом ковалентные, а не ионные связи, и проявляет валентность, равную 4.

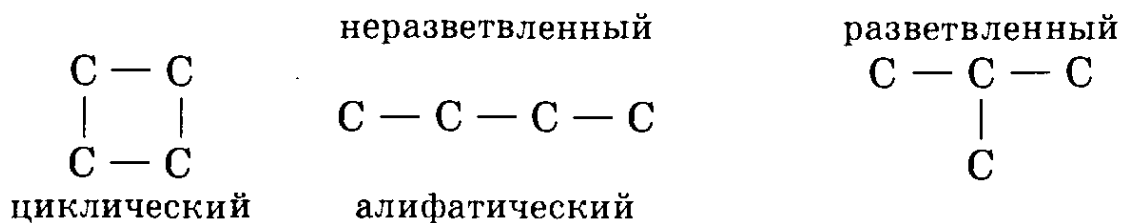
12.2. Классификация органических соединений

Органические соединения классифицируют, учитывая основные структурные признаки:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета) – $\begin{array}{c} | & | & | \\ \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - \\ | & | & | \end{array}$
- наличие в цепи кратных связей $>\text{C}=\text{C}<$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (степень насыщенности)
- наличие и строение функциональных групп: галогены, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и т.д.

Углеродный скелет (углеродная цепь) – это каркас органической молекулы; он представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Во многих органических реакциях углеродный скелет остаётся неизменным. Углеродные скелеты бывают циклические, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, и алифатические, в которых углеродная цепь незамкнута. Кроме того, скелеты бывают разветвлённые и неразветвлённые: в неразветвлённых скелетах каждый атом углерода связан с тремя или четырьмя атомами углеродами:

Типы углеродных скелетов

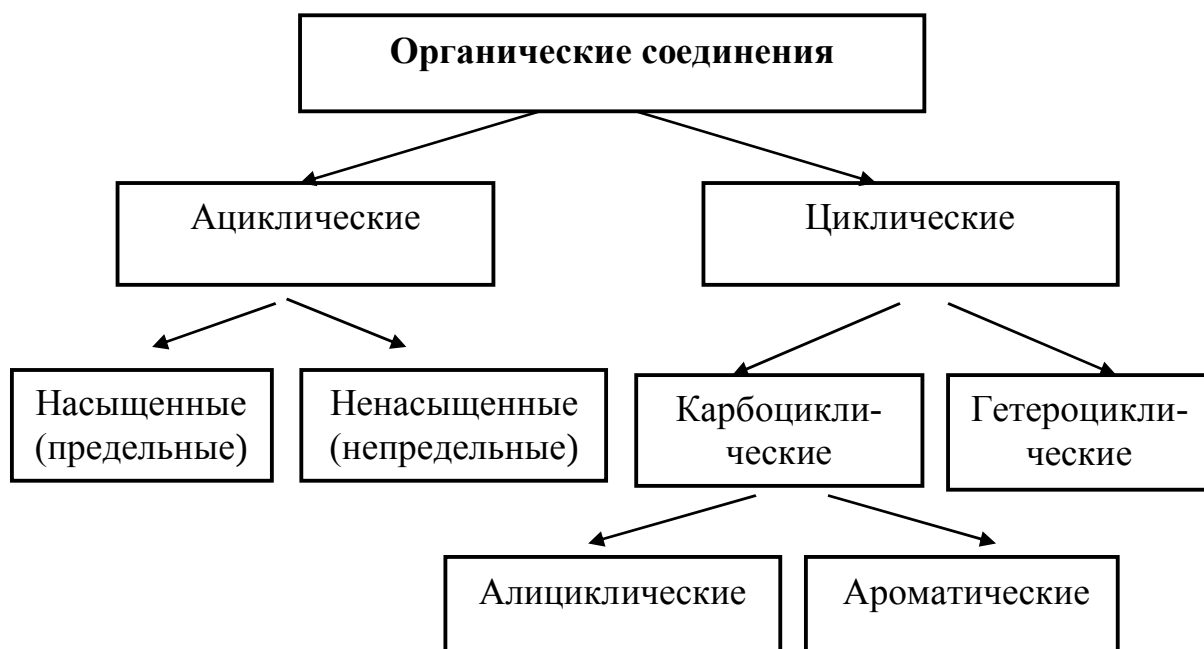


Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода. Функциональные группы – это активные центры органических молекул. Именно они чаще всего испытывают химические превращения и определяют многие химические и физические свойства органических соединений.

1. Классификация органических соединений по строению углеродной цепи.

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на *ациклические, или алифатические и циклические*.

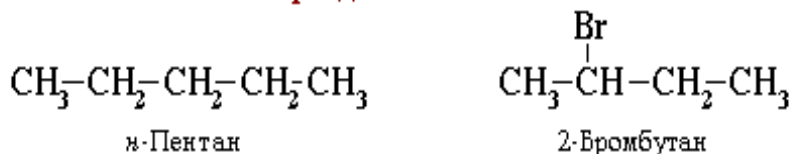
Ациклические (алифатические) соединения, т.е. "жирные" - это вещества, молекулы которых содержат прямую или разветвлённую, но обязательно открытую (незамкнутую) цепь углеродных атомов. Среди ациклических соединений различают предельные (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи $-C-C-$ (этан CH_3-CH_3) и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи, например, этилен $CH_2=CH_2$, ацетилен $HC\equiv CH$). Ациклические соединения подразделяют также на соединения с *неразветвленной и разветвленной цепью*.



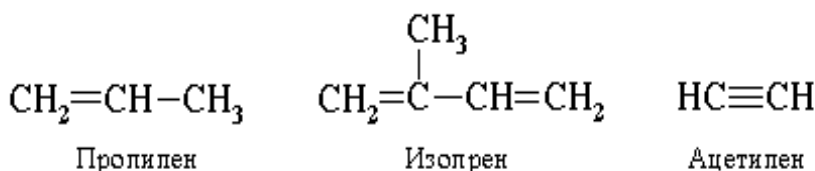
Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (*н-*) углеводородами.

Ациклические соединения

предельные



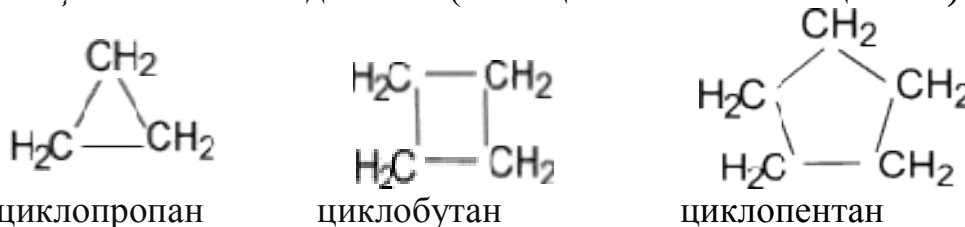
непредельные



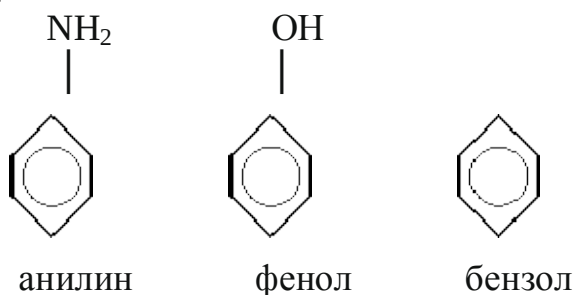
Циклические соединения – это соединения с замкнутой углеродной цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, они делятся на две большие группы: карбоциклические и гетероциклические соединения.

а) **Карбоциклические соединения** – органические вещества, молекулы которых содержат замкнутую цепь атомов углерода (циклы), или кольца, состоящие только из атомов углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы:

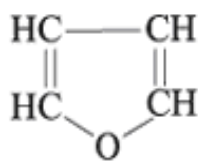
1 - *алициклические* соединения (насыщенные и ненасыщенные):



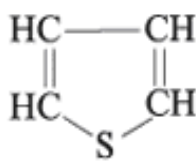
2- *ароматические* соединения, содержащие в своем составе ароматические кольца:



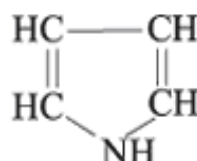
б) **Гетероциклические** соединения – вещества, содержащие в составе своей молекулы замкнутые кольца, в которые кроме атомов углерода входят атомы других элементов (гетероатомы, от греч. *heteros* - другой, иной), например, кислород (O), сера (S), азот (N) и др.



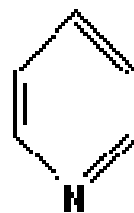
фуран



тиофен



пиррол



пиридин

2. По степени насыщенности различают:

- **насыщенные** (предельные) углеводороды (*алканы* и *циклоалканы*), в которых имеются только одинарные связи углерод-углерод и отсутствуют кратные связи;
- **ненасыщенные** (непредельные), содержащие, наряду с одинарными связями, двойные и/или тройные связи (*алкены*, *алкадиены*, *алкины*, *циклоалкены*, *циклоалкины*).

3. Классификация органических соединений по функциональным группам.

Принадлежность соединения к тому или иному классу определяется наличием в его составе функциональных групп.

Функциональная группа - атом или группа атомов, которая определяет наиболее характерные химические свойства вещества и его принадлежность к определенному классу соединений.

Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им **классы** соединений приведены в табл. 34.

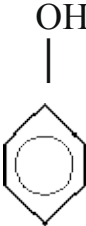
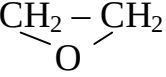
Наиболее простыми представителями соединений жирного алициклического и ароматических рядов являются углеводороды (R-H).

12.3. Изомерия органических соединений.

Способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров. Все изомеры делят на **два больших класса** — структурные изомеры и пространственные изомеры.

Структурными изомерами называют соединения одинакового качественного и количественного состава, молекулы которых отличаются по химическому строению, т.е. имеют различные структурные формулы (с разным порядком соединения атомов).

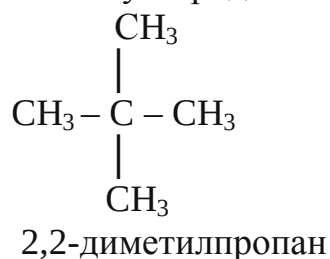
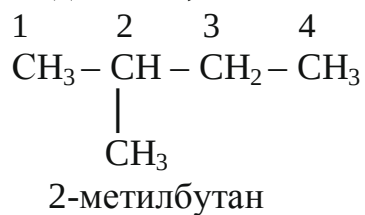
Классы органических соединений

Функцио- нальная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
1	2	3	4	5
Отсутствует	R– углеводород- ный радикал A _r	Углеводороды предельные, с двойной связью, с тройной связью, аромати- ческие	C_nH_{2n+2} C_nH_{2n} C_nH_{2n-2} C_nH_{2n-6}	$CH_3 - CH_3$ этан $CH_2 = CH_2$ этилен $CH \equiv CH$ ацетилен C_6H_6 бензол
F–, Cl–, Br–, I– (Hal–)	фтор, хлор, бром, йод (галоген)	Галогено- производные	R– Hal	CH_3-Cl метилхлорид
–OH	гидроксил	Спирты	R–OH	C_2H_5OH этанол
		Фенолы		 фенол
– O –	окси- группа (эпоксидная)	Простые эфир, оксиды (эпоксиды)	$R - O - R_1$	$CH_3 - O - C_2H_5$ метил этиловый эфир  оксид этилена
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	карбонил	Альдегиды	$R - \overset{\overset{O}{ }}{C} - H$	$CH_3 - \overset{\overset{O}{ }}{C} - H$ уксусный альдегид
		Кетоны	$R - \overset{\overset{O}{ }}{C} - R_1$	$CH_3 - \overset{\overset{O}{ }}{C} - CH_3$ ацетон

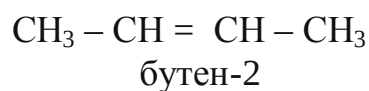
1	2	3	4	5
$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфо- группа	Сульфокис- лоты	$\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_3\text{H}$ сульфобензол
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}- \end{array}$		Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{R}_1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{этил ацетат} \\ \text{(этиловый эфир} \\ \text{уксусной} \\ \text{кислоты)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	карбоксил	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	CH_3-COOH уксусная кислота
$-\text{NO}_2$	нитро- группа	Нитро- соединения	$\text{R} - \text{NO}_2$	CH_3-NO_2 нитрометан
$-\text{NH}_2$	амино- группа	Амино- соединения	$\text{R} - \text{NH}_2$	CH_3-NH_2 метиламин
$-\text{C} \equiv \text{N}$	нитрильная	Нитрилы кислоты, цианиды	$\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$ нитрил уксусной кислоты
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	амидо- группа	Амиды кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ амид уксусной кислоты

Среди структурных изомеров выделяют три группы:

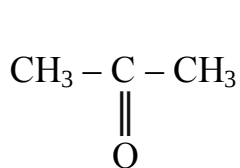
1) соединения, отличающиеся строением углеродных скелетов:



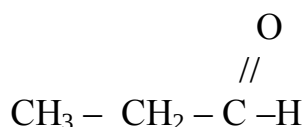
2) соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:



3) соединения, относящиеся к различным классам органических соединений:



пропанон



пропаналь

Особым видом структурной изомерии является таутомерия (равновесная динамическая изомерия) — существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга. Так, ацетоуксусный эфир существует в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм:

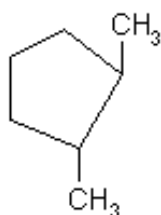


Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

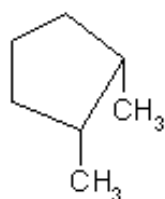
Пространственные изомеры (стереоизомеры) отличаются взаимным расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке их соединения. Их можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис*-) или по разные стороны (*транс*-) от этой плоскости.

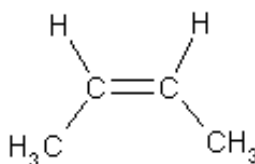
Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.



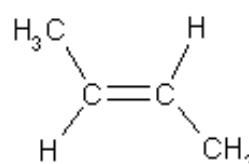
транс-1,2-
диметил-
циклопентан



цис-1,2-
диметил-
циклопентан

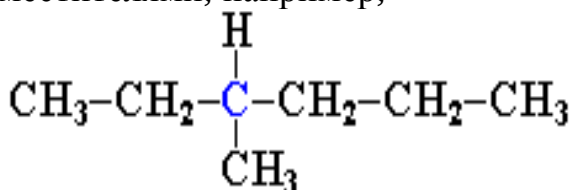


цис-бутен-2



транс-бутен-2

Кроме того, при наличии в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями, например,

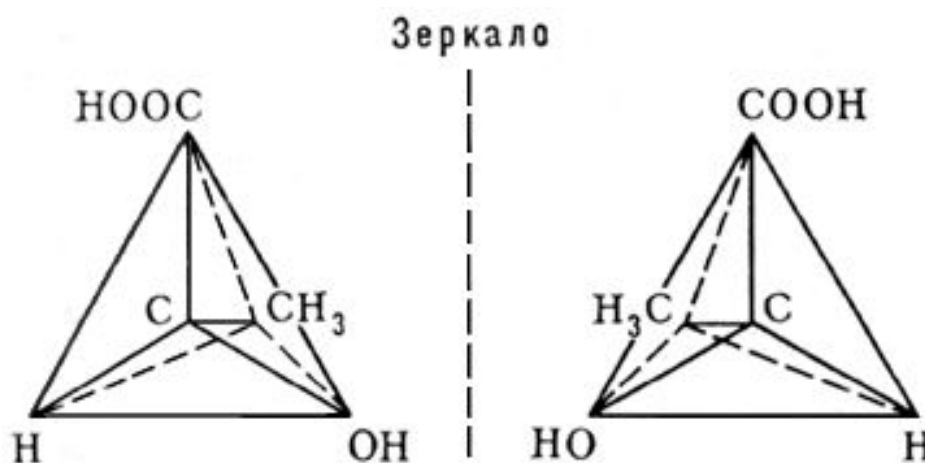


то возможен ещё один вид пространственной изомерии, когда два стереоизомера относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Такие различия в строении молекул называют **оптической изомерией**.

Молекулы таких соединений не имеют плоскости симметрии, т.е. через них нельзя провести зеркальную плоскость, разделяющую молекулу на две равные части. Две такие молекулы при одинаковом составе, но с различным относительным расположением атомов несовместимы в пространстве и являются оптическими изомерами. Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на такой же угол вправо).

Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами. Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

Чаще всего оптическая активность обусловлена наличием в молекуле асимметричного атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями. Примером может служить молочная кислота: $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{COOH}$ (асимметрический атом углерода отмечен звёздочкой). Согласно тетраэдрической модели атома углерода, заместители располагаются в углах правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода:



12.4. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как полярность и прочность (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность

связей в молекуле, в значительной степени, определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей s-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью, так называемых электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой "дельта" (δ). Атом, "оттягивающий" электронную плотность s-связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроакцептором. Его партнер по s-связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается I.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей обозначается прямыми стрелками. В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным (-I) или положительным (+I). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода к себе, проявляют отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект).

Электронодонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода от себя, проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект).

+I-эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют -I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации.

При передаче индуктивного эффекта металлической группы на двойную связь в первую очередь её влияние испытывает подвижная π -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по цепи π -связям, называют **мезомерным эффектом** (M). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В

структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

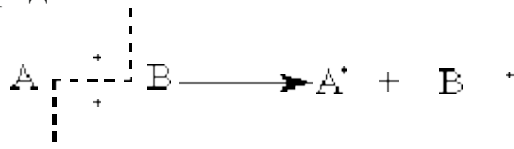
Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы.

12.5. Классификация органических реакций

Химическая реакция – процесс превращения одних веществ в другие, отличающихся от исходных составом и свойствами, т.е. процесс, связанный с разрывом одних и образованием других, новых связей. Химические реакции, типичные для органических соединений, *можно классифицировать по различным признакам:*

I. По типу разрыва химических связей в реагирующих частицах:

а) Реакции с образованием радикалов (**радикальные реакции**), сопровождающиеся симметричным разрывом связи, - радикальный или гомолитический разрыв связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:



Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется **свободным радикалом**.

б) Реакции с **образованием ионов (ионные реакции)**, сопровождающиеся несимметричным разрывом связи - гетеролитический разрыв ковалентной связи:



В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (нуклеофил) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

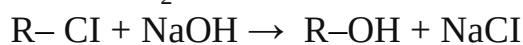
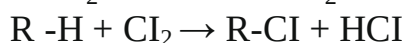
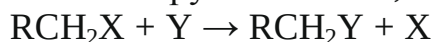
Электрофильная частица (электрофил) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

Согласно другой классификации, органические реакции делятся на термические, являющиеся результатом столкновений молекул при их тепловом движении, и фотохимические, при которых молекулы, поглощая квант света $h\nu$, переходят в более высокие энергетические состояния и далее подвергаются

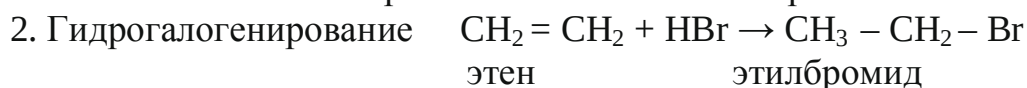
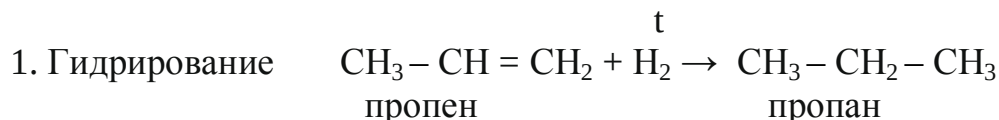
химическим превращениям. Для одних и тех же исходных соединений термические и фотохимические реакции обычно приводят к различным продуктам. Классическим примером здесь является термическое и фотохимическое хлорирование бензола — в первом случае образуется хлорбензол, во втором случае — гексахлорциклогексан.

II. По структурному признаку. В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующих в реакции. Наиболее часто встречаются следующие *типы превращений*:

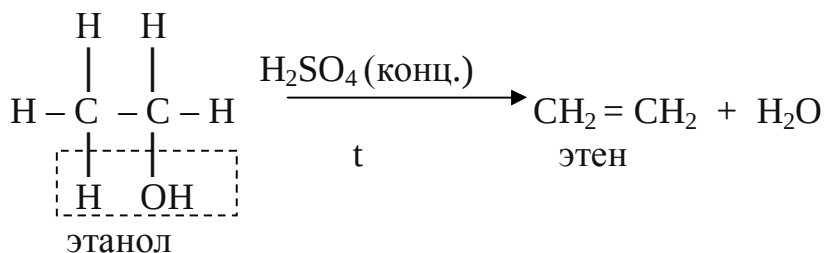
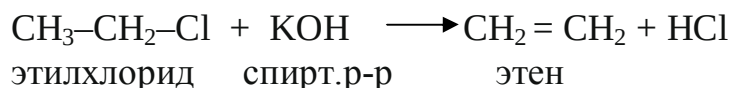
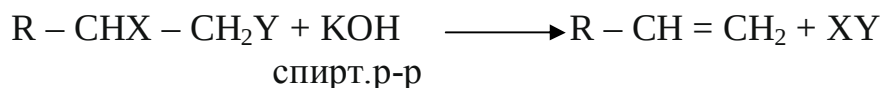
1) Реакции замещения, сопровождающиеся образованием новых ковалентных связей при замещении одного атома (или группы атомов) на другие атомы или группы атомов, например:



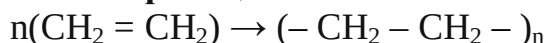
2) Реакции присоединения, сопровождающиеся образованием σ -связей за счёт разрыва π -связи, например:



3) Реакции отщепления (элимирование), сопровождающиеся образованием новых более простых по составу молекул, например:



4) Полимеризация:

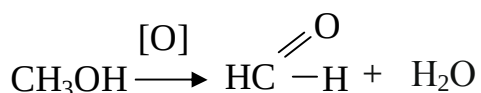
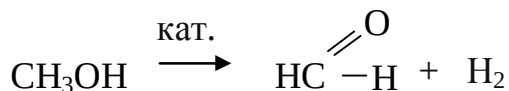
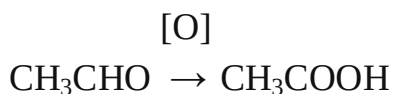


Кроме приведенных четырех типов простейших механизмов, реакций на практике употребляются также следующие обозначения некоторых видов реакций:

5) Окисление — реакция, при которой под действием окисляющего реагента вещество соединяется с кислородом (либо другим

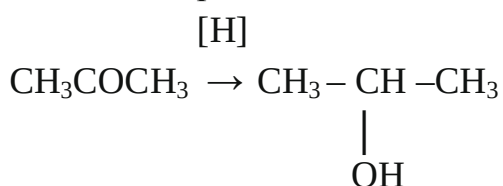
электроотрицательным элементом, например, галогеном) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода).

Действие окисляющего реагента (окисление) обозначается в схеме реакции символом [O], а действие восстанавливающего реагента (восстановление) — символом [H].



Отщепление водорода в последнем примере называется дегидрированием и проводится с помощью катализатора.

6) Восстановление - реакция, обратная окислению. Под действием восстанавливающего реагента соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода:



7) Гидрирование - реакция, представляющая собой частный случай восстановления. Водород присоединяется к кратной связи или ароматическому ядру в присутствии катализатора.

8) Конденсация — реакция, при которой происходит рост цепи. Сначала происходит присоединение, за которым обычно следует элиминирование.

9) Пиролиз — реакция, при которой соединение подвергается термическому разложению без доступа воздуха (и обычно при пониженном давлении) с образованием одного или нескольких продуктов. Примером пиролиза может служить термическое разложение каменного угля. Иногда вместо пиролиза употребляется термин "сухая перегонка" (в случае разложения каменного угля используется также термин "карбонизация"). Некоторые реакции получают свои названия по продуктам, к которым они приводят. Так, если в молекулу вводится метильная группа, то говорят о метилировании, если ацетил, то об ацетилировании, если хлор, то о хлорировании и т.д.

III. Окислительно-восстановительные реакции. Окисление и восстановление в органической химии связывают с потерей и приобретением атомов водорода и кислорода.

Вещество окисляется, если оно теряет атомы водорода H и (или) приобретает атомы кислорода O. Окислитель в общем виде обозначают символом [O].

Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель в общем виде обозначают символом [Н].

Поляризуемость – способность химической связи изменять (увеличивать) свою полярность под действием приближающейся в ходе реакции молекулы (табл. 35).

Таблица 35

Физико-химические характеристики ковалентных связей

Тип связи	Длина, (10^{-10} м)	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	Поляризуемость
C–C	1,54	83	1,3
C=C	1,33	148	4,2
C≡C	1,20	194	6,2
H–C	1,09	99	1,7
H–O	0,96	111	1,7
C–O	1,43	82	1,5
C=O	1,21	169	3,3
C–Cl	1,76	79	6,5

Вопросы для самоконтроля знаний:

- Что изучает органическая химия?
- Сформулируйте основные положения теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова?
- Какие классы органических соединений Вы знаете? Приведите примеры ациклических (предельных и непредельных), алициклических, ароматических соединений
- Что называется функциональной группой?
- Какие виды формул используют в органической химии?
- Что определяет количественный и качественный анализ органических соединений?
- Какие вещества называются изомерами? Объясните на примерах
- Назовите основные типы химических реакций в органической химии?

Глава 13. УГЛЕВОДОРОДЫ

13.1. Введение

Изучение органической химии начинают обычно с жирного ряда и с наиболее простого класса веществ – углеводов.

Углеводороды – органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород.

Например: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_6 , C_8H_{10} и т.п. В общем виде C_xH_y , где x и y связаны между собой определённым соотношением, которое зависит от класса углеводорода.

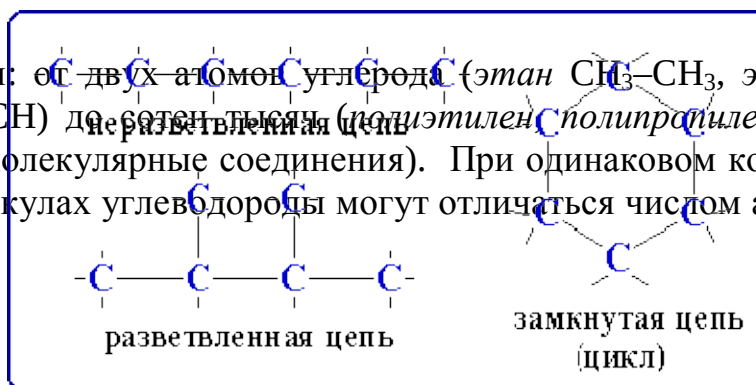
Углеводороды имеют важное научное и практическое значение. Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, т.к. молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Во-вторых, знание свойств углеводородов позволяет понять исключительную ценность этих соединений как исходного сырья для синтеза самых разнообразных органических веществ, широко используемых человеком. Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны. Однако до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырьё в химической промышленности. Так, до 85% всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15% применяется как химическое сырьё. Поэтому важнейшей задачей является поиск и разработка альтернативных источников энергии, которые позволят более рационально использовать углеводородное сырьё.

13.2. Многообразие углеводородов

В силу особенностей строения и свойств углерода и его соединения с водородом весьма многочисленны и разнообразны. Это обусловлено рядом структурных факторов.

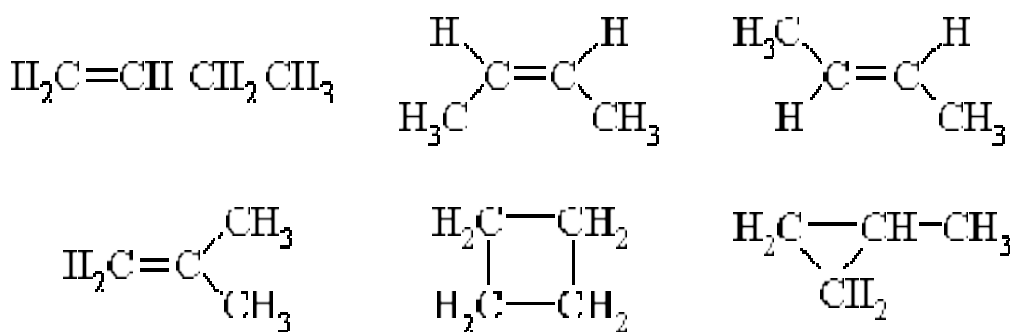
- Атомы углерода способны соединяться между собой в цепи различного строения:

и разной длины: от двух атомов углерода (этан $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$) до сотен тысяч (полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие высокомолекулярные соединения). При одинаковом количестве атомов углерода в молекулах углеводороды могут отличаться числом атомов водорода. Пример:



$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_{10}
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_8
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	C_4H_6
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}-\text{CH} \end{array}$	C_4H_4
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	C_4H_2

Одному и тому же элементному составу молекул (одной молекулярной формуле) может соответствовать несколько различных веществ – **изомеров**. Например, молекулярную формулу C_4H_8 имеют 6 изомерных соединений:



Многочисленность и разнообразие углеводородов требуют их классификации.

13.3. Классификация углеводородов

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

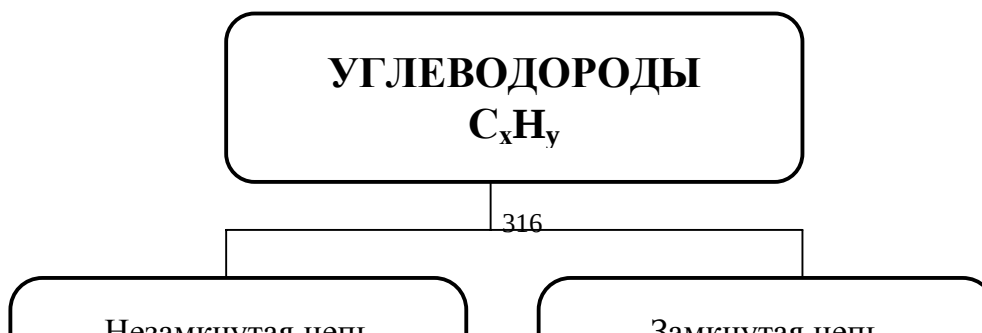
- 1) строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- 2) наличие в цепи кратных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ (степень насыщенности).

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяют на две группы:

- **ациклические, или алифатические**, или соединения «жирного ряда» (от греческого слова "алеифар" – "жир", т.к. впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров);

- **циклические**, т.е. соединения с замкнутой цепью атомов углерода

Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть неразветвленной или разветвлённой. Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (*n*-) углеводородами.



Среди циклических углеводородов выделяют:

- **алициклические** (т.е. алифатические циклические);
- **ароматические** (*арены*).

В этом случае классификационным признаком служит строение цикла. К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько бензольных циклов.

2. По степени насыщенности различают:

- **насыщенные** (предельные) углеводороды (*алканы и циклоалканы*), в которых имеются только простые связи С-С и отсутствуют кратные связи;
- **ненасыщенные** (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями -С-С-, двойные и/или тройные связи (*алкены, алкадиены, алкины, циклоалкены*).

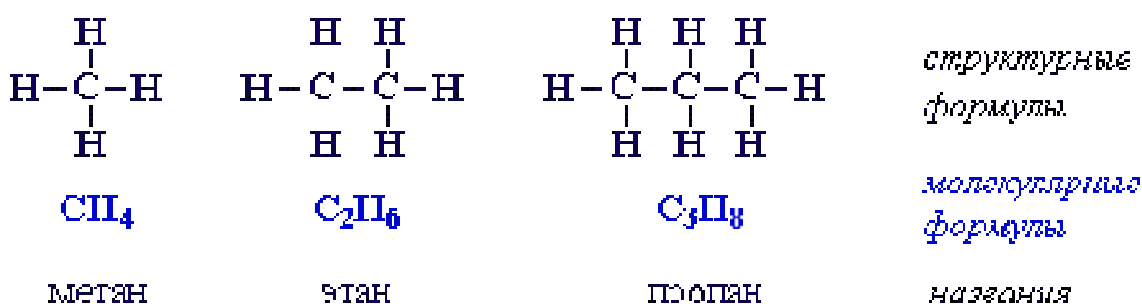
Глава 14. АЛКАНЫ (предельные углеводороды, парафины)

14.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. СТРОЕНИЕ АТОМА УГЛЕРОДА.

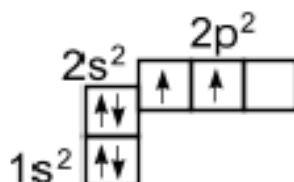
Алканы – алифатические (алициклические) предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью в неразветвлённые и разветвлённые цепи, причём все единицы валентности, не затраченные на связь между углеродными атомами, насыщены атомами водорода.

Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре. *Парафины* – исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от латинских слов *parrum* – мало и *affinitas* – сродств, т.е. обладающие малой склонностью к реакциям с другими веществами, малоактивные).

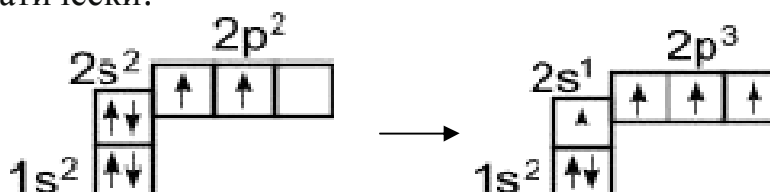
Предельными, или *насыщенными*, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода. Простейшими предельными углеводородами являются:



Атом углерода имеет электронную конфигурацию в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$ и соответственно четыре электрона на внешнем электронном уровне. В стационарном (невозбуждённом) состоянии у атома углерода имеются два неспаренных электрона:



Следовательно, углерод должен быть двухвалентен. Однако в подавляющем большинстве случаев углерод в органических соединениях четырехвалентен. Это связано с тем, что при образовании ковалентной связи атом углерода переходит в возбужденное состояние, при котором электронная пара на 2s- орбитали разобщается и один электрон занимает вакантную p- орбиталь. Схематически:



В результате имеется уже не два, а четыре неспаренных электрона. Поскольку эти четыре электрона различны (2s- и 2p- электроны), то должны бы

быть различны и связи у атома углерода, однако однозначно показано, что связи в молекуле метана равнозначны. Оказывается при "смещении" четырех орбиталей возбужденного атома углерода (одной 2s- и трех 2p- орбиталей) образуются четыре равноценные sp^3 - гибридные орбитали (рис.24). Они имеют форму гантели, одна из половин которой значительно больше другой. Вследствие взаимного отталкивания sp^3 - гибридные орбитали направлены в пространстве к вершинам тетраэдра и углы между ними равны $109^{\circ}28'$ (наиболее выгодное расположение).

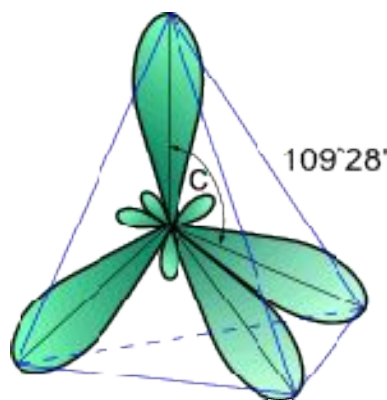


Рис.27 Модель sp^3 - гибридного состояния электронной оболочки атома углерода.

14.2. Гомологический ряд алканов.

Вещества, сходные по своему строению и химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на одну или несколько групп CH_2 , называются гомологами. Располагаясь в порядке возрастания относительной молекулярной массы, они составляют **гомологический ряд**, а группа CH_2 называется гомологической разностью. Общая формула любого члена гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} , где n- число атомов углерода.

Формулы и названия первых десяти членов гомологического ряда алканов и их нормальных радикалов (алкилов) приведены в табл. 36.

Таблица 36

Гомологический ряд алканов

Алкан		Одновалентный углеводородный радикал (алкил)	
Молекулярная формула C_nH_{2n+2}	Название	Молекулярная формула - $C_nH_{2n+1}^*$	название

CH_4	метан	- CH_3	метил
C_2H_6	этан	- C_2H_5	этил
C_3H_8	пропан	- $\text{C}_3\text{H}_7^{**}$	пропил
C_4H_{10}	бутан	- $\text{C}_4\text{H}_9^{***}$	бутил
C_5H_{12}	пентан	- C_5H_{11}	амил
C_6H_{14}	гексан	- C_6H_{13}	гексил
C_7H_{16}	гептан	- C_7H_{15}	гептил
C_8H_{18}	октан	- C_8H_{17}	октил
C_9H_{20}	нонан	- C_9H_{19}	нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	децил

- * Получается при отнятии одного атома водорода от молекулы алкана
 ** Существует в виде двух изомеров
 *** Существует в виде четырёх изомеров

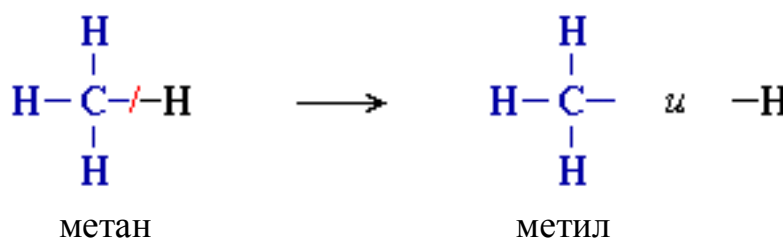
Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности. При отрыве атома водорода от молекулы алкана образуются одновалентные частицы, называемые углеводородными радикалами (сокращенно обозначаются буквой R).

Названия одновалентных радикалов производятся от названий соответствующих углеводородов с заменой окончания **-ан** на **-ил**. *Общее название одновалентных радикалов алканов – алкилы.*

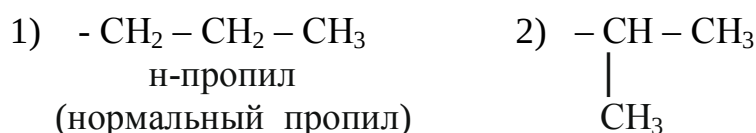
Они выражаются общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Названия радикалов, особенно одновалентных, используются при образовании названий разветвленных алканов и других соединений. Такие радикалы можно рассматривать как составные части молекул. Чтобы дать название соединению необходимо представить, из каких радикалов составлена его молекула.

Метану CH_4 соответствует один одновалентный радикал *метил* CH_3 .



От этана C_2H_6 можно произвести также только один радикал - *этил* - CH_2-CH_3 (или - C_2H_5). Пропану $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ соответствуют два изомерных радикала - C_3H_7 :



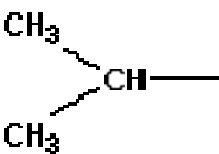
изопропил

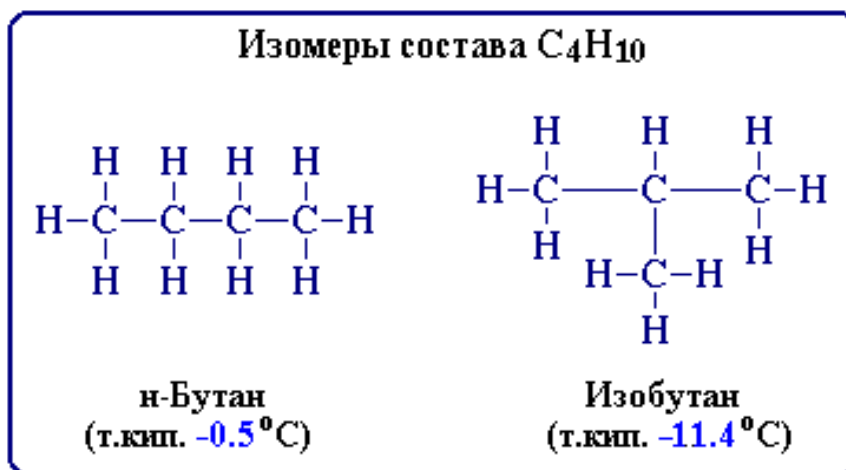
Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность. Начинается с изобутила (табл.37).

Двум алканам C_4H_{10} (*n*-бутан и изобутан) соответствует четыре одновалентных радикала $-C_4H_9$: - от *n*-бутана производятся *n*-бутил (первичный радикал) и *втор-бутил* (вторичный радикал), - от изобутана – *изобутил* (первичный радикал) и *трет-бутил* (третичный радикал).

Таким образом, в ряду радикалов также наблюдается явление изомерии, но при этом число изомеров больше, чем у соответствующих алканов.

Таблица 37

Формула		Название	
углеводорода	одновалентного радикала	углеводорода	одновалентного радикала
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	метан	метил
CH_3-CH_3	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	этан	этил
$\begin{array}{ccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} & & \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	пропан	пропил изопропил



а алкан C_5H_{12} (пентан) – в виде трёх структурных изомеров, гексан C_6H_{14} имеет 5 изомеров, гептан C_7H_{16} - 9, октан C_8H_{18} -18, нонан -35, декан-75.

Такое большое количество и многообразие изомеров требует чёткости в их наименовании - номенклатуре.

Номенклатура - система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.

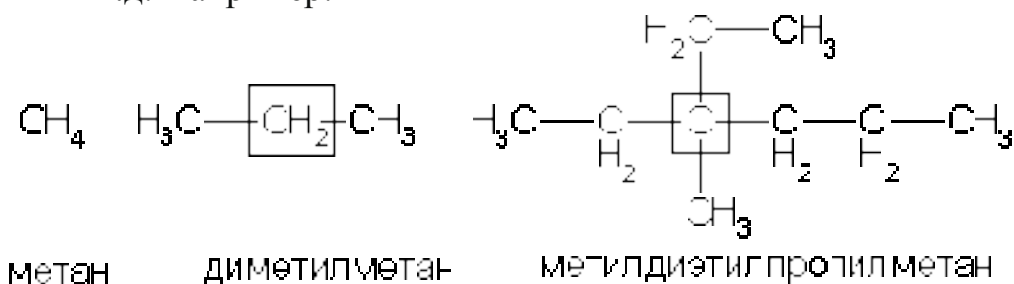
Служит для того, чтобы по названию органического соединения можно было легко написать структурную формулу и, наоборот, по структурной формуле назвать словами.

В органической химии широко применяют две номенклатуры - рациональную и современную – заместительную, которую также называют систематической или международной, с помощью которой можно однозначно отразить структуру сколь угодно сложных органических соединений. Она предложена Международным союзом теоретической и прикладной химии **ИЮПАК** (краткое название – этого союза), IUPAC – *International Union of the Pure and Applied Chemistry*. Основные принципы этой номенклатуры были приняты в 1892 г. на международном конгрессе химиков в Женеве (откуда и получила своё название - женеvская). В последующем были внесены изменения, дополнения были приняты на съезде химиков в 1957 г. и в 1965 г. в г. Париже.

Для некоторых органических соединений используются исторически сложившиеся или так называемые **тривиальные** (обыденные, эмпирические) названия, которые связаны с характерным свойством вещества, способом его получения, природным источником, областью применения и т.д., но не отражают его строения. Например, муравьиная кислота, глицерин, ацетон, мочевиha и т.д.

По рациональной номенклатуре (от лат. слова ratio – разум) - все предельные углеводороды рассматривают как производные метана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на другие атомы или радикалы. Причём, выбирается тот углеродный атом, который связан с наибольшим числом других углеродных атомов, заместители перечисляются в порядке усложнения. Если в формуле имеется несколько одинаковых радикалов, то их

указывают греческими числительными: ди - два, три- три, тетра- четыре, пента- пять и т.д. Например:



При переходе к более сложным углеводородам рациональная номенклатура теряет своё значение, т.к. становится весьма сложной. В этом случае используется систематическая международная (или женевская) номенклатура. По этой номенклатуре названия нормальных углеводородов (за исключением первых четырёх) производятся от греческих числительных, соответствующих числу атомов углерода в соединении, с прибавлением окончания *ан* (пентан, гексан, гептан и т.д.).

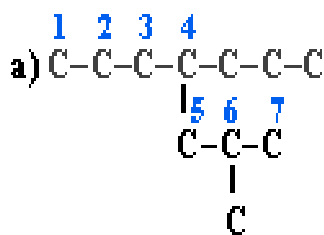
Порядок построения названия разветвленного алкана по систематической номенклатуре:

1. Выбирают в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная, название которой составляет основу (корень). Например, в молекуле есть две цепи с одинаковым числом (7) атомов C:

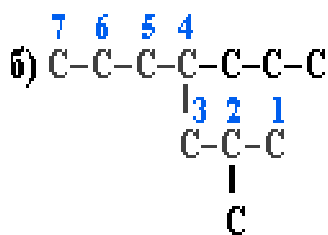


В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы углерода, связанные с заместителями (углеводородными радикалами), получили, возможно, меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи.



неправильно



правильно

3. Разветвления называют в качестве заместителей (групп, радикалов), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается соответственно греческими числительными: *ди-, три-, тетра-, пента-* и т. д., которые ставятся перед названием этих радикалов, а их положение указывают, как обычно, цифрами, причём цифры разделяют запятыми, располагая в порядке их возрастания и ставятся перед названием данных радикалов, отделяя их от него дефисом. Начинают с простейшего.

Если же одинаковые радикалы, определяющие начало нумерации, находятся на равном удалении от обоих концов цепи, но с одной стороны их имеется большее число, чем с другой, то нумерацию начинают с того конца, где число разветвлений больше.

4. Называют главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

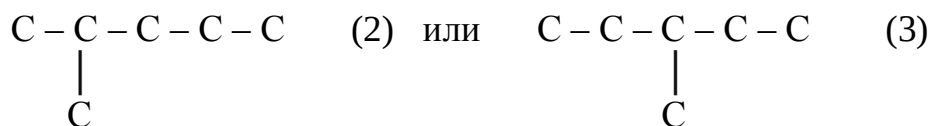
Приёмы построения структурных формул изомеров:

Рассмотрим на примере алкана C_6H_{14} .

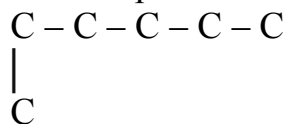
Пример. Составить структурные формулы всех изомеров углеводорода состава C_6H_{14} и назвать их по рациональной и систематической номенклатуре.

1. Сначала изображают молекулу линейного изомера (её углеродный скелет) $\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}$ (1)

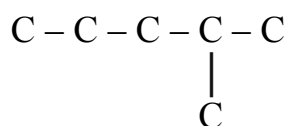
2. Затем цепь сокращают на 1 атом углерода и этот атом присоединяют к какому-либо атому углерода цепи как ответвление от нее, исключая крайние положения:



Если присоединить углеродный атом к одному из крайних положений, то химическое строение цепи не изменится:



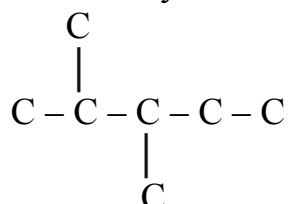
Кроме того, нужно следить, чтобы не было повторов. Так, структура



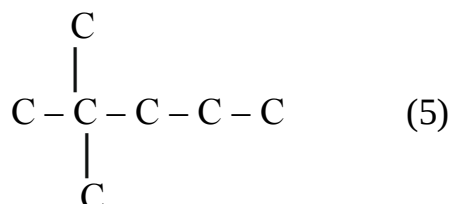
идентична структуре (2).

3. Когда все положения основной цепи исчерпаны, сокращают цепь еще на 1 атом углерода: $\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}$

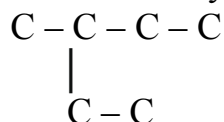
Теперь в боковых ответвлениях разместятся 2 атома углерода. Здесь возможны следующие сочетания атомов:



и



Боковой заместитель может состоять из 2-х или более последовательно соединенных атомов углерода, но для гексана изомеров с такими боковыми ответвлениями не существует, и структура



идентична структуре (3)

Боковой заместитель можно размещать только в цепи, содержащей не меньше пяти углеродных атомов и присоединять его можно только к третьему и далее атому углерода от конца цепи.

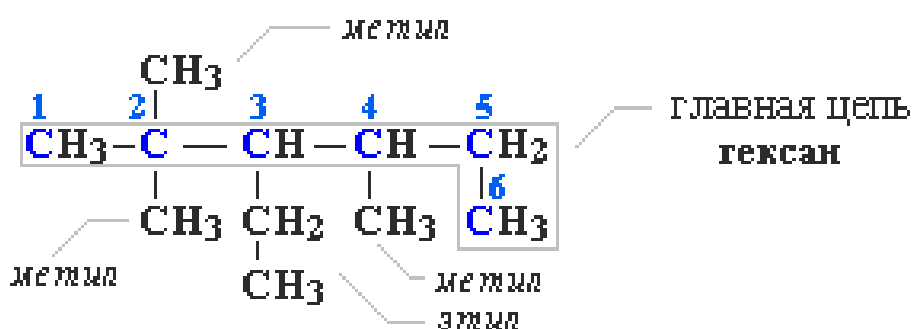
4. После построения углеродного скелета изомера необходимо дополнить все углеродные атомы в молекуле связями с водородом, учитывая, что углерод четырехвалентен.

Итак, составу C_6H_{14} соответствует 5 изомеров:

Формула	Название	
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	н-гексан	этилпропилметан, метилбутилметан
$ \begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}_3 & - \text{CH} & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	2-метилпентан	диметилпропил метан
$ \begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH} & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_3 \\ & & \\ & & \text{CH}_3 \end{array} $	3-метилпентан	метилдиэтилметан

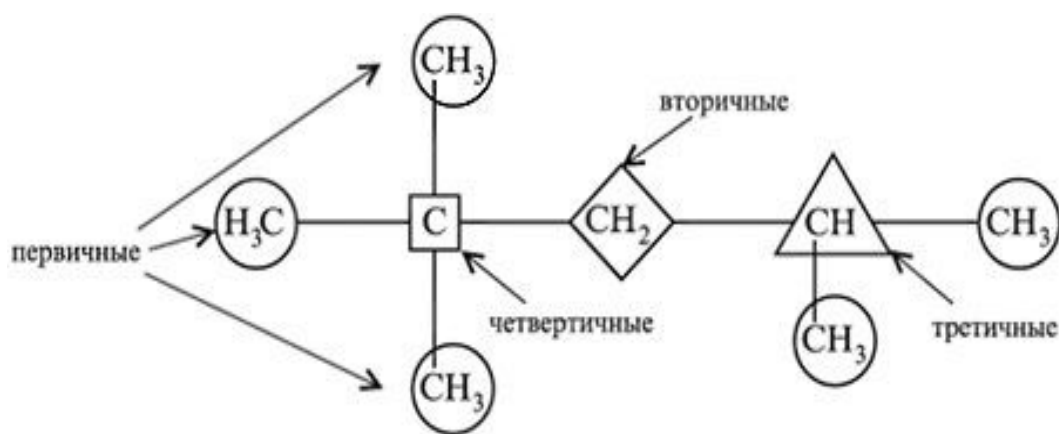
$ \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH} - & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \end{array} $	2,3-диметилбутан	диметилизопропилметан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	2,2-диметилбутан	триметилэтилметан

Пример построения названия:



2,2,4-триметил-3-этилгексан

Атомы углерода различаются по местоположению в цепи. Атом углерода, стоящий в начале цепи, связан только с одним соседним атомом углерода и называется **первичным**. Атом углерода, связанный с двумя другими атомами углерода, называется **вторичным**, с тремя — **третичным** и с четырьмя — **четвертичным**. Первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода можно различать также по степени насыщенности атомов углерода атомами водорода.



Углеводороды с неразветвлённой цепью углеродных атомов, называются **нормальными**. Если цепь разветвлённая, то к названию прибавляется приставка - **изо**.

На примере пяти изомеров гексана видна неравноценность атомов углерода, которые различаются по числу углерод-углеродных связей. В примере 1 два вида атомов углерода: первичные, образующие только одну связь С-С (концевые атомы), и вторичные, образующие две связи С-С (атомы, расположенные в середине молекулы в группах CH_2). В изомерах 2, 3 и 4 появляется третичный, а в изомере 5 – четвертичный атом углерода.

14.4. Способы получения

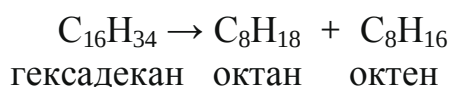
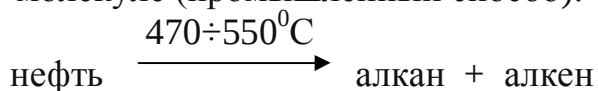
Основные природные источники алканов - нефть и природный газ, состоящий из метана с небольшой примесью этана, пропана и бутана. Нефть представляет собой смесь органических соединений, главным образом, углеводородов различных классов. Она подвергается переработке на нефтеперерабатывающих заводах. Нефтепродукты подразделяются по температуры кипения на:

- а) бензины ($40 \div 180^\circ\text{C}$) – углеводороды $\text{C}_5\text{H}_{12} \div \text{C}_{10}\text{H}_{22}$, которые затем делятся на петролейный эфир, авиационный бензин и автомобильный бензин;
- б) керосины ($180 \div 270^\circ\text{C}$) – углеводороды $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \div \text{C}_{16}\text{H}_{34}$;
- в) соляровые масла ($270 \div 360^\circ\text{C}$) - углеводороды $\text{C}_{16}\text{H}_{34} \div \text{C}_{20}\text{H}_{42}$, которые делятся на дизельное топливо и лёгкие смазочные масла;
- г) мазут, который составляет до 50% от исходной нефти и либо используется как топливо, либо перерабатывается на смазочные масла, вазелин, парафин.

Переработка нефти обычно включает крекинг (от англ. *cracking* – расщепление) – термическое разложение тяжёлых углеводородов на более мягкие и риформинг – каталитическую изомеризацию с целью получения изо-алканов – наиболее ценных компонентов бензина.

При сжати бензино–воздушной смеси в цилиндрах двигателей внутренне сгорания может происходить детонация – взрывная реакция горения, которая ухудшает работу двигателя и приводит к его порче. Легче всего детонируют наименее устойчивые н-алканы. Способность бензина к детонации характеризуется октановым числом, которое для нормального гептана принято равным нулю, а для изооктана (2,2,4 – триметилпентана) – равным 100. Чем больше октановое число бензина, тем при большей степени сжатия может работать двигатель, тем больше его мощность и к.п.д. С помощью риформинга получают бензины с октановым числом $92 \div 98$.

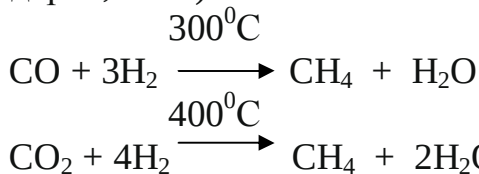
1. **Крекинг** - термическое разложение нефтепродуктов, приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле (промышленный способ):



2. **Гидрирование угля.** Гидрирование (обогащение водородом) каменного или бурого угля происходит под действием водорода только в присутствии катализатора (оксиды и сульфиды молибдена, вольфрама,

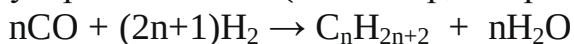
никеля) и при высоких температурах 450÷470⁰С. Процесс протекает в специальных реакторах – автоклавах, выдерживающих давление до 30МПа (300 атм.). В результате получают смесь различных алканов и циклоалканов, которые используются в качестве моторного топлива.

3. Метод Фишера – Тропша. Каталитическое гидрирование СО и СО₂ обычно даёт метан. В качестве катализатора используют никель (П.Сабатье, И.Сандеран, 1902):



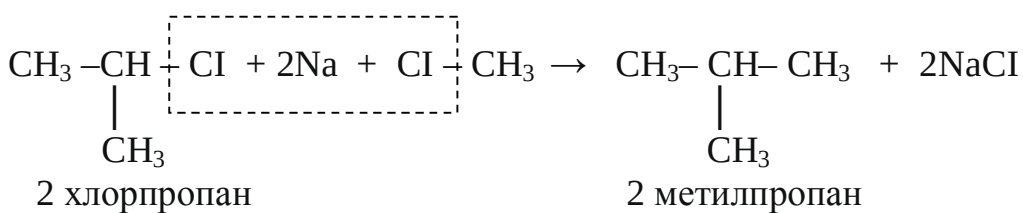
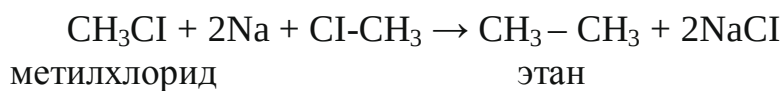
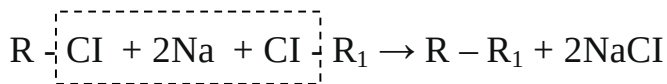
Каталитическое гидрирование СО может протекать по-разному, в зависимости от применяемого катализатора и температуры. В присутствии катализатора, содержащего кобальт или железо, при температуре $180 \div 300^{\circ}\text{C}$ смесь **СО и Н₂** (синтез-газ) реагирует с образованием алканов.

В основном образуются неразветвлённые алканы с небольшой молекулярной массой (Ф.Фишер, Х.Тропш, 1913-1926):



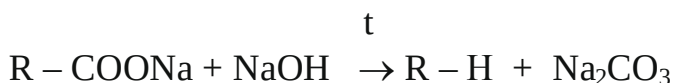
6. Лабораторные методы получения:

а) Реакция галогеналканов с натрием. При нагревании моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода (**реакция Вюрца**) (французский химик, 1855 г.):



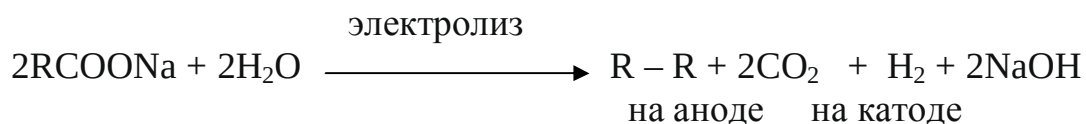
б) Декарбоксилирование карбоновых кислот:

При нагревании солей карбоновых кислот в присутствии щелочей при температуре $250 \div 300^{\circ}\text{C}$ происходит разложение и выделяется алкан:

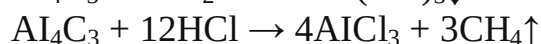
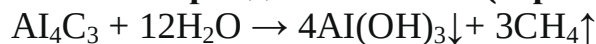


Реакция обычно используется для получения низших алканов – метана, этана.

в) электролиз растворов солей карбоновых кислот. При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот на аноде выделяется CO_2 и образуются алканы. Реакцию открыл А. Кольбе (1849)

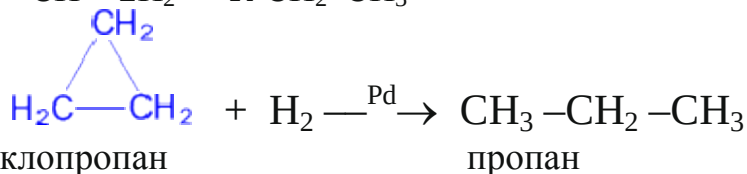
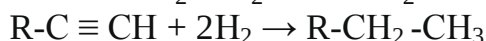
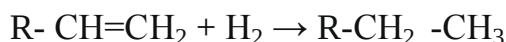
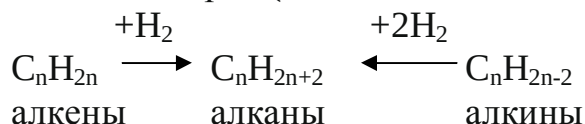


г) **Реакция металлоорганических соединений с водой.** Соединения, содержащие связь металл-углерод, в большинстве случаев легко реагируют с водой, образуя углеводороды. В лабораторных условиях метан часто получают разложением карбида алюминия (бериллия) водой или кислотами:

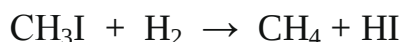


Карбиды кальция, стронция и бария в реакции с водой образуют ацетилен. Карбиды железа и никеля в реакции с кислотами образуют смеси углеводородов.

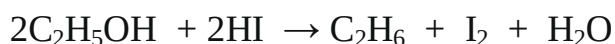
д) **Гидрирование непредельных или циклических углеводородов** в присутствии катализаторов (платины Pt, палладия Pd, никеля Ni):



е) **Реакция восстановления**



Ni



14.5. Свойства предельных углеводородов

Физические свойства

Алканы представляют собой бесцветные вещества. В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда ($\text{CH}_4 \dots \text{C}_4\text{H}_{10}$) - газы с характерным запахом, нормальные алканы от пентана до гептадекана ($\text{C}_5\text{H}_{12} \dots \text{C}_{15}\text{H}_{32}$) - жидкости, а, начиная с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и выше - твердые парафинообразные вещества без запаха. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов повышаются и плотность их возрастает. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы. Алканы намного легче воды, в ней практически нерастворимы, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Однако хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол,

тетрахлорметан и др. и сами являются хорошими растворителями. Физические свойства некоторых алканов представлены в табл. 38.

Таблица 38

Физические свойства некоторых алканов

Название	Формула	t°пл., °С	t°кип., °С	Плотность, г/см ³
Метан	CH ₄	-182,5	-161,5	0,415
Этан	C ₂ H ₆	-182,8	-88,6	0,561
Пропан	C ₃ H ₈	-187,6	-42,1	0,583
Бутан	C ₄ H ₁₀	-138,3	-0,5	0,500
Изобутан	CH ₃ –CH(CH ₃)–CH ₃	-159,4	-11,7	0,563
Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,7	+36,07	0,626
Изопентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-159,9	27,9	0,620
Изопентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{--C--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-16,6	9,5	0,591
Гексан	C ₆ H ₁₄	-95,3	+68,7	0,660
Гептан	C ₇ H ₁₆	-90,6	+98,5	0,684
Октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	+125,7	0,702
Нонан	C ₉ H ₂₀	-53,6	+150,8	0,718
Декан	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	+174,0	0,730

Молекула метана представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся водородные атомы. Соответствующие углы между связями являются тетраэдрическими и равны 109°28'. Четыре связи С-Н являются σ-связями, которые образуются при взаимодействии sp³-гибридных орбиталей углеродного атома и 1s-орбиталей четырёх водородных атомов (рис.27).

Химические свойства.

Химические свойства алканов определяются тем, что углерод в них насыщен и валентно и координационно, поэтому реакции присоединения для алканов невозможны. При обычных условиях алканы весьма инертны. На предельные углеводороды при обычных условиях не действуют даже концентрированные кислоты, едкие щелочи и сильные окислители - перманганат калия, концентрированная азотная кислота.

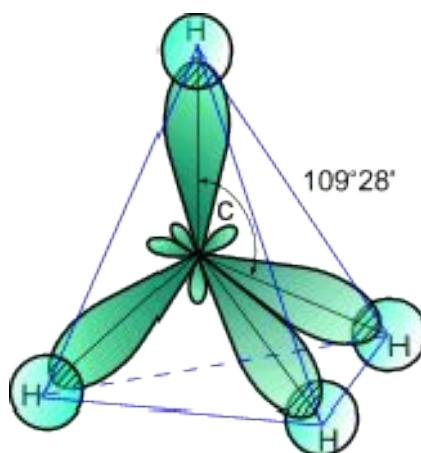
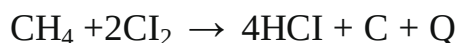
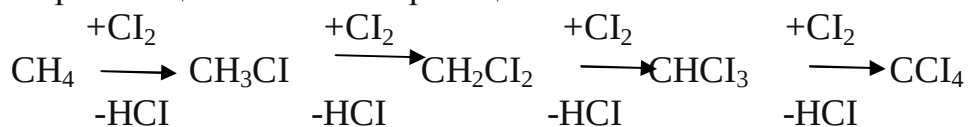


Рис. 28. Схема электронного строения молекулы метана

Химические превращения алканов могут происходить либо за счёт разрыва углеродных атомов С–С, либо за счёт отрыва атомов водорода С–Н с последующим замещением их другими атомами (галогенами) или группами, например, нитрогруппой ($-\text{NO}_2$). Поэтому для алканов характерны реакции расщепления и замещения водородных атомов, т.е. радикальные реакции, в результате которых получаются соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Эти реакции протекают в жёстких условиях (высокая температура, освещение, применение катализаторов).

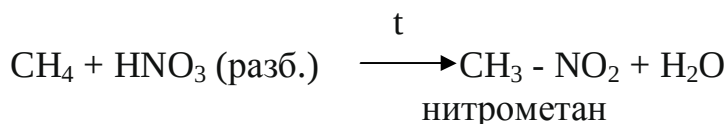
1. Галогенирование алканов - реакция замещения атомов водорода в молекулах алканов на галоген. Алканы очень активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором происходит при освещении. Взаимодействие с бромом осуществляется только при освещении и нагревании. Йод с алканами не реагирует. С хлором алканы при обычной температуре и в темноте не реагируют. Напротив, при освещении солнечным светом или ещё лучше УФ-лучами, начинается бурная реакция, иногда заканчивается взрывом. В такой реакции из метана образуются хлорированные метаны с различным числом атомов хлора. Общая схема этой реакции:

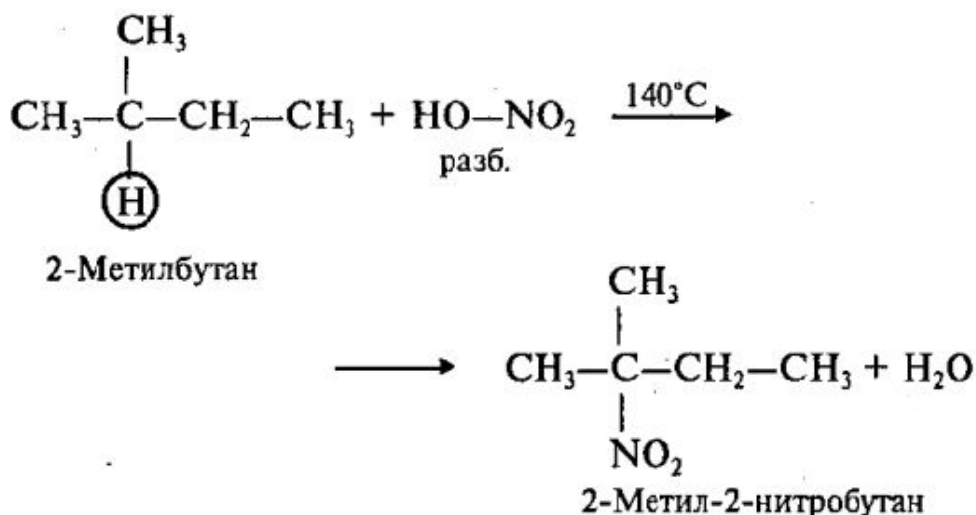
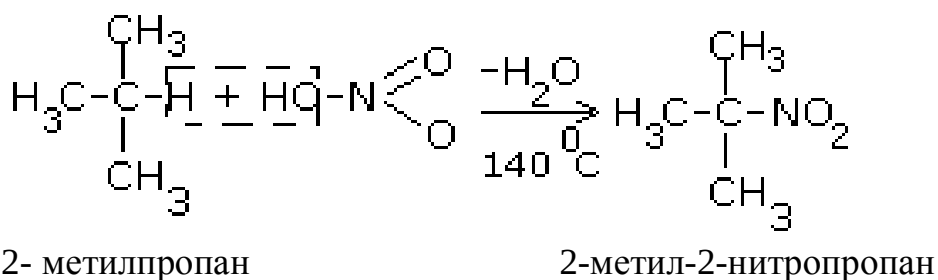


Взаимодействие со свободным фтором протекает со взрывом



2. Нитрование (реакция М.И. Коновалова, 1888 г.). При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при температуре 140°C и небольшом давлении протекает реакция радикального замещения, водород замещается на нитрогруппу NO_2 :

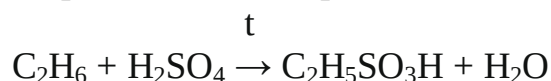




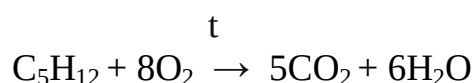
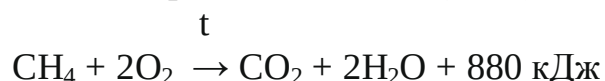
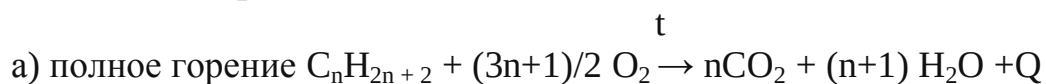
При радикальных реакциях наиболее легко замещаются атомы водорода у третичных (наименее гидрогенизированных) атомов углерода, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это объясняется тем, что легче всего разрывается гомолитическая связь третичного атома углерода с водородом (энергия связи 376 кДж/моль), затем — вторичного (390 кДж/моль) и только потом — первичного (415 кДж/моль).

С увеличением числа атомов углерода в результате реакции получается смесь нитросоединений.

3. Реакция сульфирования - при высоких температурах вступают в реакцию с разбавленной серной кислотой.

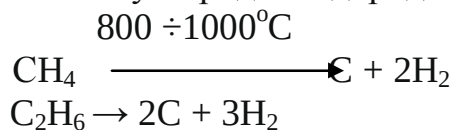


4. Реакции горения

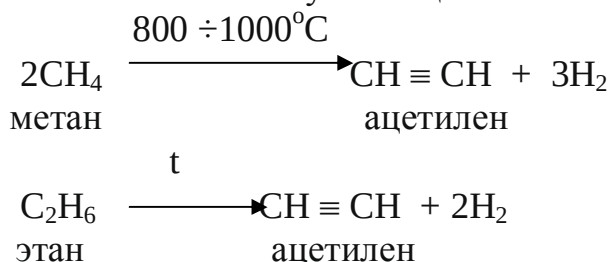


5. Реакции разложения

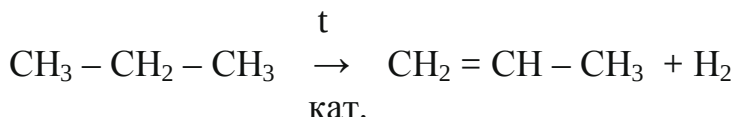
При сильном нагревании без доступа воздуха предельные углеводороды разлагаются на углерод и водород:



Если в процессе пиролиза промежуточно-образующиеся продукты выводить из сферы реакции (например, путём их резкого охлаждения), то из метана и этана можно получить ацетилен:



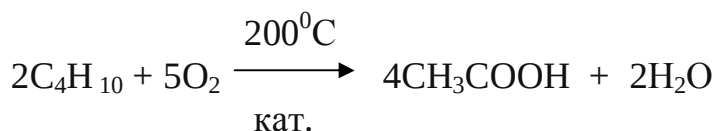
6. Дегидрирование (отщепление водорода). При пропускании алканов над катализатором (Ni, Pd, Cr₂O₃, Al₂O₃) при высокой температуре (400÷600⁰C) происходит отщепление водорода и образование алкена:



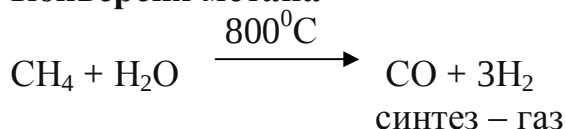
7. Окисление. При мягком окислении метана кислородом воздуха в зависимости от применяемого катализатора, температуры и давления можно получить различные продукты: метиловый спирт, формальдегид, муравьиную кислоту:



Мягкое каталитическое окисление бутана кислородом воздуха – один из промышленных способов получения уксусной кислоты:

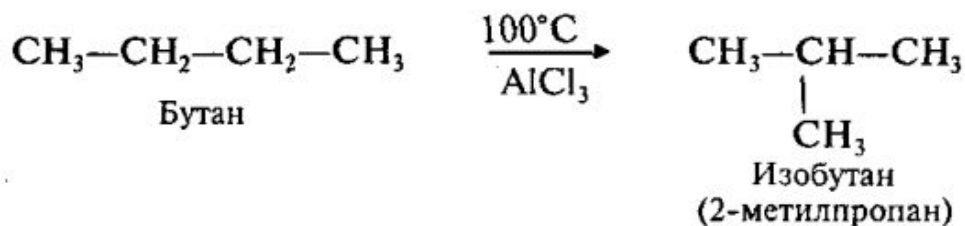


8. Конверсия метана

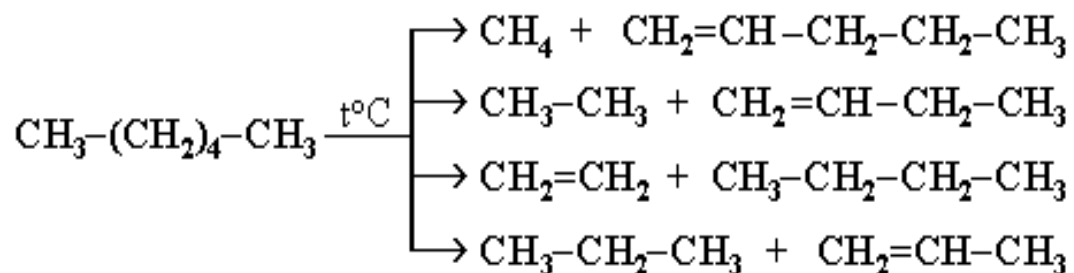


9. Изомеризация (превращение химического соединения в его изомер). Нормальные алканы при определённых условиях (под влиянием катализаторов при нагревании) подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.

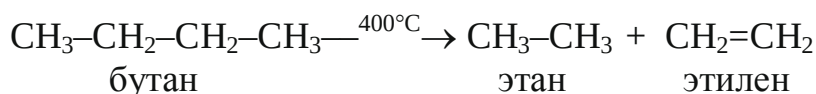
н-алкан → изоалкан



10. Крекинг. При высокой температуре (до $450\div 550^\circ\text{C}$) в присутствии катализаторов происходит так называемый крекинг – процесс (от англ. crack – расщеплять), при котором происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями. При крекинге высших алканов образуется смесь алканов и алкенов с меньшей, чем у исходного алкана, молекулярной массой.



В общем виде этот процесс можно выразить схемой:



Эти реакции имеют большое промышленное значение. Таким путем высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в бензин, керосин и другие ценные продукты. При повышении температуры до $550\div 650^\circ\text{C}$ происходит более глубокое расщепление – так называемый пиролиз.

Отдельный представитель - метан – бесцветный газ без запаха, легче воздуха, мало растворим в воде (около 0,033 г в 100 г воды при 20°C). 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 газом* или *рудничным газом*.

14.6. Применение

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

- Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.
- Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.
- Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике.
- Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине.
- Парафин (смесь твердых алканов $C_{19} \div C_{35}$) - белая твердая масса без запаха и вкуса ($t_{пл} = 50 \div 70^\circ C$) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.
- Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.

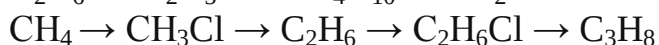
Большое практическое значение имеют и хлорпроизводные метана: хлорметан CH_3Cl - газ, который легко сжижается и последующем испарении поглощает большое количество теплоты, поэтому применяется в холодильных установках.

Дихлорметан - CH_2Cl_2 , трихлорметан- хлороформ $CHCl_3$ - жидкости, которые используются в качестве растворителей. Хлороформ хорошо растворяет каучук, смолы, некоторые эфиры целлюлозы и др. Обладает наркотическим действием, долгое время применялся в медицине для наркоза, йодоформ - жёлтый порошок, применяется в медицине для ускорения заживления открытых ран, тетрахлорметан - CCl_4 - бесцветная жидкость, температура кипения $76,5^\circ C$. Негорюч. Водой гидролизуетсся с выделением соляной кислоты. Хорошо растворяет смолы, битумы, жиры, этилцеллюлозу, каучук и другие органические вещества. Образует тяжёлые пары, которые изолируют горячий предмет от доступа кислорода воздуха, поэтому применяется для тушения пожаров.

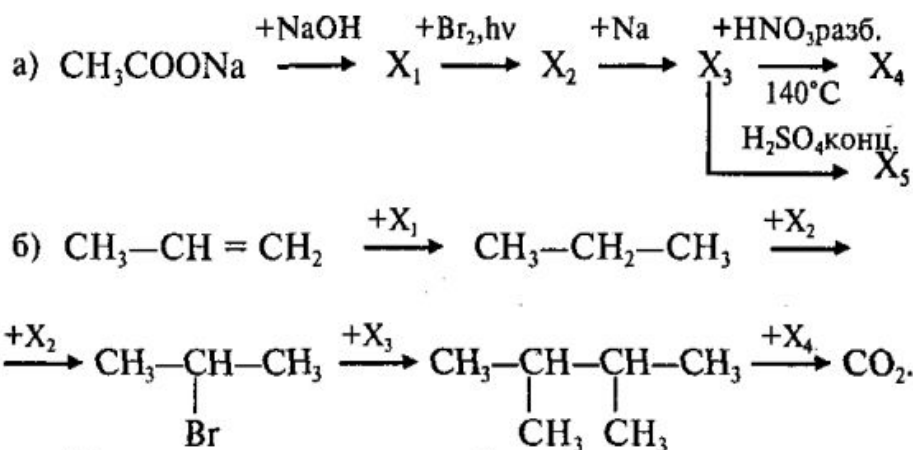
Средние члены гомологического ряда ($C_7H_{16} \div C_{17}H_{36}$) применяются как растворители и моторное топливо. Высшие алканы - для производства высших жирных кислот, мыла, смазочных масел и др.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какие органические соединения относятся к классу углеводов?
2. Какие углеводороды называются предельными?
3. Что такое гомологический ряд и гомологическая разность?
4. Виды изомерии для алканов?
5. Что называется радикалами?
6. Почему предельные углеводороды называются:
а) насыщенными; б) алканами; в) парафинами?
7. Каковы способы получения и химические свойства алканов?
8. Напишите структурные формулы соединений по их названиям:
2-метилпентан; 2,5,6-триметилоктан; 3,3-диметилгексан;
2,4-диметил-4-этилоктан, 2-метил-4-этилгексан;
2-метил-4,4-диэтилоктана; 2,2,3-триметилбутана.
9. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре следующие парафины:
а) триметиэтилметан; б) диметилдиэтилметан; в) метил первичный изобутилметан; г) метилдиизопропилметан
10. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



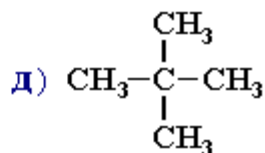
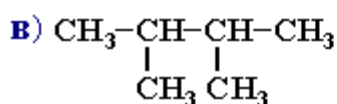
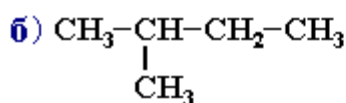
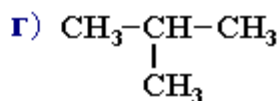
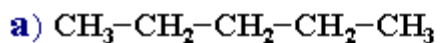
11. Алкан имеет плотность паров по воздуху 4,414. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода.
12. Горение метана происходит с выделением тепла $Q=878$ кДж. Какое количество теплоты выделится при сгорании 4,48 л (н.у.) метана?
13. Алкан имеет плотность паров по воздуху 4,414. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода.
14. Выведите формулу вещества, содержащего углерод (массовая доля 81,8%) и водород (18,2%).
15. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров гексана, гептана и назовите каждый изомер по рациональной и систематической номенклатуре.
16. Какой объём метана выделится при гидролизе карбида алюминия массой 72 г?
17. Напишите формулы радикалов метила, этила, бутила, амила. Укажите, какое число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода имеется в изомерах пентана. Какова масса 1 л пентана при нормальных условиях? Вычислите плотность этана по воздуху и водороду. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



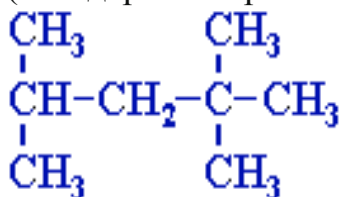
ТЕСТЫ К 12-14 ГЛАВАМ

- Кто разработал теорию строения органических соединений?
 А) Ф. А. Кекуле
 Б) А. М. Бутлеров
 В) М. В. Ломоносов
 Г) С. В. Лебедев
- Какой учёный путём восстановления нитробензола получил анилин?
 А) Я. Берцелиус
 Б) Ф. Вёлер
 В) Н. Н. Зинин
 Г) С. В. Лебедев
- Кто впервые получил уксусную кислоту?
 А) С. В. Лебедев
 Б) Ф. Вёлер
 В) А. В. Кольбе
 Г) А. М. Бутлеров
- Кто впервые получил мочевины?
 А) Я. Берцелиус
 Б) Ф. Вёлер
 В) М. В. Ломоносов
 Г) А. М. Бутлеров
- Какие соединения относятся к гомологическому ряду метана:
 1) C_2H_4 2) C_3H_8 3) C_4H_{10} 4) C_5H_{12} 5) C_7H_{14} ?
 А) 1,3,4
 Б) 2,4,5
 В) 2,3,4
 Г) 4,5

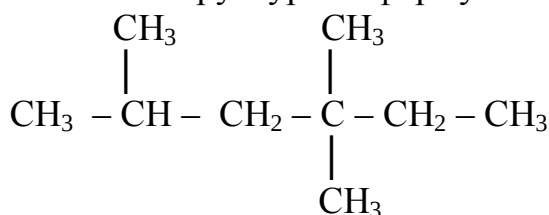
6. Какие из следующих соединений являются структурными изомерами?



- A) а, в, г
B) б, г, д
C) б, в, г
D) а, б, д
7. Среди продуктов хлорирования метана нельзя обнаружить
A) CH_2Cl_2
B) C_2H_6
C) CH_3Cl
D) CCl_4
8. Назовите по систематической номенклатуре "изооктан" (стандарт моторного топлива с октановым числом 100):

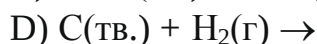
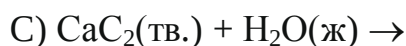


- A) 1,1,3,3-тетраметилбутан
B) 2,4-диэтилпентан
C) 2,4,4-триметилпентан
D) 2,2,4-триметилпентан
9. Алкан со структурной формулой



по правилам заместительной номенклатуры IUPAC называется:

- A) 2,4-диметил-4-этилпентан
B) 3,3,5-триметилгексан
C) 2,4,4-триметилгексан
D) диметилэтилизобутилметан
10. Метан не может быть получен в результате реакции
A) $\text{CH}_3\text{COONa(тв.)} + \text{NaOH(тв.)} \rightarrow$
B) $\text{Al}_4\text{C}_3\text{(тв.)} + \text{H}_2\text{O(ж)} \rightarrow$



11. При взаимодействии карбида какого металла с водой образуется метан?

А) алюминий

В) магний

С) кальций

Д) барий

12. Каков вид изомерии между соединениями: 2-метилбутан, пентан и 2,2-диметилпропан?

А) изомерия цепи

В) изомерия положения двойной связи

С) изомерия положения функциональной группы

Д) пространственная изомерия

13. Какова структурная формула газа, являющегося предельным углеводородом, если масса 5,6 л его (при н.у.) составляет 11 г?

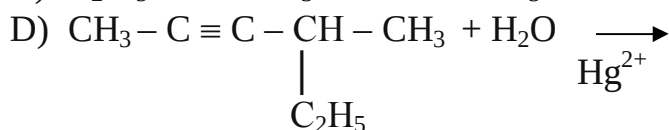
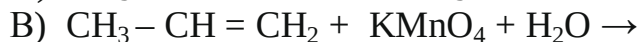
А) C_4H_{10}

В) C_2H_6

С) C_3H_8

Д) C_5H_{12}

14. Среди перечисленных реакций найти реакцию Вюрца.



15. Сумма коэффициентов в уравнении реакции полного сгорания пропана равна

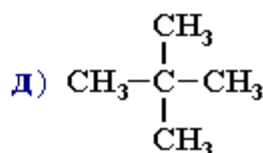
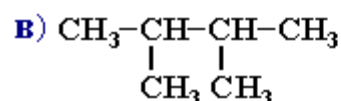
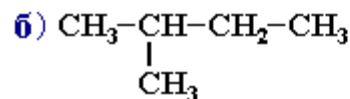
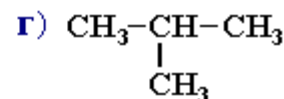
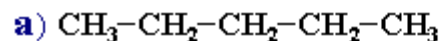
А) 10

В) 12

С) 13

Д) 26

16. Какие из следующих соединений являются гомологами?



А) а, в, г

В) б, г, д

С) б, в, г

Д) а, б, д

Примеры решения задач.

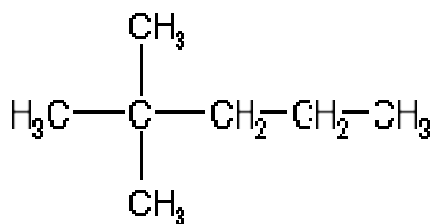
Задача 65. Сколько химических связей содержится в молекуле гептана? Сколько из них связей C-C и C-H?

Решение: Можно нарисовать структурную формулу гептана и подсчитать все чёрточки, обозначающие связи, в этой формуле. Однако существует более «красивый» способ подсчёта. рассмотрим молекулу углеводорода общей формулы C_xH_y . Каждый атом углерода имеет 4 валентных электрона, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами. Каждый атом водорода имеет один валентный электрон. Общее число валентных электронов в молекуле C_xH_y равно $(4x + y)$. Теперь заметим, что каждая связь образована ровно двумя валентными электронами. Поэтому общее число химических связей в молекуле равно $(4x + y)/2$. Для молекулы гептаа $x=7$, $y=16$. Общее число связей равно $(4 \cdot 7 + 16)/2 = 22$.

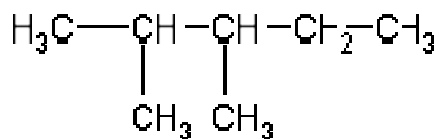
Ответ: 22 связи; 16 связей C-H, шесть связей C-C.

Задача 66. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

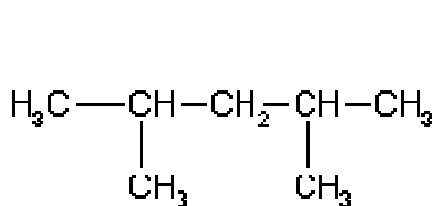
Решение. Молярная масса алканов равна: $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль, откуда $n=7$. Из семи атомов углерода пять составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп $-CH_3$ или одной группы $-C_2H_5$. Две группы $-CH_3$ могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



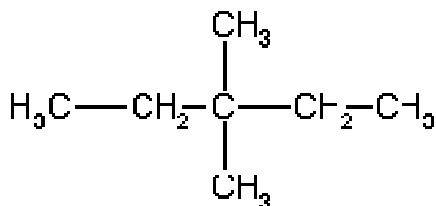
2,2-диметилпентан



2,3-диметилпентан

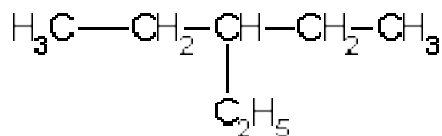


2,4-диметилпентан



3,3-диметилпентан

Одна группа $-C_2H_5$ может находиться только в положении 3. В противных случаях она войдет в состав главной цепи, и длина последней будет превышать пять атомов углерода:

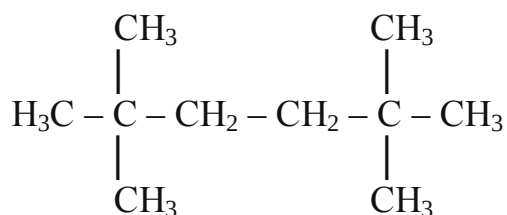


3-этилпентан

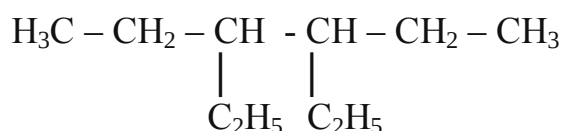
Ответ: 5 изомеров состава C_7H_{16} .

Задача 67. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

Решение. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий 6 атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т.е. 3,4-диэтилгексан:



Задача 68. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида - первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

Решение. Пусть формула углеводорода - C_xH_y ($M = 12x + y$).

Массовая доля водорода в одном моле этого вещества равна:

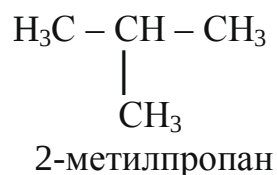
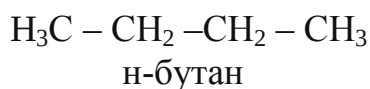
$$\omega(H) = y/(12x+y) = 0,1724$$

откуда, $y = 2,5x$.

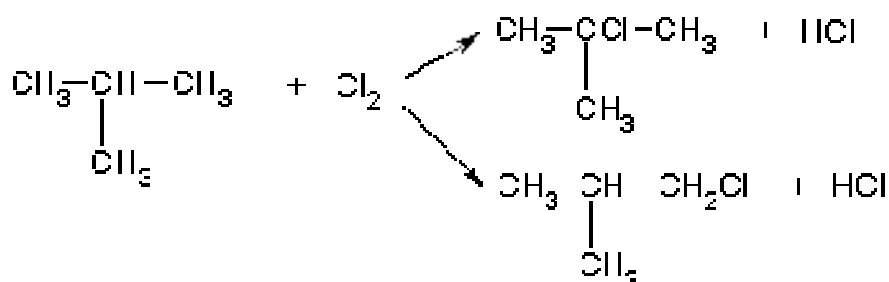
Это означает, что простейшая формула углеводорода C_2H_6 .

Ей соответствует истинная формула C_4H_{10} .

Существует два углеводорода состава C_4H_{10} :



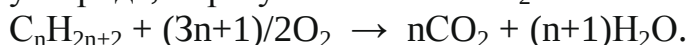
Третичные атомы углерода есть только в одном из этих двух изомеров, в 2-метилпропане, поэтому только 2-метилпропан при хлорировании может образовать третичный алкилхлорид:



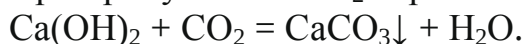
Ответ: 2-метилпропан.

Задача 69. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

Решение. При сгорании одного моля углеводорода, содержащего n атомов углерода, образуется n моль CO_2 :



При пропускании CO_2 через известковую воду образуется карбонат кальция:

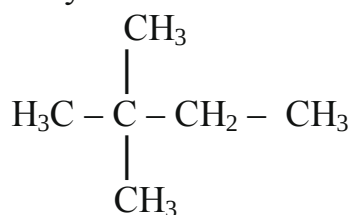


$$\nu(CaCO_3) = 60/100 = 0,6 \text{ моль} = \nu(CO_2).$$

При сгорании 0,1 моль C_nH_{2n+2} выделилось 0,6 моль CO_2 , следовательно, $n=6$.

Молекулярная формула углеводорода - C_6H_{14} .

Из пяти углеводородов состава C_6H_{14} четвертичный атом углерода есть только в 2,2-диметилбутане:



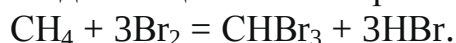
Ответ: C_6H_{14} - 2,2-диметилбутан.

Задача 70. При прокаливании смеси массой 49 г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парами брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение: При прокаливании исходной смеси происходит реакция:



Выделяющийся метан реагирует при освещении с парами брома:



$M(\text{CHBr}_3) = 253$ г/моль, $M(\text{CH}_3\text{COOK}) = 98$ г/моль.

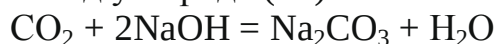
Трибромметана образовалось $25,3/253 = 0,1$ моль. С учетом 50%-ного выхода в реакцию бромирования вступило $0,1/0,5 = 0,2$ моль метана. Следовательно, в первую реакцию вступило 0,2 моль CH_3COOK (KOH - в избытке) массой $0,2 \cdot 98 = 19,6$ г. Массовая доля ацетата калия в исходной смеси равна: $\omega(\text{CH}_3\text{COOK}) = 19,6/49 = 0,4$, или 40%.

Тогда массовая доля KOH равна 0,6 или 60%.

Ответ. 40% CH_3COOK , 60% KOH .

Задача 71. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н.у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н.у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):



Объем поглощенного CO_2 составляет 4,48 л. Следовательно,

$\nu(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль. После поглощения CO_2 объем смеси составил $11,2 - 4,48 = 6,72$ л, что соответствует 0,3 моль. Оставшиеся газы сгорают по уравнениям: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO , тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2 , а на сгорание CO — $y/2$ моль O_2 ;

Всего израсходовано $6,72/22,4 = 0,3$ моль O_2 . Имеем систему:

$$x + y = 0,32$$

$$2x + y/2 = 0,3$$

Отсюда $x = 0,1$, $y = 0,2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4

(2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л. или 40%) и 0,2 моль CO_2

(4,48 л или 40%).

Ответ. 20% CH_4 , 40% CO , 40% CO_2

Глава 15. ЦИКЛОАЛКАНЫ

15.1. Изомерия и номенклатура

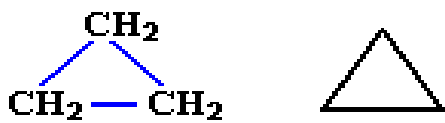
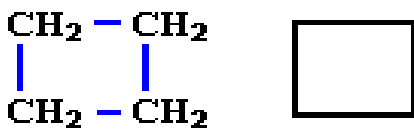
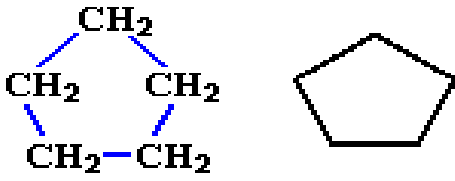
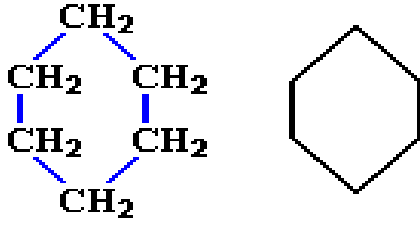
В отличие от предельных углеводородов, характеризующихся наличием открытых углеродных цепей, существуют углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). По своим свойствам они напоминают обычные предельные углеводороды алканы (парафины), отсюда и произошло их название - **циклоалканы** (циклопарафины, нафтены).

Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} ($n \geq 3$), то есть циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам.

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и все их валентности полностью насыщены.

Структурные формулы циклоалканов обычно изображают сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле, опуская символы атомов углерода и водорода.

Циклоалканы $C_3 - C_6$

Структурные формулы	Название
	циклопропан
	циклобутан
	циклопентан
	циклогексан

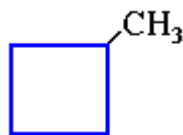
Для циклоалканов характерна как структурная, так и пространственная изомерия.

Начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

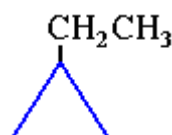
а) с числом углеродных атомов в кольце, например,



циклопентан

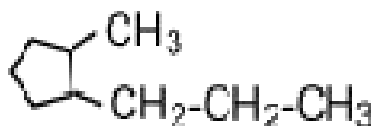


метилциклобутан

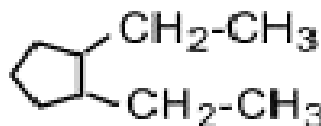


этилциклопропан

в) с числом углеродных атомов в заместителях

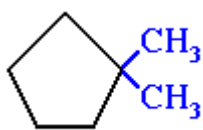


1 метил 2 пропил циклопентан

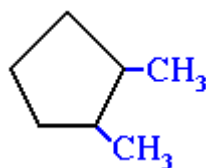


1,2-диэтилциклопентан

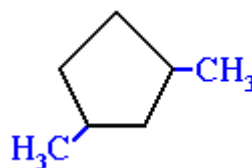
с) с взаимным расположением заместителей в кольце



1,1-диметил
циклопентан

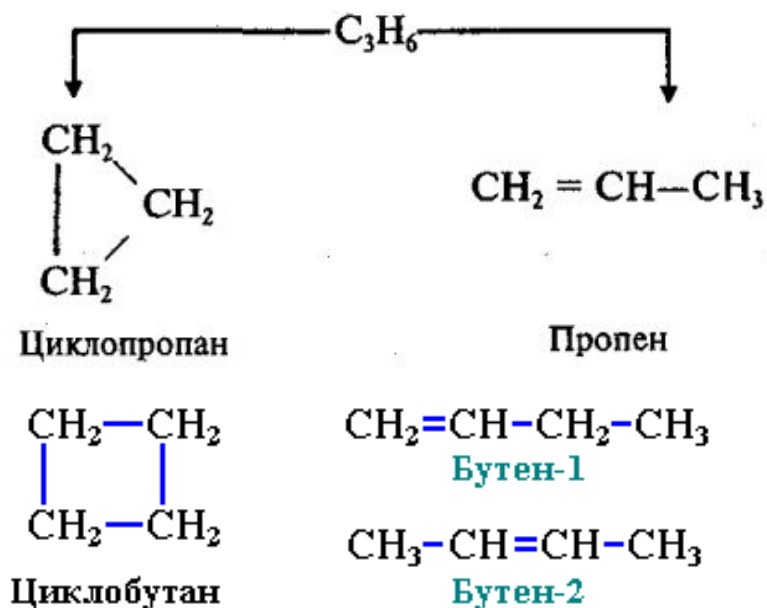


1,2-диметил
циклопентан



1,3-диметил
циклопентан

Для циклоалканов характерна также межклассовая изомерия с алкенами.



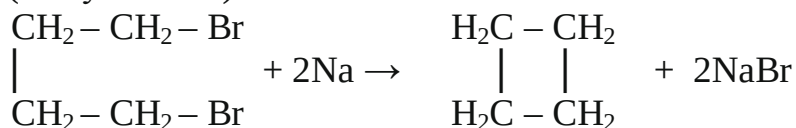
При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая цис- транс-изомерия, начиная с C_5H_{10} , и оптическая изомерия.

15.2. Способы получения

1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из названий - нафтенy.). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы C₅-C₇.

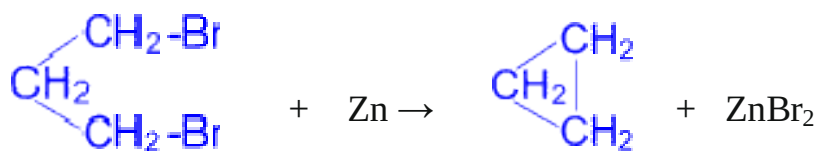
2. Циклизация дигалогенопроизводных углеводородов:

а) при действии активных металлов на дигалогенпроизводные предельных углеводородов цепь углеродных атомов замыкается, приводя к циклоалкану (Г. Густавсон):



1,4-дибромбутан

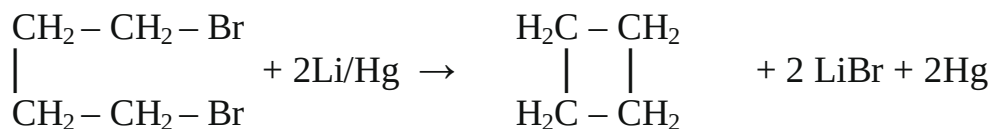
циклобутан



1,3-дибромпропан

циклопропан

б) при действии амальгамы лития на 1,4-дибромбутан образуется циклобутан

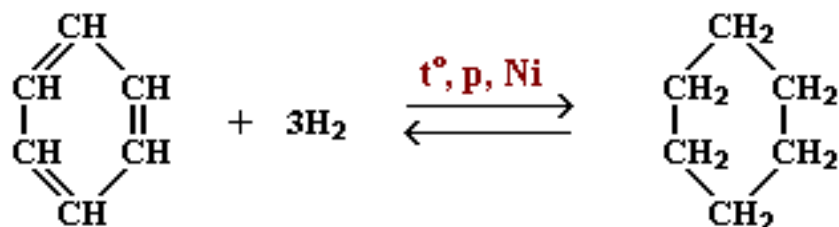


1,4-дибромбутан

циклобутан

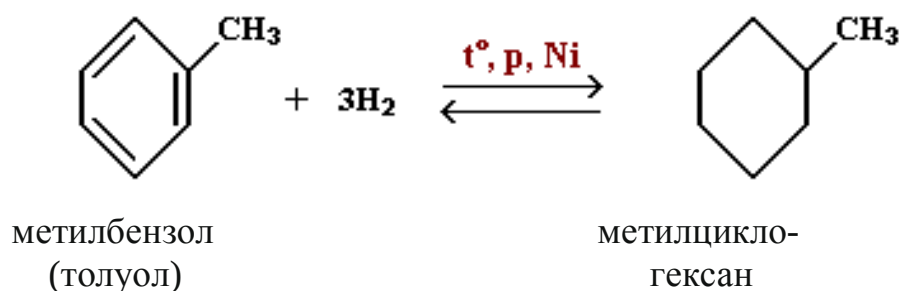
3. Каталитическое гидрирование ароматических углеводородов – образуются циклогексан или его производные:

Гидрирование бензола



бензол

циклогексан



15.3. Физические свойства

При обычных условиях первые два представителя (циклопропан и циклобутан) - газы, ($C_5 - C_{16}$) – жидкости, начиная с C_{17} – твёрдые вещества. Циклоалканы имеют более высокие температуры плавления, кипения и большую плотность, чем соответствующие алканы. При одинаковом составе температура кипения циклопарафина тем выше, чем больше размер цикла. Циклоалканы в воде практически не растворяются, однако, растворяются в органических растворителях. Физические свойства некоторых циклоалканов представлены в табл.39.

Таблица 39

Физические свойства некоторых циклоалканов

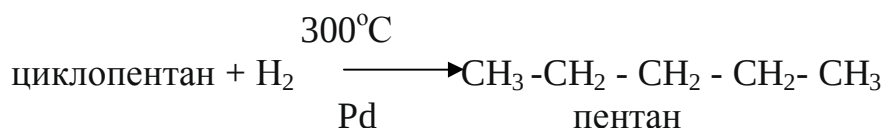
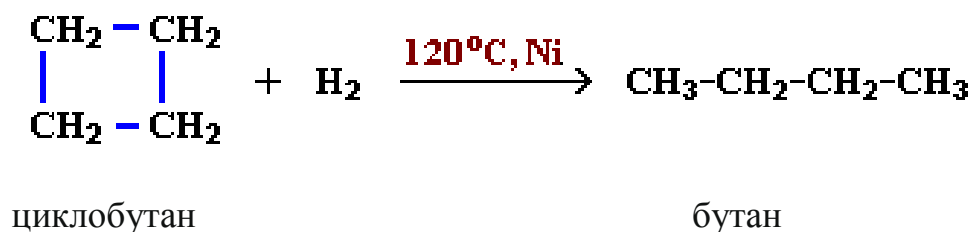
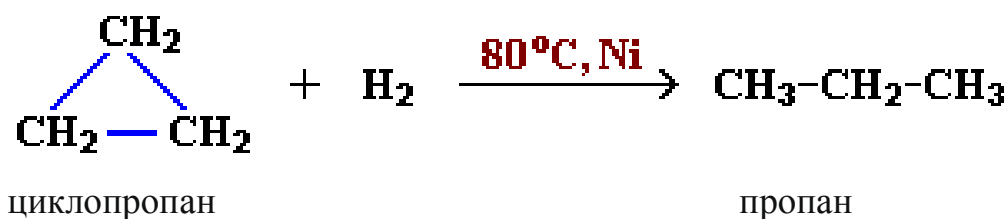
Название	$t^{\circ}_{\text{пл.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{кип.}},$ $^{\circ}\text{C}$	Плотность г/см^3
Циклопропан	-126,9	-33	0,688
Метилциклопропан	-177,2	0,7	0,6912
Циклобутан	- 80	13	0,7038
Метилциклобутан	-149,3	36,8	0,6931
Циклопентан	- 94,4	49,3	0,7460
Метилциклопентан	-142,2	71,9	0,7488
Циклогексан	6,5	80,7	0,7781

15.4. Химические свойства

Химические свойства циклопарафинов зависят от числа атомов углерода, составляющих цикл. Низшие циклоалканы (циклопропан и циклобутан) ведут себя как ненасыщенные углеводороды. Они способны вступать в реакции присоединения. Циклоалканы с большим количеством углеродных атомов в цикле ведут себя как алканы, для них характерны реакции замещения.

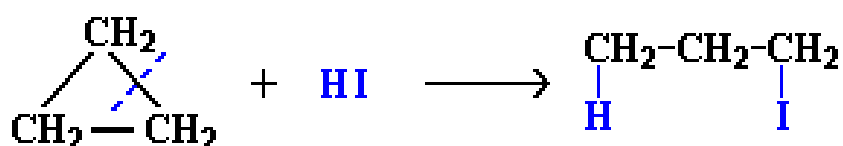
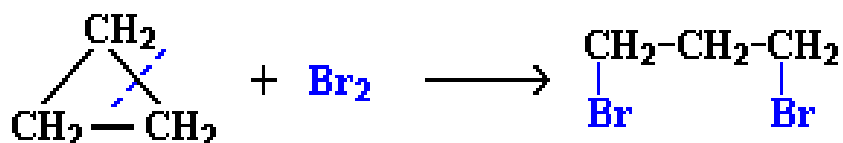
1. Гидрирование (при повышенной температуре)

При каталитическом гидрировании малые (трёх- четырёх- и пятичленные) циклы легко разрываются с образованием алканов.



Как видно, пятичленный цикл разрывается при высоких температурах.

2. Галогенирование и гидрогалогенирование.

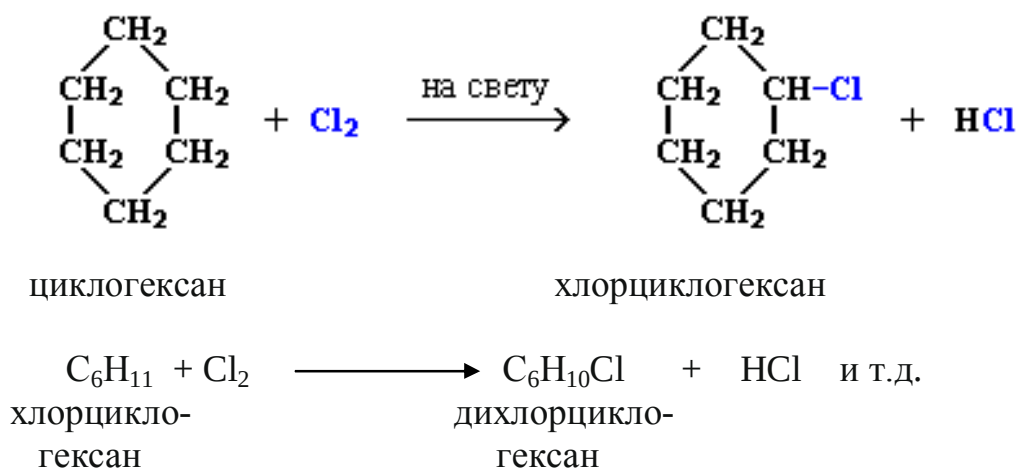


Трёхчленный цикл при галогенировании разрывается, присоединяя атомы галогена.

Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в обычные для парафинов **реакции замещения**

Реакция осуществляется в соответствии с правилом Марковниковым. Другие циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.

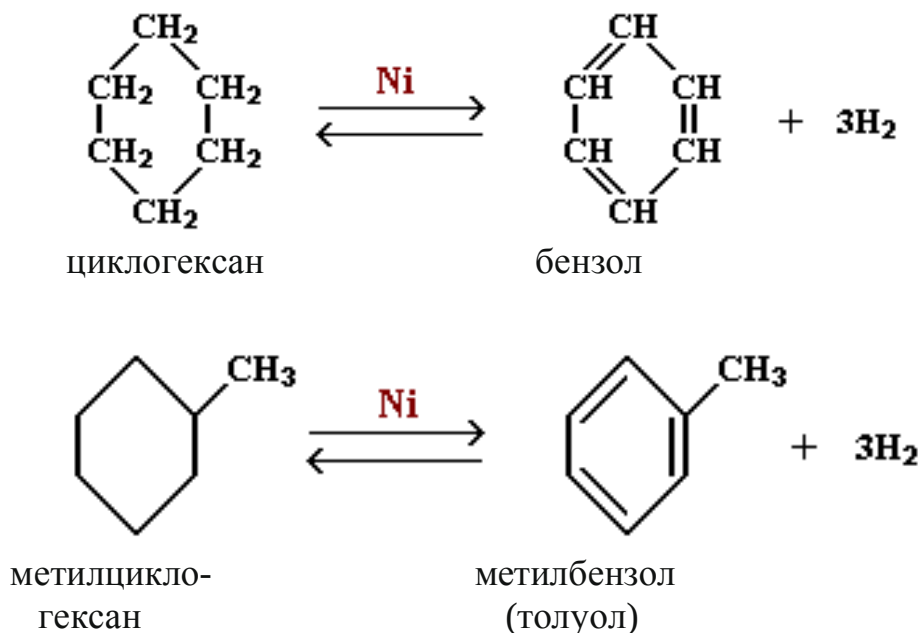
Хлорирование циклогексана



Реакция идёт по цепному радикальному механизму (подобно замещению в алканах)

3. Дегидрирование. Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами дегидрируются с образованием ароматических углеводородов.

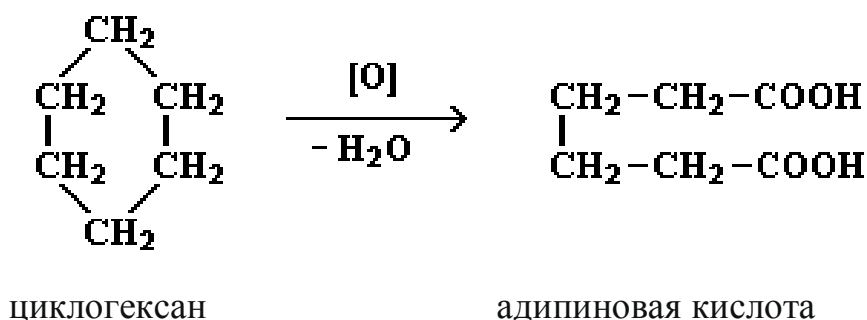
Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



4. Окисление.

Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов. При действии сильных окислителей (например, 50%-ной азотной кислоты) на циклогексан в присутствии катализатора образуется адипиновая (гександиовая) кислота:

Окисление циклогексана

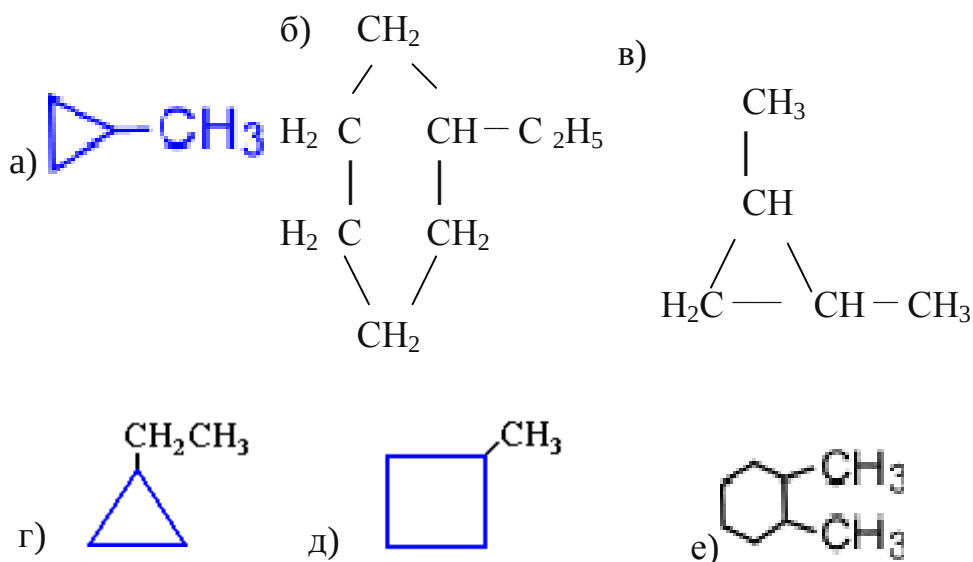


15.5. Применение

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

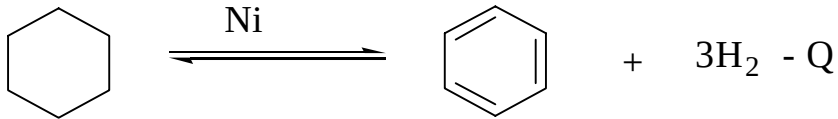
1. Какие углеводороды относятся к циклопарафинам?
2. Сколько различных циклопарафинов соответствует составу C_5H_{10} ?
3. Какая изомерия характерна для циклопарафинов?
4. Каковы способы получения циклоалканов?
5. Химические свойства циклопарафинов
6. Плотность паров циклоалкана по водороду равна 42. Определите молекулярную формулу вещества и назовите его.
7. Напишите возможные изомеры циклопентана и назовите их.
8. Углеводород циклического строения имеет плотность паров по воздуху 1,931. Содержание углерода 85,7%. Определите молекулярную формулу.
9. Какой циклопарафин можно получить при взаимодействии цинка с 1,3-дибромбутаном? Напишите уравнение реакции.
10. Составьте уравнение реакции полного сгорания циклопентана.
11. Составьте структурные формулы двух гомологов и двух изомеров циклогексана и назовите их.
12. При сгорании циклоалкана массой 7г образуется оксид углерода (IV) массой 22г. Какой объём кислорода, измеренный при н.у., расходуется при этом?
13. Дайте названия следующим циклопарафинам:



14. Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания 8,4 г циклогексана?
15. Получите из соответствующих ациклических дигалогенопроизводных:
- а) метилциклопропан;
- б) 1,2-диметилциклобутан.

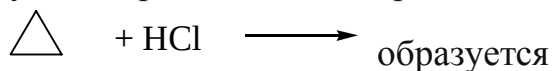
ТЕСТЫ К 15 ГЛАВЕ

1. Состав циклоалканов отражает общая формула:
- А) C_nH_{2n-2}
 В) C_nH_{2n+2}
 С) C_nH_{2n}
 Д) C_nH_{2n-6}
2. Сколько структурных изомеров циклоалканов соответствует молекулярной формуле C_5H_{10} ?
- А) три
 В) четыре
 С) пять
 Д) шесть
3. Сколько пространственных изомеров имеет 1,2-диметилциклопропан?
- А) четыре
 В) три
 С) два
 Д) пространственных изомеров нет
4. С какими реагентами взаимодействует циклопропан?
1. $Br_2, h\nu$; 2. Br_2 (вода); 3. HCl ; 4. $KMnO_4$ (водн. р-р).
- А) 1
 В) 3,4
 С) 2,3,4
 Д) 1,2,3

5. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на 1,4-дихлорпентан?
- циклопентан
 - метилциклобутан
 - этилциклопропан
 - метилциклобутан
6. Наиболее полное и точное определение циклоалканов. Циклоалканы – это...
- циклические углеводороды с разным числом атомов углерода в цикле
 - циклические углеводороды с атомами углерода, находящихся в sp^2 -гибридном состоянии
 - метиленовые углеводороды
 - углеводороды, состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n}
7. Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания 8,4 г циклогексана?
- 22,4
 - 2,24
 - 20,16
 - 201,6
8. Сколько объёмов кислорода расходуется на полное сгорание одного объёма циклопропана?
- 1,5
 - 3
 - 4,5
 - 2
9. Для смещения равновесия реакции в сторону продуктов
- 

The diagram shows a chemical reaction: a cyclohexane molecule (a regular hexagon) is on the left, followed by an equilibrium arrow with 'Ni' written above it. To the right of the arrow is a cyclohexene molecule (a hexagon with one double bond), followed by a plus sign, '3H₂', and '- Q'.
- необходимо:
- использовать более активный катализатор – платину
 - понижить температуру
 - понижить давление
 - повысить давление
10. Определите объём кислорода, принявшего участие при образовании 22 г CO_2 из 7 г циклоалкана
- 16,8 л
 - 15,2 л
 - 14,8 л
 - 13,8 л

11. В результате реакции циклопропана с хлороводородом



- A) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
B) $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Cl}_2$
C) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
D) вещества не взаимодействуют
12. Почему циклопропан и цикlopентан имеют разные химические свойства?
A) имеют разные агрегатные состояния
B) свойства разные, так как устойчивость цикла разная
C) имеют разную плотность
D) метиленовые группы разные по свойствам
13. Какие реакции характерны для циклопарафинов?
A) поликонденсация, гидратация, гидрогенизация
B) гидрогенизация, дегидрирование, галогенирование
C) этерификация, поликонденсации, окисление
D) полимеризация, поликонденсация
14. Какое соединение при взаимодействии с цинком образует изопропилциклопропан?
A) 1,3-дибром-4 метилпентан
B) 1,3,-дибромгексан
C) 1,3- дибром-2 метилпентан
D) 1,3 –дибром – 3 метилпентан
15. Укажите вещество, которое превращается в 1,3-дихлорпропан при его галогенировании?
A) пропан
B) пропилен
C) метилциклопропан
D) 2- хлорпропан

Глава 16. Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины)

16.1. Углеводороды с одной двойной связью. Алкены

Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойной или тройной связями. Их также называют ненасыщенными, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

Непредельные углеводороды делятся на три группы:

1. Углеводороды с одной двойной связью (алкены).
2. Углеводороды с тройной связью (алкины).
3. Углеводороды с двумя двойными связями (алкадиены).

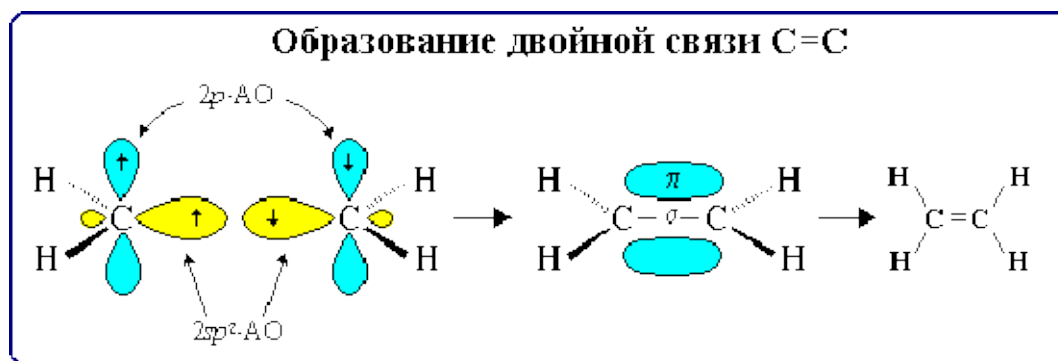
Алкены (этиленовые углеводороды или олефины) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Строение двойной связи $>C=C<$

Двойная связь является сочетанием одной σ и одной π -связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). Она менее прочная, поэтому легко разрывается при химических реакциях.

σ -Связь возникает при осевом перекрывании sp^2 -гибридных орбиталей, а π - связь — при боковом перекрывании p -орбиталей соседних sp^2 -гибридизованных атомов углерода. В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии. Каждый из них имеет по три $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120° , и одну негибридизованную $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных атомных орбиталей АО.

Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:



В молекуле пропилена $CH_2=CH-CH_3$ в одной плоскости лежат 6 атомов: два sp^2 -атома углерода и четыре связанных с ними атома (3 атома H и атом C группы $-CH_3$). Вне этой плоскости находятся атомы водорода в метильной группе CH_3 , имеющей тетраэдрическое строение, т.к. этот атом углерода sp^3 -гибридизован. Аналогичное строение имеют другие алкены.

16.1.1. Номенклатура и изомерия алкенов

Простейший непредельный углеводород этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ является «родоначальником» гомологического ряда алкенов, который можно вывести аналогично ряду предельных углеводородов путём замены одного из атомов водорода в молекуле этилена на метильный радикал. В молекуле этилена все атомы водорода равноценны.

Названия этиленовых углеводородов по рациональной номенклатуре обычно производятся от названий соответствующих предельных углеводородов путём замены окончания **-ан** на **-илен** (общее название). В некоторых случаях по рациональной номенклатуре производят названия олефинов, рассматривая их как этилен, у которого один или несколько водородов замещены на другие атомы или радикалы. Атомы углерода обозначают буквами α и β , за основу принимают этилен (два атома углерода, соединённые между собой двойной связью), остальные валентности, занятые заместителями, называются в порядке их усложнения.

Так, этилен $\overset{\alpha}{\text{CH}_2}=\overset{\beta}{\text{CH}_2}$, пропилен можно назвать $\overset{\alpha}{\text{CH}_2}=\overset{\beta}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

β -метилэтиленом, а амилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ α -метил β -этилэтиленом

По систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путём замены суффикса **-ан** на **-ен** (ен - означает двойную связь). 2 атома углерода - этан $\rightarrow$ **этен**, 3 атома углерода - пропан $\rightarrow$ **пропен** и т.д. Общее название этиленовых углеводородов по систематической номенклатуре – алкены. При этом:

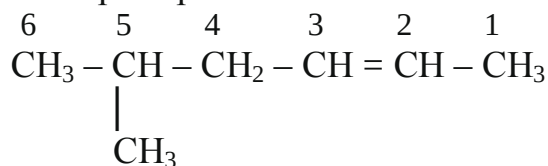
1. Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

2. Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса – *ен*.

2. Цифрами указывают номера углеродных атомов, от которых отходят заместители и называют их.

3. В конце называется углеводород, который пронумеровали.

4. Цифрой указывают номер углеродного атома, от которого отходит двойная связь. Например:



5-метилгексен - 2

Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, получают суффикс **-енил**: бутенил-2 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ и т.д. Нумерация в радикале начинается от углеродного атома, имеющего свободную валентность. Однако, для простейших алкенильных радикалов вместо систематических названий разрешается использовать тривиальные:

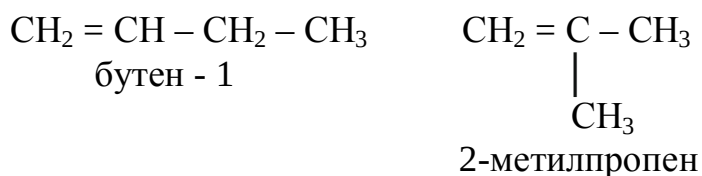
Радикал этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ **винил**
 Радикал пропилена $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ **аллил**
 Например, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$ винилхлорид.

Изомерия у алкенов начинается с третьего члена гомологического ряда, но число изомеров значительно больше, чем у алканов, так как наряду со структурной изомерией углеродного скелета для алкенов характерны, во-первых, другие разновидности структурной изомерии - **изомерия положения кратной (двойной) связи и межклассовая изомерия**.

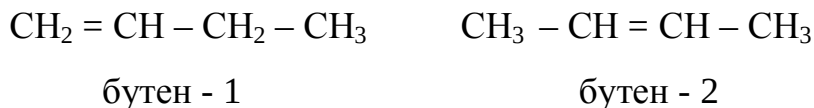
Во-вторых, в ряду алкенов проявляется **пространственная изомерия**, связанная с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение.

Структурная изомерия алкенов

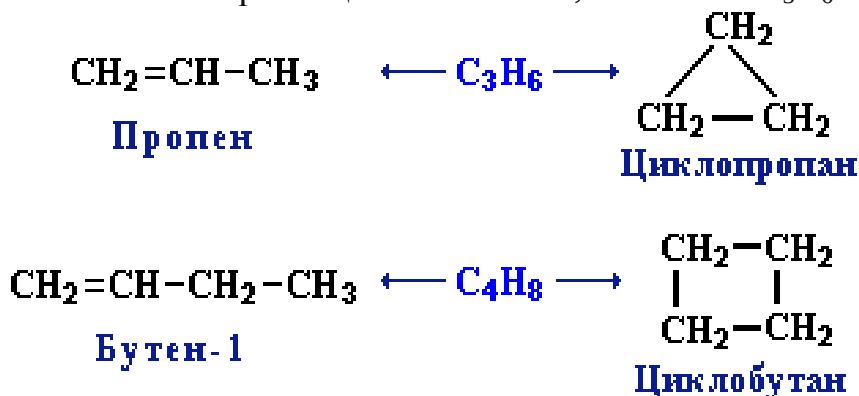
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



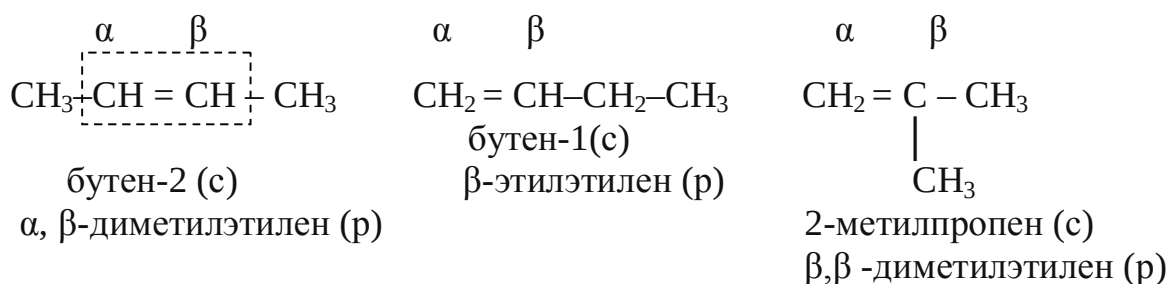
2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8):



3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6



Изомерия у алкенов начинается с третьего члена гомологического ряда, но число изомеров значительно больше, чем у алканов. У бутена три структурных изомера и два пространственных.



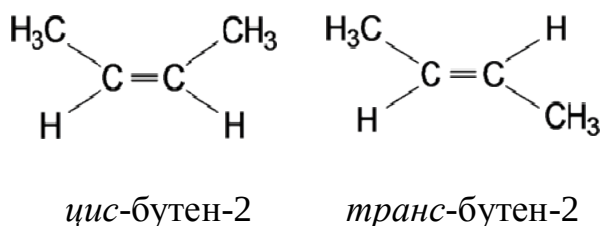
Представители	Название	
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	этен	этилен
$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	пропен	β - метилэтилен
$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	бутен-2	α, β -диметилэтилен
$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4-метилпентен-2	α -метил- β -изопропилэтилен

Пространственная изомерия алкенов

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π -связи (π -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух **пространственных изомеров**, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости.

Если они расположены по одну сторону от двойной связи, то называется *цис*-изомером, по разные стороны - *транс*-изомером (в переводе с лат. «цис» - рядом, «транс» - напротив).



Из примера видно, что не любой алкен имеет пространственные изомеры. Для этого необходимо, чтобы каждый из двух атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации имел по два различных заместителя. Например, 3-этилгексен-3 пространственных изомеров не имеет (третичный атом углерода связан с двумя одинаковыми группами), а 3-метилгексен-3 имеет, бутен-1 $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ также не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т.к. первый атом углерода связан с двумя одинаковыми атомами водорода..

Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

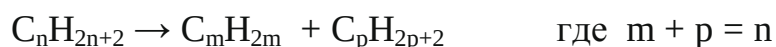
16.1.2. Способы получения.

Основным промышленным источником получения первых четырех членов ряда алкенов (этилена, пропилена, бутиленов и пентиленов) являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов, а также газы коксования угля (этилен, пропилен).

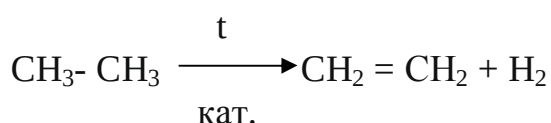
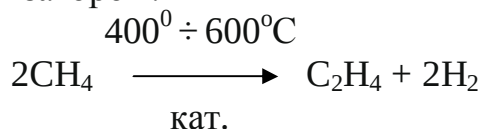
Газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов содержат от 15 до 30% олефинов. Так, крекинг бутана при $600^\circ C$ приводит к смеси водорода, метана, этана и олефинов – этилена, пропилена, псевдобутилена (бутена -2) с соотношением олефинов $\approx 3,5 : 5 : 1,5$ соответственно.

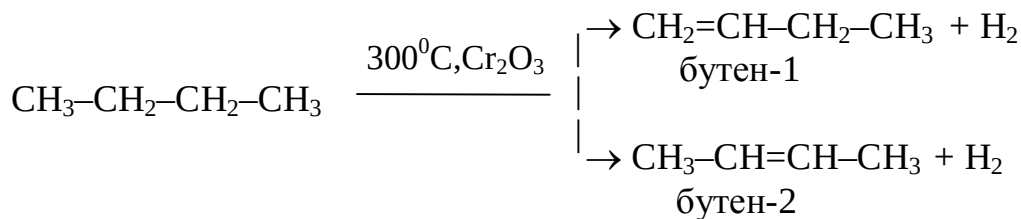
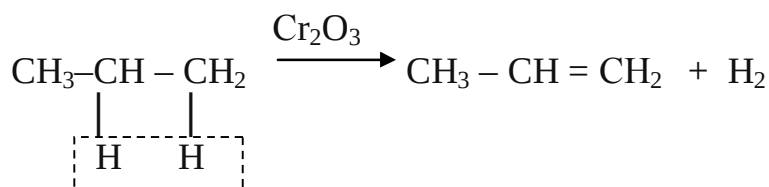
В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

1. Крекинг алканов. Крекингом обычно называют процессы химических превращений органических соединений, происходящие при высокой температуре. Крекинг алканов является важнейшим промышленным способом получения алкенов из высококипящих фракций нефти. Под действием сильного нагревания (до $700^\circ C$) в молекулах алканов гомолитически расщепляются σ -связи $C-C$, при этом образуется смесь низкомолекулярных алканов и алкенов:

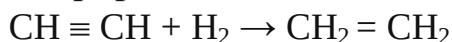


2. Дегидрогенизация алканов при повышенной температуре с катализатором:

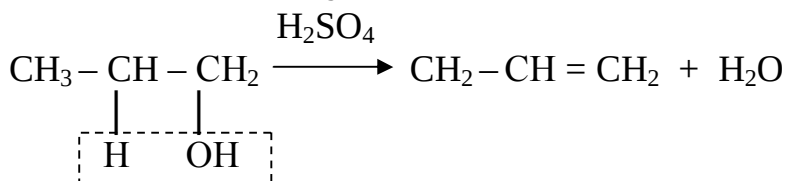
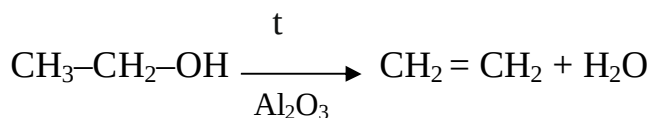
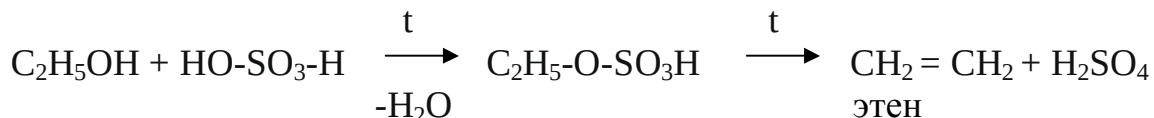




3. Гидрирование алкинов в присутствии катализатора Pd:

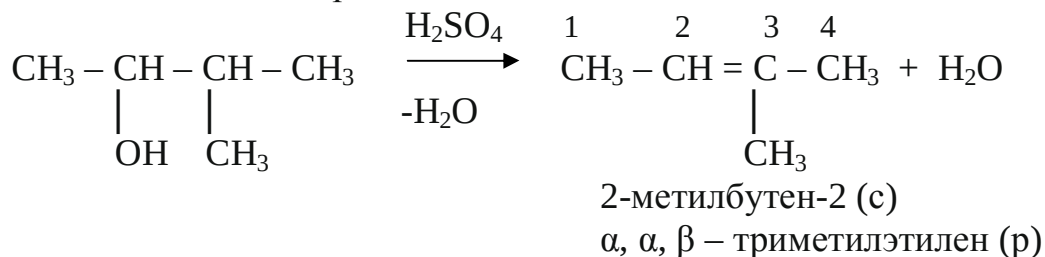


4. В лабораторной практике наиболее распространенным способом получения алкенов является **дегидратация** (отщепление воды) **предельных одноатомных спиртов** при температуре 150°C в присутствии водоотнимающих реагентов (концентрированная серная или фосфорная кислоты) или при пропускании паров спирта над катализатором (оксид алюминия)

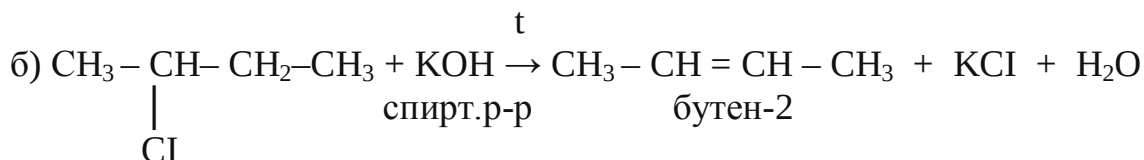
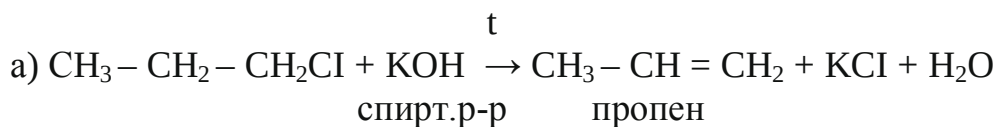


Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется **правилом Зайцева**: при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, т.е. с наименьшим количеством атомов водорода.

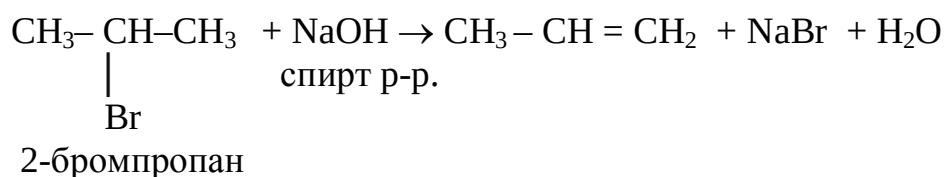
Образуется алкен с наибольшим числом алкильных заместителей при двойной связи. Этот водород наиболее подвижен:



5. Дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводородов) происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды при нагревании:

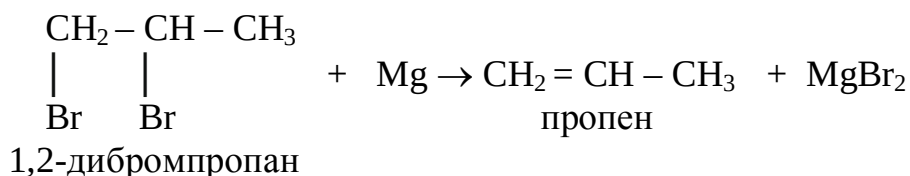
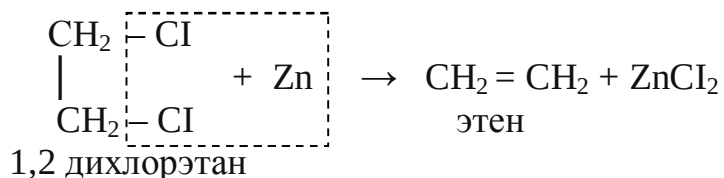


В молекуле 2-бромпропана атом водорода отщепляется от любого из соседних атомов углерода, так как они равноценны.

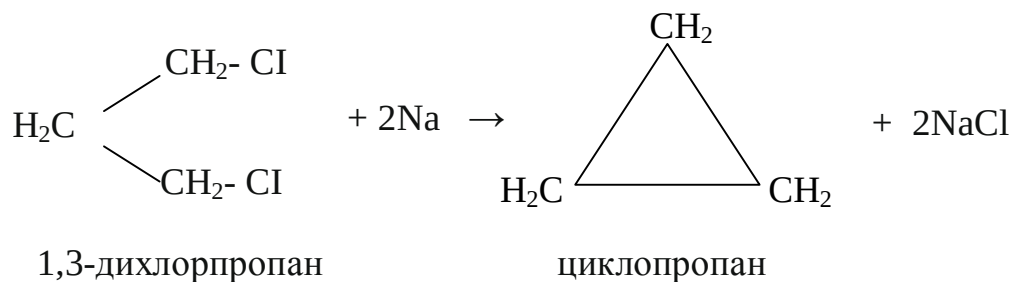


В случаях, когда соседние атомы углерода не одинаковы, отщепление атома водорода происходит также по правилу Зайцева.

6. Реакция дегалогенирования дигалогеналканов (отщепление двух атомов галогена соседних атомов углерода) при их нагревании с активными металлами. Чаще всего это происходит с помощью цинковой пыли или цинковых стружек, или магния, в водно - спиртовом растворе):



Если атомы галогенов находятся не у соседних атомов углерода, то могут образовываться циклопарафины



16.1.3. Физические и химические свойства алкенов

Первые три представителя гомологического ряда алкенов (от C_2H_4 до C_4H_8) этен, пропен, бутен при обычных условиях — газы, средние члены гомологического ряда, начиная с пентена C_5H_{10} , — низкокипящие жидкости с характерным запахом, высшие олефины, начиная с $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ — твёрдые вещества. Температура плавления и кипения алкенов, а также их плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все алкены имеют меньшую плотность, чем вода, мало растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях (бензол, толуол) и в эфирах, за исключением метилового спирта. Газообразные алкены образуют с воздухом взрывоопасные смеси. По сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода алкены обладают немного более низкими температурами кипения и плавления. Физические свойства некоторых алкенов представлены в табл.40.

Таблица 40

Физические свойства некоторых алкенов.

Название	Формула	$t^{\circ}\text{пл.},$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{кип.},$ $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
этен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,2	-103,7	0,570
пропен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-187,6	-47,7	0,610
н-бутен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-185,3	-6,3	0,630
н-пентен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	-165,2	+30,1	0,641
н-гексен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	-139,8	+63,5	0,673
н-гептен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-119,0	+93,6	0,697
н-октен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-101,7	+121,3	0,716
н-децен	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	-66,3	+170,6	0,740

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекуле двойной связи (рис.28). Углеродные атомы в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. в гибридизации участвуют одна s- и две p-орбитали.

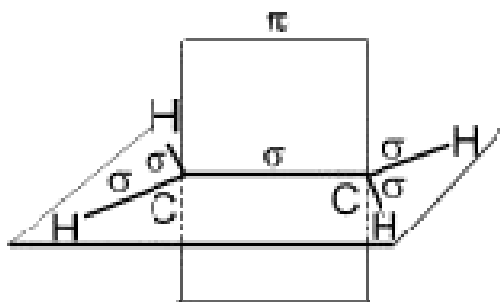


Рис. 29. Схематическое изображение строения молекулы этилена

В результате каждый атом углерода обладает тремя гибридными sp^2 -орбиталями, оси которых находятся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и одной негибридной гантелеобразной p -орбиталью, ось которой расположена под прямым углом к плоскости осей трех sp^2 -орбиталей. Одна из трех гибридных орбиталей атома углерода перекрывается с подобной орбиталью другого атома углерода, образуя σ -связь. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь атомов углерода перекрывается с s -орбиталью атомов водорода, приводя к образованию в той же плоскости четырех σ -связей C–H. Две негибридные p -орбитали атомов углерода взаимно перекрываются и образуют π -связь, максимальная плотность которой расположена перпендикулярно плоскости σ -связей. Следовательно, **двойная связь алкенов представляет собой сочетание одной σ - и одной π -связи**. π -связь менее прочна, чем σ -связь.

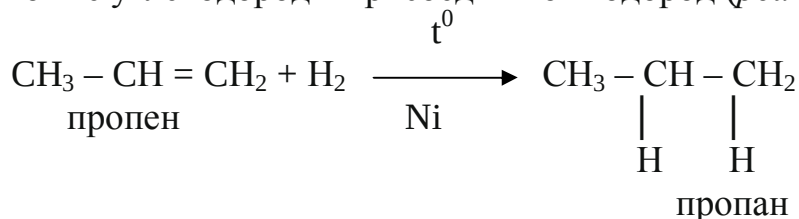
Реакции алкенов обычно протекают по месту разрыва двойной связи. Для алкенов наиболее типичными являются реакции присоединения, окисления, полимеризации.

1. Реакции присоединения к алкенам

Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

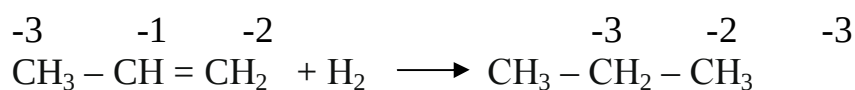
а) Гидрирование или гидрогенизация (присоединение водорода)

При температуре $150\div 200^\circ\text{C}$ в присутствии мелкоизмельченного никеля этиленовые углеводороды присоединяют водород (*реакция Сабатье*):



В присутствии порошкообразной платины или палладия эта реакция проходит и при обыкновенной температуре.

Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



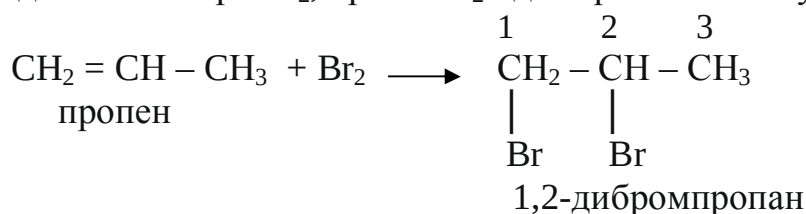
Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового

топлива. При обычных условиях без катализатора водород по двойным связям не присоединяется.

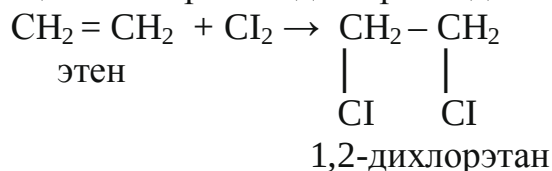
Алкен	Реагент	Продукт	Вид реакции
$\begin{array}{c} -C=C- \\ \quad \end{array}$	$+ H_2$	$\xrightarrow{Ni} \begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	Гидрирование (восстановление)
$\begin{array}{c} -C=C- \\ \quad \end{array}$	$+ Br_2$	$\longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ Br \quad Br \end{array}$	Галогенирование (бромирование)
$\begin{array}{c} -C=C- \\ \quad \end{array}$	$+ HCl$	$\longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ H \quad Cl \end{array}$	Гидрогалогенирование (гидрохлорирование)
$\begin{array}{c} -C=C- \\ \quad \end{array}$	$+ H_2O$	$\xrightarrow{H^+} \begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ H \quad OH \end{array}$	Гидратация
$n \begin{array}{c} (-C=C-) \\ \quad \end{array}$	катализатор	$\longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ (-C-C-) \\ \quad \end{array}_n$	Полимеризация

б) Галогенирование (присоединение галогенов)

Фтор реагирует с воспламенением, йод - медленно на солнечном свету. Присоединение возможно по радикальному и ионному механизмам. Реакция присоединения хлора Cl_2 , брома Br_2 идёт при обычных условиях:



Еще легче происходит присоединение хлора:



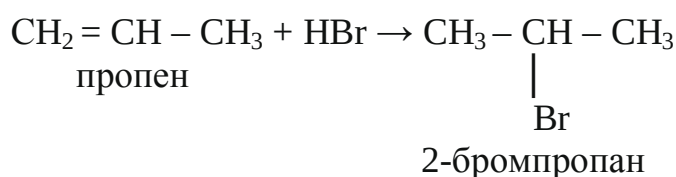
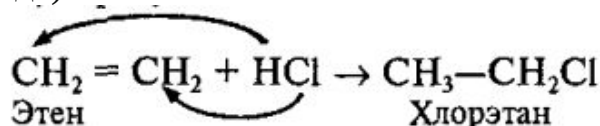
Дихлорэтан - жидкость, хорошо растворяет органические вещества.

<u>Присоединение брома</u>	<u>служит качественной реакцией на непредельные углеводороды.</u>
Происходит обесцвечивание красно-бурой окраски бромной воды.	

в) Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

Этилен и его гомологи присоединяют галогеноводороды, приводя к галогенпроизводным углеводородам. Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется правилом Марковникова:

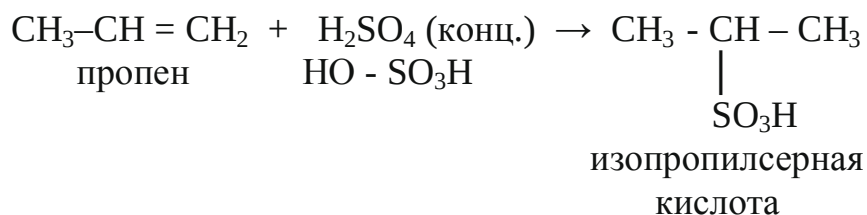
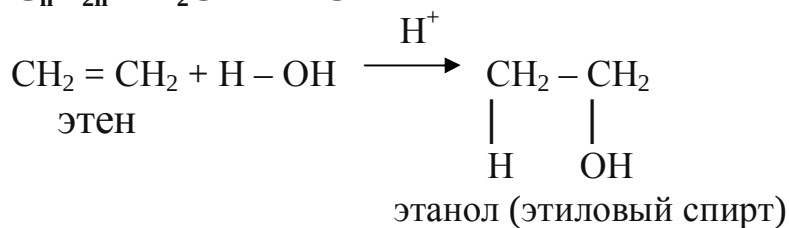
Атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода)

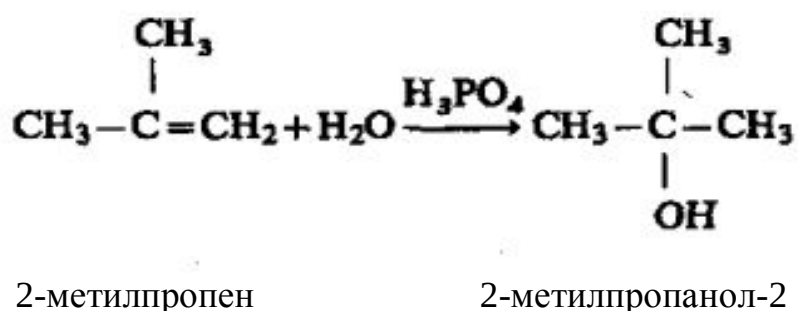
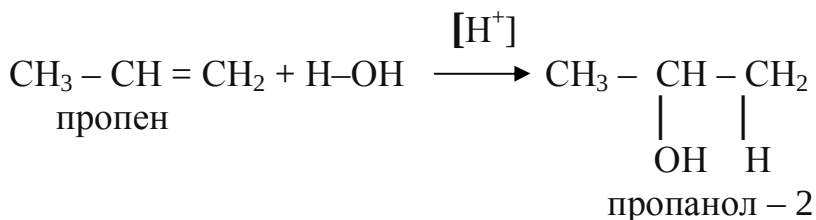
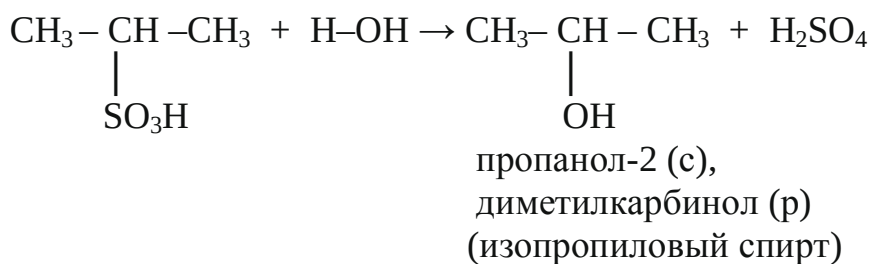


г) Гидратация (присоединение воды)

В присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) олефины присоединяют воду, образуя спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и являются источниками протонов.

Присоединение воды в реакциях несимметричных алкенов идет по правилу Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а -ОН группа - к наименее, поэтому возможно образование первичных, вторичных и третичных спиртов. Она протекает в две стадии: вначале образуется алкилсерная кислота, т.е. H_2SO_4 присоединяется к алкену, а затем происходит её необратимый гидролиз.

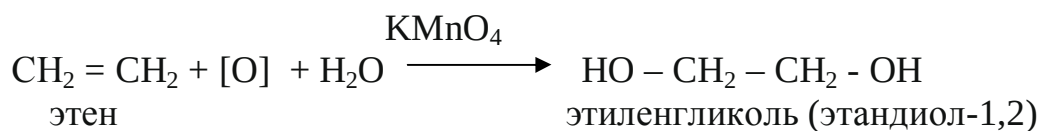
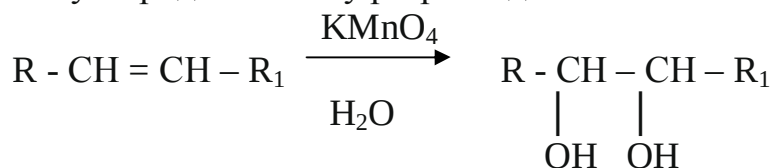




2. Реакции окисления алкенов

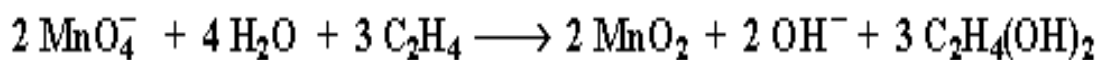
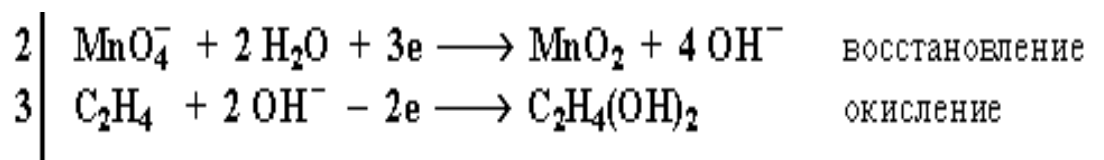
Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

а) Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию *двухатомных спиртов (гликолей)* - **реакция Е.Е. Вагнера (1888)**. Действие окислителей всегда направлено на двойную связь, которая легко разрывается - две гидроксигруппы присоединяются к атомам углерода по месту разрыва двойной связи. Реакция протекает на холоде.

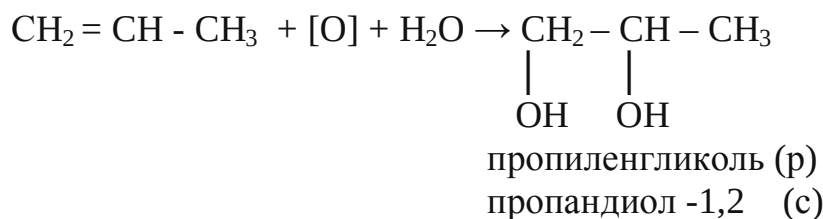


Полное уравнение реакции:

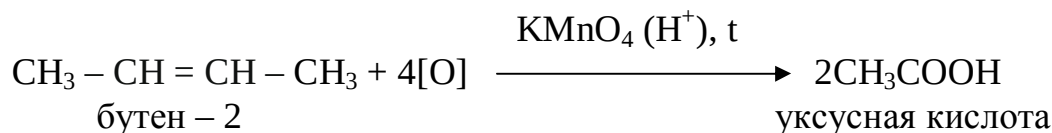




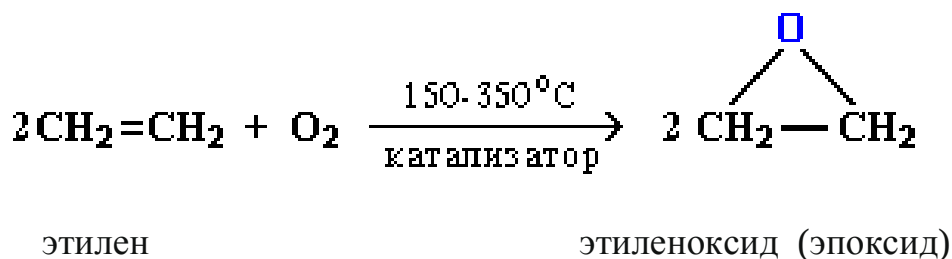
В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски раствора KMnO_4 ($\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$), она – буреет. Поэтому она используется как **качественная реакция на алкены**.



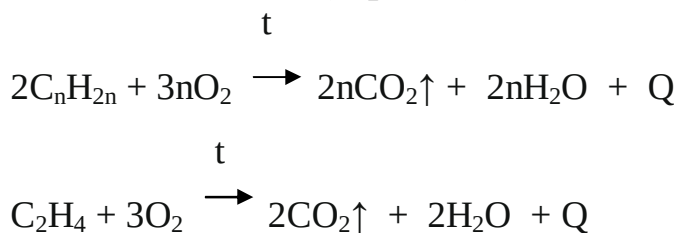
б) При жёстком окислении алкенов кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



в) Промышленное значение имеет **частичное окисление** алкенов кислородом воздуха в присутствии ионов серебра с образованием циклических оксидов (эпоксидов), которые широко используются в органическом синтезе



г) **Полное окисление (горение):**



Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси. Водные и спиртовые растворы этиленгликоля применяются как не замерзающие при низких температурах растворы, заменяющие воду в

радиаторах автомобилей и авиационных моторов в зимних условиях – **антифризы**, а также для производства синтетического волокна – **лавсан**.

4. Полимеризация алкенов

Одной из наиболее важных в практическом отношении реакций непредельных соединений (или олефинов) является полимеризация.

Полимеризации – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме: $nM \rightarrow M_n$ (от греч. слов: **поли** - много, **мерос** - часть).

Полимеры – это соединения с очень высокой молекулярной массой, их молекулы состоят из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение.

Число элементарных звеньев, повторяющихся в макромолекуле, называется *степенью полимеризации* (обозначается n).

$$n = \frac{M}{\mu}$$

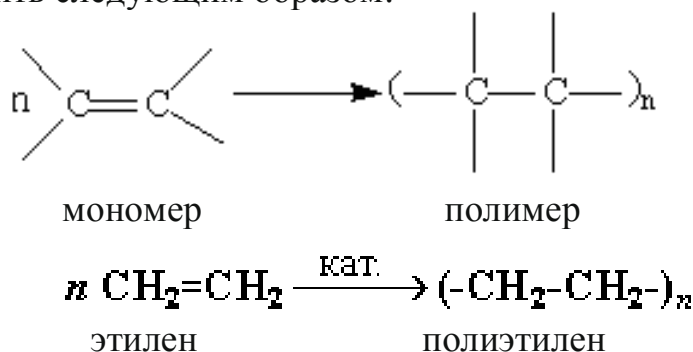
где M - молекулярная масса полимера,

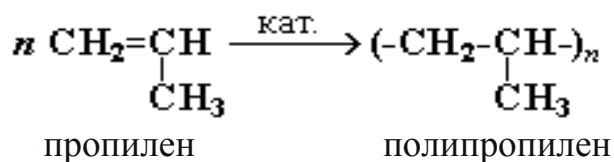
μ - молекулярная масса элементарного звена

Степень полимеризации не является величиной постоянной.

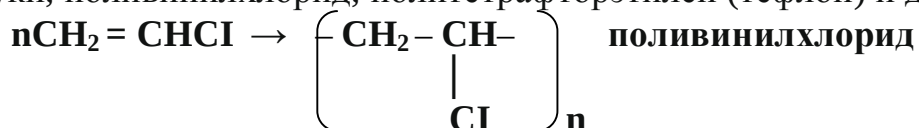
В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. Так, полиэтилен с короткими цепями ($n=20$) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в $1500 \div 2000$ звеньев представляет собой твердый, но гибкий пластический материал, из которого можно получать плёнки, изготавливать бутылки и другую посуду, эластичные трубы и т. д. Наконец, полиэтилен с длиной цепи в 5-6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого можно готовить литые изделия, жёсткие трубы, прочные нити.

В реакцию полимеризации вступают непредельные (ненасыщенные) соединения за счет разрыва кратных связей и за счёт образующихся свободных валентностей эти молекулы соединяются друг с другом. Полимеризация олефинов вызывается нагреванием, давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов. В упрощенном виде такую реакцию можно представить следующим образом:

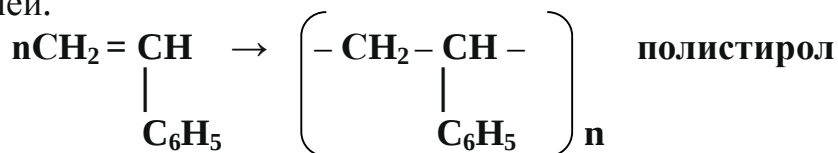




С помощью реакций полимеризации получают высокомолекулярные синтетические вещества, например полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, поливинилхлорид, политетрафторэтилен (тефлон) и др.



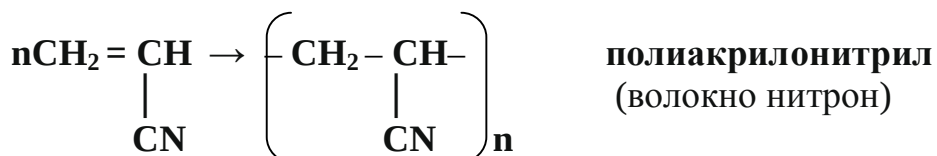
Этот полимер обладает ценными свойствами: он не горюч, устойчив к действию химических реагентов, легко окрашивается. Из пластмасс на его основе изготавливают настольные клеёнки, плащи, портфели, искусственную кожу для обуви. Широко применяется для изоляции проводов и кабелей.



Это твёрдое прозрачное упругое вещество - широко используется в качестве диэлектрика, в электро- и радиотехнике, идёт на изготовление кислотоупорных труб, тары, а также бытовых изделий - расчёсок, игрушек. Из него готовят лёгкие пористые пластмассы - пенопласты.



Это самое инертное органическое вещество, обладает высокой морозо- и теплоустойчивостью.

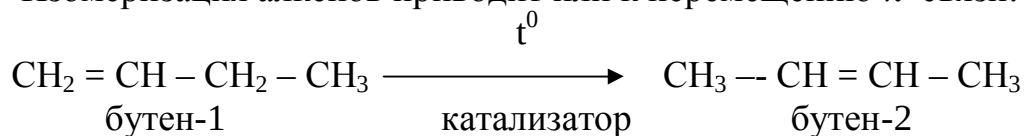


Отличительная особенность волокна – термостойкость, стойкость к действию света и атмосферных влияний, высокая прочность и эластичность. Применяется для изготовления искусственного меха, не боящегося моли, шерстяного трикотажа и различных тканей.

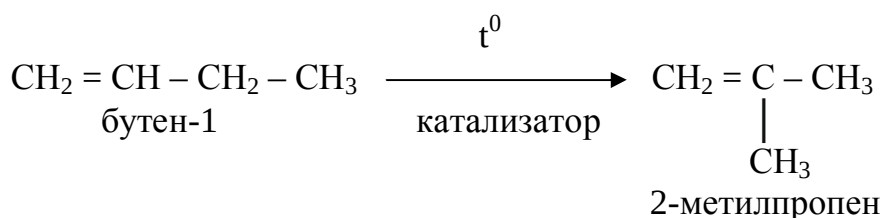
5. Изомеризация алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (Al_2O_3).

Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π -связи:



или к перестройке углеродного скелета:



16.1.4. Применение

Алкены широко используются в промышленности в качестве исходных веществ для получения растворителей (спиртов, дихлорэтана, эфиров гликолей и др.), полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид, полиизобутилен и др.), а также многих других важнейших продуктов.

Этилен - газ, сгущающийся в жидкость при $-103,7^{\circ}\text{C}$; при $-169,2^{\circ}\text{C}$ он затвердевает; почти нерастворим в воде; горит более ярким пламенем, чем метан; с воздухом образует взрывчатую смесь. В больших количествах выделяется из газов крекинга и коксования и используется для получения полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид), растворителей (спирт, дихлорэтан, эфиры гликолей), «антифризов» (жидкостей, снижающих температуру замерзания воды). Обладает интересным свойством: присутствие его в воздухе даже в небольших концентрациях способствует росту растений, созреванию фруктов и овощей, чем с успехом пользуются на практике, добавляя небольшие дозы газа этилена в атмосферу теплиц.

Пропилен так же выделяется из промышленных газов и применяется главным образом для получения полипропилена и изопропилового спирта. Из изопропилового спирта готовится ацетон, на основе пропилена – глицерин и фенол.

Бутилены с нормальным строением перерабатываются на дивинил (важнейший мономер для синтетического каучука), **изобутилен** (2-метилпропен) $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$ – бесцветный газ с температурой кипения ($-6,9^{\circ}\text{C}$), получается из газов нефтепереработки. Впервые синтезирован А.М.Бутлеровым в 1868 г. Используется для синтеза изопрена (мономер для каучука).

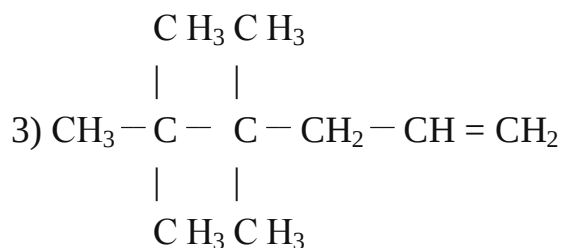
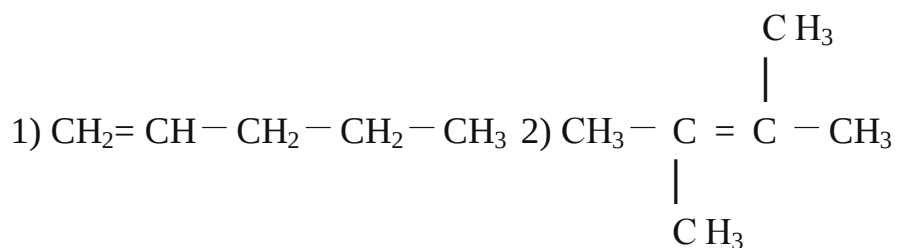
Оксид этилена применяется для производства уксусного альдегида, синтетических моющих средств, пластмасс, лаков.

Алкены используются при получении пластмасс – изготовление посуды, труб, пленки, при производстве синтетического каучука в производстве уксусной кислоты.

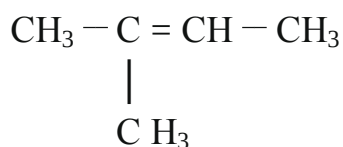
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какие углеводороды называют непредельными и как их подразделяют?
2. Какова общая формула углеводородов этиленового ряда?
3. Охарактеризуйте природу двойной связи.
4. Как получают этилен и углеводороды ряда этилена?
5. Какими химическими свойствами обладают этилен и его гомологи?
6. Сформулируйте правило Марковникова и правило Зайцева.
7. Какие реакции называются реакциями полимеризации и поликонденсации?

8. Назовите приведённые вещества по рациональной и систематической номенклатуре:

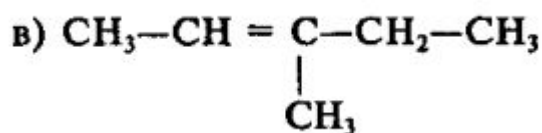
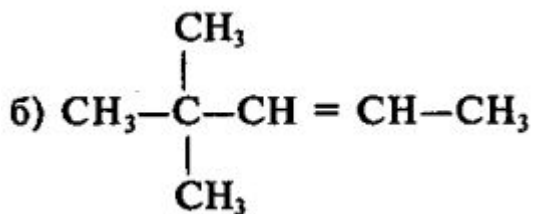


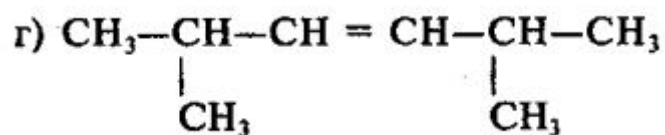
9. Составьте формулы изомеров гексена и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре
10. Напишите структурные формулы веществ: 3-метилгексен-1; 2,3,4,4-тетраметилгептен-3; 3,3-диметилбутен-1; 2,5,5-триметилгептен-3
11. Правило Зайцева. Рассмотрите его на примере реакции отщепления HBr от 2-бромбутана.
12. Для вещества следующего строения:



приведите формулы двух гомологов и двух изомеров. Дайте им названия.

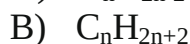
13. Напишите формулы геометрических изомеров:



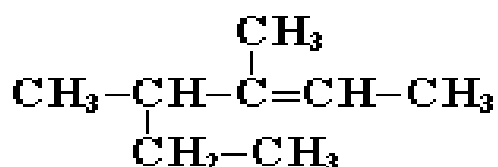


ТЕСТЫ К 16 ГЛАВЕ (АЛКЕНЫ):

1. Общая формула алкенов:



2. Назовите соединение:



A) метил-4-этилпентен-2

B) метил-2-этилпентен-3

C) 3,4-диметилгексен-2

B) 2-этил-3-метилпентен-2

3. Сколько изомерных алкенов соответствует формуле C_4H_8 ?

A) изомеров нет

B) два

C) три

D) четыре

4. Двойная связь является сочетанием . . .

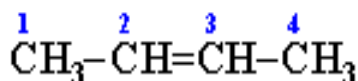
A) двух σ -связей

B) двух π -связей

C) одной σ -связи и одной π -связи

D) ионной связи и ковалентной связи

5. Какова гибридизация атомов углерода в молекуле алкена:



A) 1 и 4 – sp^2 , 2 и 3 – sp^3

B) 1 и 4 – sp^3 , 2 и 3 – sp^2

C) 1 и 4 – sp^3 , 2 и 3 – sp

D) 1 и 4 – не гибридизованы, 2 и 3 – sp^2

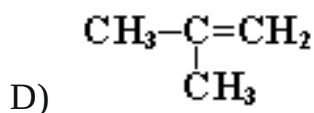
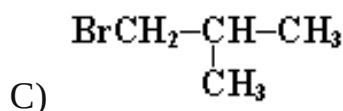
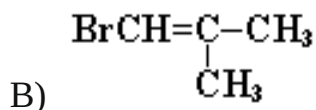
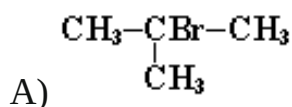
6. Наиболее характерными реакциями алкенов являются . . .

A) реакции замещения

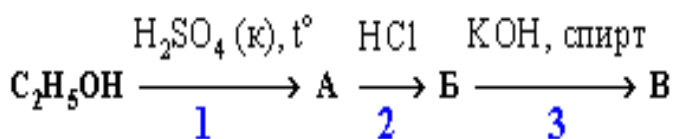
B) реакции присоединения

C) реакции разложения

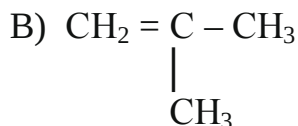
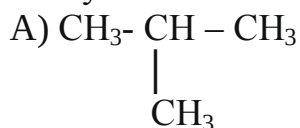
- D) реакции ионного обмена
7. Какой продукт преимущественно образуется при взаимодействии бромоводорода с 2-метилпропеном?



8. В приведенной ниже схеме превращений этилен образуется в реакциях:



- A) 1 и 2
 B) 1 и 3
 C) 2 и 3
 D) этилен не образуется ни в одной реакции
9. Какой продукт преимущественно образуется при дегидратации изобутилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$?



10. Назвать продукт, полученный по реакции $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + [\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

- A) пропиленгликоль
 B) пропан
 C) циклопропан
 D) уксусный альдегид

11. По сколько σ - и π - связей содержится в молекуле пропилена?
 А) 7 σ и 2 π
 В) 8 σ и 2 π
 С) 7 σ и 1 π
 Д) 8 σ и 1 π
12. Дать название полученному продукту по систематической номенклатуре:

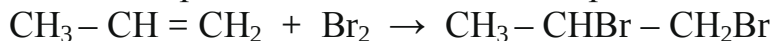
$$\text{CH}_3 - \text{CH} = \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$$

 А) 2- хлор, 3-метилпентан
 В) 3-хлор, 3-метилпентан
 С) хлор диметилэтилэтилен
 Д) 3-хлоргексан
13. Лабораторный способ получения этилена:
 А) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 В) $\text{CH}_3\text{Cl} + 2 \text{Na} \rightarrow$
 С) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2}$
 Д) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$
14. Укажите алкен, образующийся при действии цинка на 2,3-дибромбутан?
 А) бутен-1
 В) бутен-2
 С) 2,3-диметилбутен-2
 Д) 2,3-диметилбутен-1
15. Через раствор перманганата калия пропустили алкен. При этом образовался тёмный осадок. Укажите формулу этого вещества
 А) Mn_2O_3
 В) MnO_2
 С) MnO
 Д) Mn_2O_7
16. Какой мономер используется для получения синтетического волокна – нитрон?
 А) изопрен
 В) акрилонитрил
 С) дивинил
 Д) тетрафторэтилен
17. Какую массу бромной воды с массовой долей брома 1,6% может обесцветить пропилен объемом 1,12 л (н.у.)?
 А) 200 г
 В) 300 г
 С) 400 г
 Д) 500 г

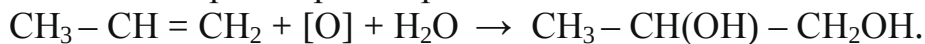
Примеры решения задач

Задача 72. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

Решение. Пропен можно поглотить бромной водой:



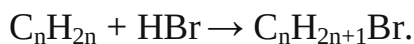
или водным раствором перманганата калия:



Пропан с этими веществами не реагирует и улетучивается.

Задача 73. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н.у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является цис-изомером.

Решение. Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению:



$$\nu(\text{HBr}) = 2,24/22,4 = 0,1 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = \nu(\text{HBr}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 7,0/0,1 = 70 \text{ г/моль, следовательно, } n=5.$$

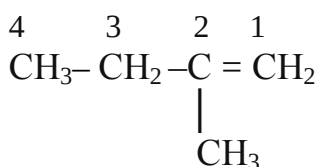
Существует 5 структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C_5H_{10} :



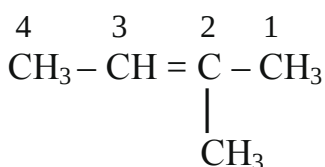
пентен-1



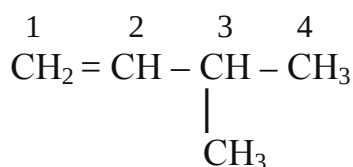
пентен-2



2-метилбутен-1

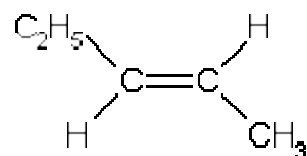


2-метилбутен-2

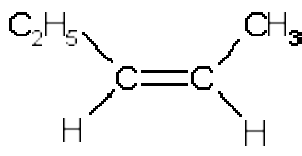


3-метилбутен-1

Из этих веществ только пентен-2 имеет цис-транс-изомеры:



транс-пентен-2



цис-пентен-2

Ответ: цис-пентен-2

Задача 74. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

Решение. Алкены окисляются водным раствором перманганата калия по общему уравнению:



Из 3 моль алкена (массой $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) образуется 2 моль MnO_2 (массой $2 \cdot 87 = 174$ г).

По условию задачи: $42n \cdot 2,07 = 174$, откуда $n=2$.

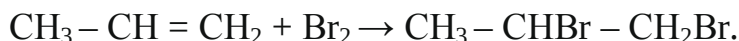
Искомый алкен — этилен. C_2H_4 .

Ответ: C_2H_4 .

Задача 75. При взаимодействии 11,2 л (н.у.) смеси изомерных углеводородов, представляющих собой газы с плотностью по водороду 21, с бромной водой получено 40,4 г соответствующего дибромпроизводного. Определить строение этих углеводородов и содержание каждого из них в смеси (в % по объему).

Решение. Молярная масса изомерных углеводородов равна:

$M(C_xH_y) = 21 \cdot 2 = 42$ г/моль, следовательно, углеводороды имеют формулу C_3H_6 . Такую молекулярную формулу имеют два вещества - пропен и циклопропан. Пропен реагирует с бромной водой:



Молярная масса дибромпроизводного равна:

$M(C_3H_6Br_2) = 202$ г/моль,

а его количество:

$\nu(C_3H_6Br_2) = 40,4/202 = 0,2$ моль.

Следовательно, в исходной смеси было 0,2 моль пропена.

Общее количество углеводородов в смеси было равно $11,2/22,4=0,5$ моль; оставшиеся 0,3 моль приходятся на долю циклопропана, который не взаимодействует с бромной водой.

Объемные доли газов в смеси равны их мольным долям:

$\omega(\text{пропена}) = 0,2/0,5 = 0,4$, или 40%, $\omega(\text{циклопропана}) = 0,6$, или 60%,

Ответ: 40% пропена, 60% циклопропана.

16.2. Алкадиены (диолефины)

16.2.1. Строение и классификация

Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

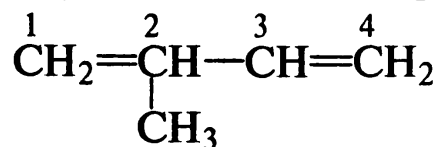
Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают **три типа** двойных связей в диенах.

1. Кумулированные двойные связи – расположены у одного атома углерода. Например, пропADIен или аллен $H_2C = C = CH_2$

2. Сопряжённые (или конъюгированные) двойные связи – разделены одной простой, σ – связью.

Например, бутадиен 1,3 или дивинил $H_2C = CH - CH = CH_2$,
2-метилбутадиен -1,3 или изопрен



3. Изолированные или несопряжённые двойные связи – разделены двумя или более простыми, σ – связями.

Например, пентадиен-1,4 $H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$

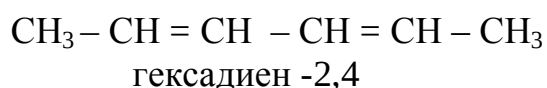
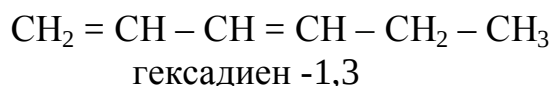
Эти три вида алкадиенов существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. Центральный атом углерода (атом, образующий две двойные связи) в алкадиенах с кумулированными связями находится в sp -гибридизации. Он образует две σ -связи, лежащие на одной прямой и направленные в противоположные стороны, и две π -связи, лежащие в перпендикулярных плоскостях.

Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями. Они отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью четырёх sp^2 -атомов углерода.

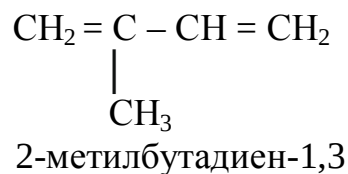
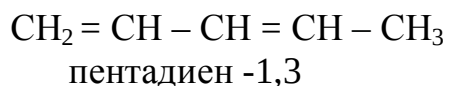
16.2.2. Изомерия сопряжённых диенов

Структурная изомерия

1. Изомерия положения сопряженных двойных связей:

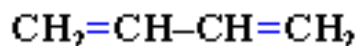


2. Изомерия углеродного скелета:

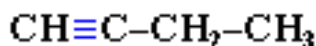


3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

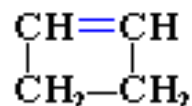
Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



бутадиен -1,3



бутин -1



циклобутен

Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.

Номенклатура.

Диеновые углеводороды чаще всего называют по женевской номенклатуре. Называют также, как и этиленовые, но заменяют при этом окончание - *ен* на -*диен* (две двойные связи). Положение каждой двойной связи обозначают цифрой. Нумерацию производят таким образом, чтобы сумма цифр, обозначающая положение двойных связей была наименьшей:

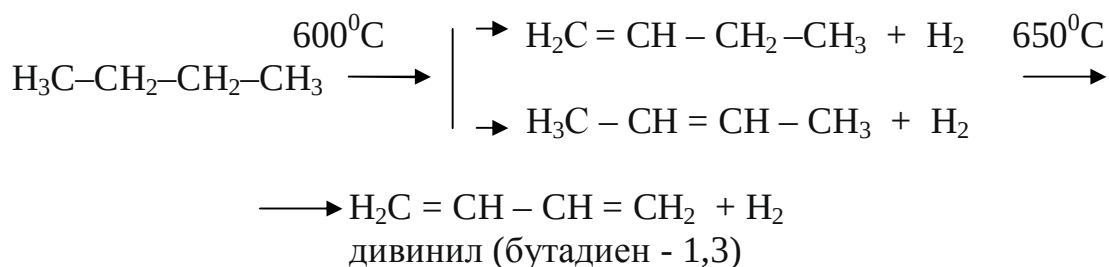


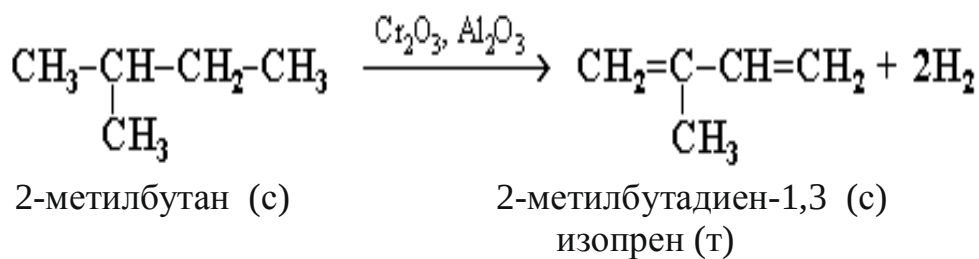
В женевской или систематической номенклатуре сохраняются такие названия, как аллен (пропадиен-1,2), дивинил (бутадиен-1,3), изопрен (2-метилбутадиен-1,3).

16.2.3. Способы получения.

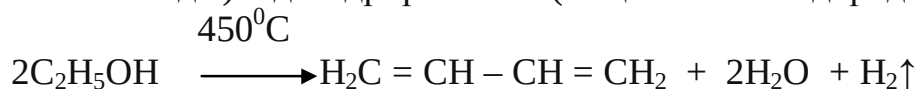
Из диеновых углеводородов особое значение имеют дивинил (бутадиен-1,3) и изопрен (2 метил бутадиен-1,3).

1. Основным промышленным способом получения дивинила и изопрена является дегидрирование соответствующих бутан-бутиленовых или изопентанамиленовых смесей над катализатором (Cr_2O_3):

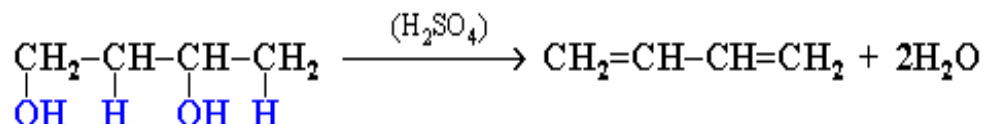




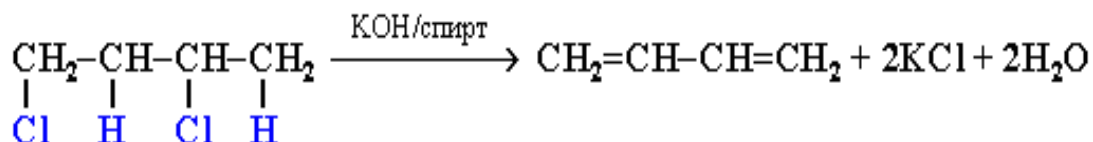
2. Синтез **дивинила** по методу Лебедева Сергея Васильевича (1874-1934) из этилового спирта. Затем этот метод был предложен в основу промышленного синтеза (1932 г.). В качестве катализатора были предложены оксиды алюминия и цинка, способствующие одновременной дегидратации (отщеплению воды) и дегидрированию (отщеплению водорода):



3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы:



16.2.4. Физические и химические свойства

Бутадиен -1,3 – представляет собой газ, сжижающийся при -5°C с неприятным запахом, $t^\circ_{\text{пл.}} = -108,9^\circ\text{C}$, $t^\circ_{\text{кип.}} = -4,5^\circ\text{C}$; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде. 2-метилбутадиен -1,3 или изопрен – летучая жидкость, $t^\circ_{\text{пл.}} = -146^\circ\text{C}$, $t^\circ_{\text{кип.}} = 70^\circ\text{C}$; растворяется в большинстве растворителях, эфире, спирте, в воде не растворяется. Изопрен образуется в значительных количествах при сухой перегонке природного каучука и обладает способностью полимеризоваться в каучук. Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Физические свойства некоторых алкадиенов представлены в табл. 41.

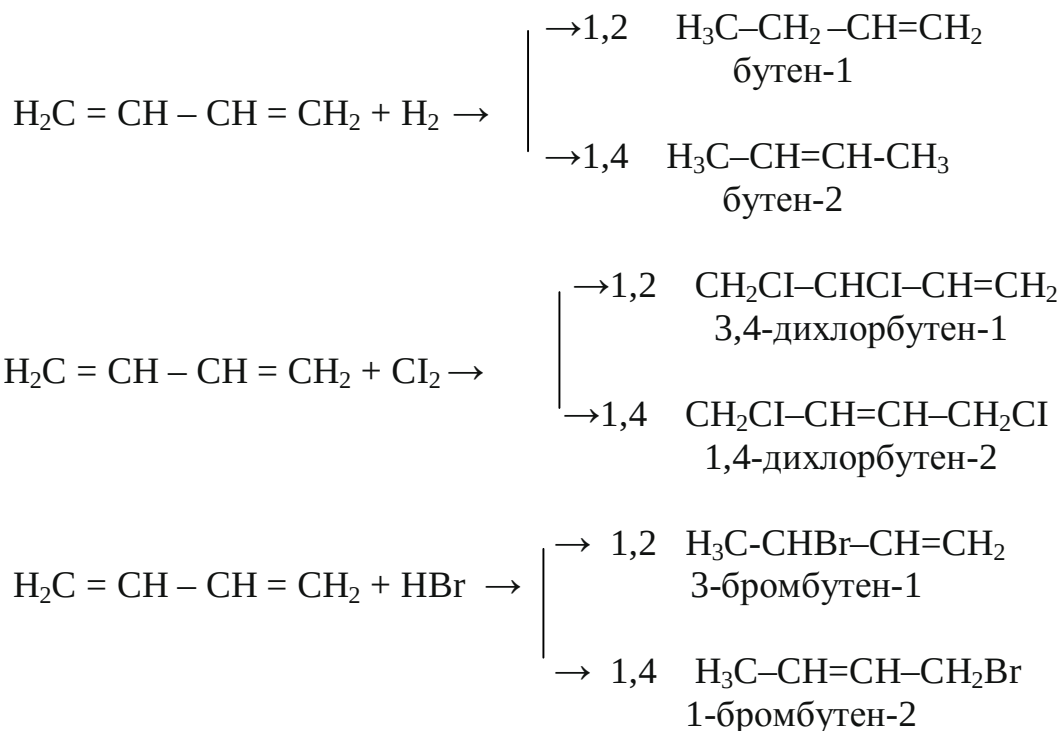
Физические свойства некоторых алкадиенов.

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	Плотность, г/см ³
Бутадиен -1,3	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-108,4	-4,5	0,621
2-метил- бутадиен -1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-136,0	+34,1	0,681
2,3-диметил- бутадиен -1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	-76,0	+68,6	0,726

Все диеновые углеводороды по своим свойствам близки к обычным олефинам. Для алкадиенов характерны реакции электрофильного присоединения A_E.

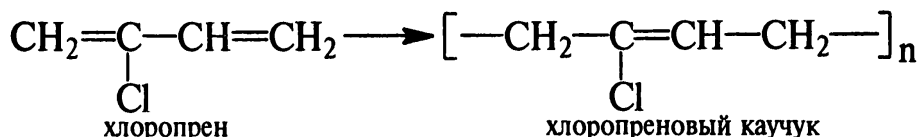
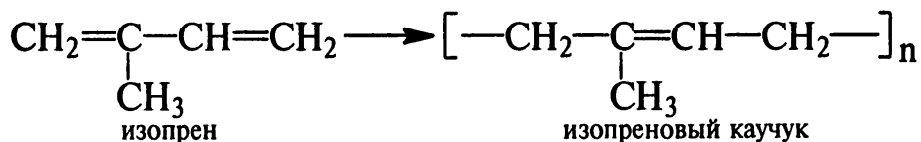
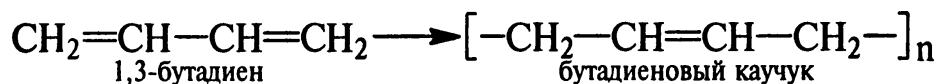
1. Реакции присоединения.

Присоединение водорода (*гидрирование*), галогенов (*галогенирование*), галогеноводородов (*гидрогалогенирование*) может протекать не только по месту одной или двух отдельных двойных - связей (1,2-присоединение), но и к крайним углеродным атомам (1,4- присоединение):



2. Реакции полимеризации.

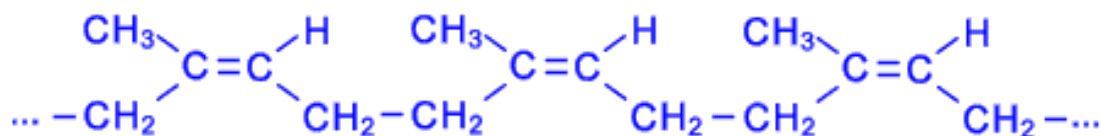
Диеновые углеводороды обладают исключительно важной особенностью: они легко вступают в реакции полимеризации с образованием каучукоподобных высокомолекулярных продуктов.



16.2.5. Каучуки и резины (эластомеры)

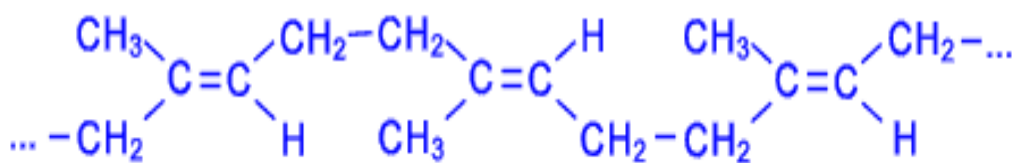
Каучуки и резины относят к эластомерам. Каучуки — продукты полимеризации диенов и их производных. Это высокомолекулярные вещества, сохраняющие эластичность в широком интервале температур. Эластомеры легко изменяют форму при внешнем воздействии, после окончания действия принимают исходную форму. Каучуки делят на натуральные (природные) и синтетические.

Натуральный каучук (НК) представляет собой высокоэластичную массу, получаемую из млечного сока (латекс - взвесь мельчайших частичек каучука в воде) некоторых тропических деревьев (гевеи бразильской и др.) и растений. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов. Натуральный каучук - природный непереломный полимер $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ со средней молекулярной массой от 15000 до 500000. Каучук — это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с *цис*-конфигурацией полимерной цепи:



цис-полиизопрен

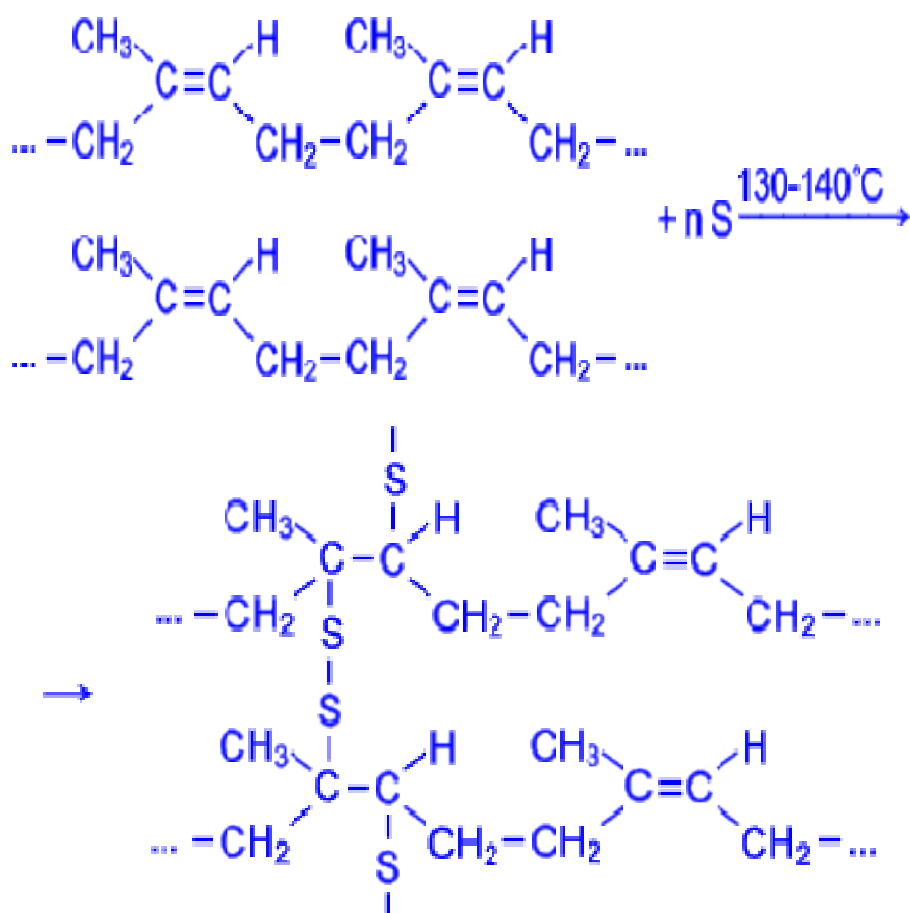
Транс- полимер изопрена также встречается в природе и имеет название гуттаперча.



транс-полиизопрен

Натуральный каучук растворяется во многих углеводородах, образуя вязкие растворы. Подобно диенам, он вступает во многие реакции присоединения. В отличие от каучука гуттаперча не обладает эластичностью. Причина этого в различном строении макромолекул этих природных полимеров.

Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до $130\div 140^{\circ}\text{C}$ с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом:



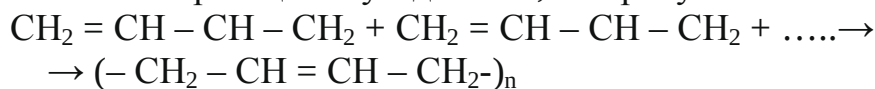
Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается **резина**, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

Если к каучуку при вулканизации добавляют больше серы, чем её требуется для образования резины, то получают эбонит – твёрдый неэластичный материал. Кроме серы в резину входят также различные наполнители, пластификаторы, красители, антиокислители и др. В 1932 году

С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта.

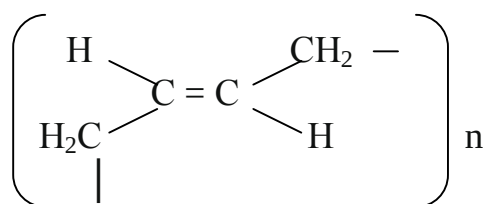
Синтетические каучуки (СК) - синтетические аналоги натурального каучука, получаемые из мономеров - дивинила, изопрена, хлоропрена, а также из алкенов.

Бутадиеновый каучук. Производство бутадиенового каучука основывается на полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализатора:



где n - может достигать несколько тысяч.

Группы $(-\text{CH}_2)$ в звеньях макромолекул в отличие от природного каучука расположены по разные стороны двойной связи, т.е. находятся в транс-положении:

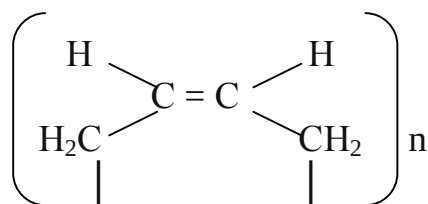


Бутадиеновый каучук обладает высокой износо- и морозостойкостью, устойчив к многократным деформациям. В сочетании с другими каучуками его применяют (в виде резин) в основном в шинном производстве, а также в производстве обуви и других изделий.

Первый промышленный синтетический каучук был получен в России в 1931 г. Профессор С.В.Лебедев открыл экономичный способ производства бутадиена из этилового спирта и осуществил полимеризацию бутадиена по радикальному механизму в присутствии металлического натрия.

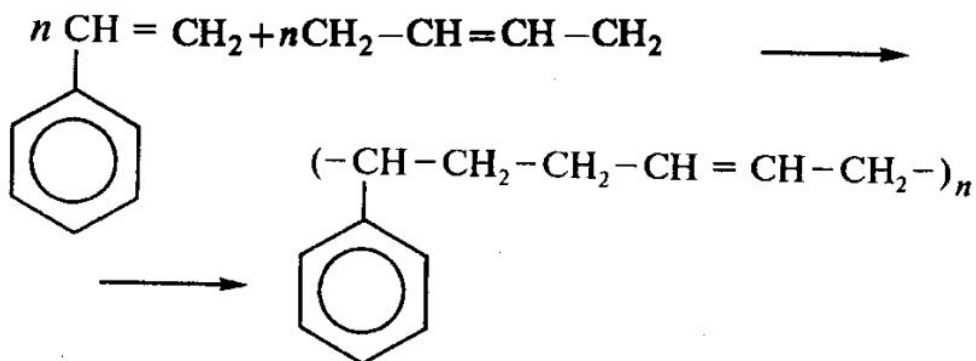
Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение.

Дивиниловый каучук – имеет стереорегулярное строение:

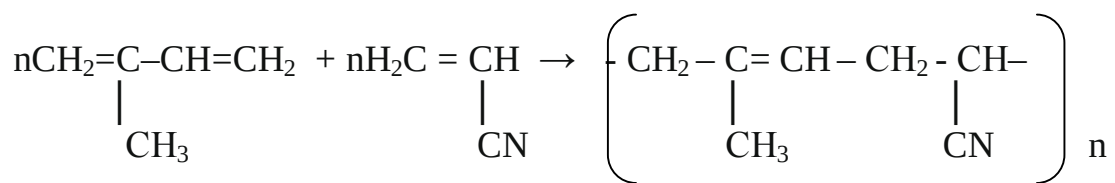


По износоустойчивости и эластичности превосходит природный каучук.

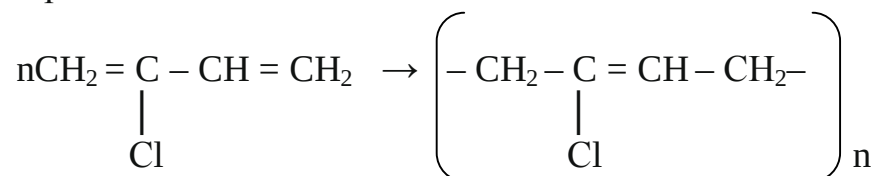
Бутадиен-стирольный каучук - также относят к каучукам общего назначения. Получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и стирола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$. Этот каучук отличается большой прочностью и применяется для изготовления протекторов автомобильных шин, кабелей, а также в обувной промышленности. Из него вырабатывают предметы санитарии и гигиены. Недостаток - нестойкость к маслам и органическим растворителям.



Бутадиен-нитрильный каучук - получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и акрилонитрила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$. Его отличает высокая масло- и бензостойкость, устойчив к повышенной температуре. В виде латекса используют в производстве бумаги и нетканых текстильных изделий. Этот каучук отличается большой прочностью, газопроницаемостью, применяется для изготовления протекторов автомобильных шин, кабелей, а также в обувной промышленности. Из него вырабатывают предметы санитарии и гигиены. Недостаток - нестойкость к маслам и органическим растворителям.



Хлоропреновый каучук – получается эмульсионной полимеризацией хлоропрена:



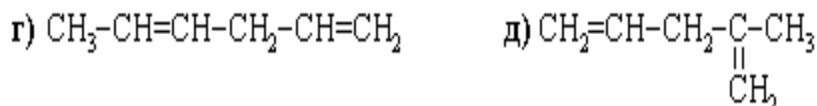
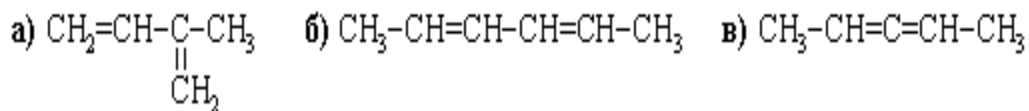
Устойчив к воздействию высоких температур, бензинов и масел. Применяется в производстве кабелей, трубопроводов для перекачки бензина, нефти.

Вопросы и упражнения к самоконтролю знаний:

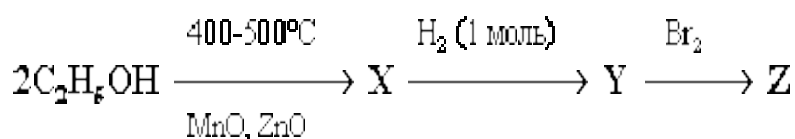
1. Какие соединения относятся к диеновым углеводородам?
2. Основные способы получения диенов?
3. Какова номенклатура и изомерия диеновых углеводородов?
4. Химические свойства диенов
5. Кем и когда впервые в мире разработан метод производства синтетического каучука
6. Чем отличаются каучуки от резины?
7. Назовите углеводороды:
 - а) $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$
 - б) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
 - в) $\text{CH}_2 = \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$
 - г) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
8. Напишите уравнение реакции 1,4-полимеризации 1,3-пентадиена
9. Напишите структурные формулы:
2,3-диметилбутадиен-1,3;
гексадиен-2,4;
2,5-диметил-1,5-гексадиен
10. Составьте формулы изомеров пентадиена и назовите их.
11. Плотность диенового углеводорода при нормальных условиях 2,41 г/л. Установите молекулярную формулу
12. Свойства и применение натурального каучука
13. Из этанола массой 184 г получили бутадиен объёмом 40 л. Каков практический выход по отношению к теоретическому?
14. Диеновый углеводород массой 5,4 г полностью прореагировал с 4,48 л хлороводорода (н.у.). Найдите молекулярную формулу углеводорода.
15. Какие соединения получатся при действии цинка на следующие галоидозамещённые:
2,3-дибромпропен-1
3,4-дибромгексен-1
2,3,3,4-тетрахлоргексан
16. Какой объём воздуха расходуется при сжигании 16 л дивинила? Объёмная доля кислорода в воздухе составляет 21%.
17. Найдите молекулярную формулу алкадиена, если при сжигании 2 л его образовалось 2,12 г воды и 6,48 г оксида углерода (IV). Относительная плотность паров этого вещества по водороду 34.

ТЕСТЫ К 16. ГЛАВЕ (АЛКАДИЕНЫ):

- Алкадиены имеют общую формулу:
 А) C_nH_{2n} В) C_nH_{2n+2} С) C_nH_{2n-2} D) C_nH_{2n-6}
- Какие из приведенных структур относятся к сопряженным диенам?

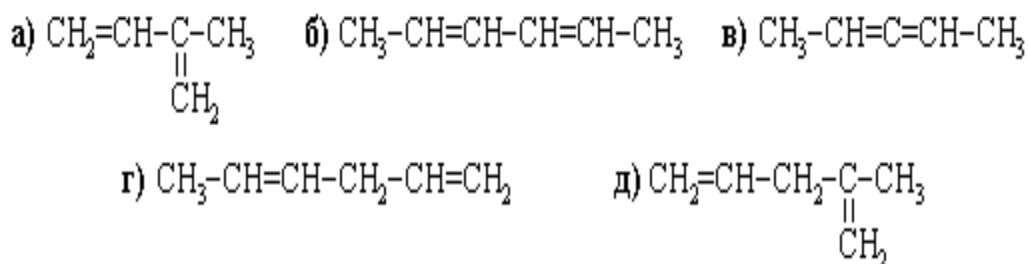


- А) а) и б) В) а) и в) С) г) и д) D) в) и д)
- Какой углеводород относится к диеновым углеводородам с кумулированными связями?
 А) изопрен
 В) дивинил
 С) пентадиен -1,4
 D) пропadiен
 - Какие из перечисленных диенов могут существовать в виде *цис*- и *транс* – изомеров?
 1) бутадиен-1,3
 2) 2-метилбутадиен-1,3
 3) пентадиен-1,3
 4) гексадиен-2,4
 5) 2,3-диметилбутадиен-1,3?
 А) а) и б) В) а) и д) С) в) и г) D) б) и д)
 - Назовите вещество Z, образующееся в схеме превращений:



- А) 1,2-дibромбутан
 В) 1,4-дibромбутан
 С) 1,2-дibромэтан
 D) 2,3-дibромбутан
- Сколько σ и π - связей в молекуле изопрена?
 А) 7 σ и 2 π В) 8 σ и 3 π С) 12 σ и 2 π D) 6 σ и 2 π
 - Межклассовая изомерия алкадиенов с...
 А) алкинами и циклоалкенами
 В) алканами и алкенами
 С) алканами и циклоалканами
 D) алкинами

8. Какие из приведенных структур относятся к изолированным диенам?



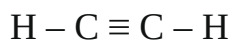
- А) а) и б) В) а) и д) С) в) и г) D) б) и г)
9. Сколько атомов углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии в молекуле пентадиена-1,4?
- А) 2 В) 5 С) 4 D) 3
10. Какое вещество при взаимодействии с соляной кислотой образует хлоропрен?
- А) пентен -2
В) амилацетилен
С) винилэтилен
D) винилацетилен
11. Какой мономер используется для получения дивинилового каучука?
- А) 2-метилбутен-1
В) 2-метилбутадиен-1,3
С) бутадиен-1,3
D) пентадиен-1,3
12. Массовая доля углерода в диеновом углеводороде составляет 88,89%. Молекулярная формула диена:
- А) C_3H_4
В) C_4H_6
С) C_5H_8
D) C_6H_{10}
13. Процесс вулканизации каучука разработал:
- А) М.И.Коновалов
В) Ч. Гудьир
С) Н.Н. Зинин
D) Ф. Вёлер
14. Укажите тип гибридизации атомов углерода (слева направо) в алкадиене, формула которого $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$:
- А) sp^2 , sp , sp^2 , sp^3
В) sp^2 , sp , sp , sp^3
С) sp , sp^2 , sp^2 , sp^3
D) sp^2 , sp^2 , sp^2 , sp^3

16.3. УГЛЕВОДОРОДЫ С ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ. АЛКИНЫ

16.3.1. Гомологический ряд и строение алкинов

Алкины (ацетиленовые углеводороды) - непредельные (ненасыщенные) алифатические углеводороды, молекулы которых, помимо одинарных связей, содержат одну тройную связь между атомами углерода. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2}

Простейшие представители:



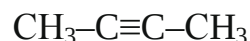
этин



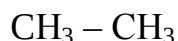
пропин



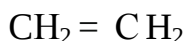
бутины



Эти углеводороды являются ещё более непредельными соединениями, чем соответствующие им алкены (с тем же числом углеродных атомов). Это видно из сравнения числа атомов водорода в ряду:

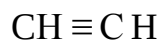


этан



этилен (р)

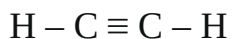
этен (с)



ацетилен (р)

этин (с)

Первым и основным представителем гомологического ряда алкинов является этин (или ацетилен) C_2H_2 . Строение его молекулы выражается формулами:



структурная формула

или



электронная формула

По названию первого представителя этого ряда - ацетилена - эти непредельные углеводороды называют ацетиленовыми.

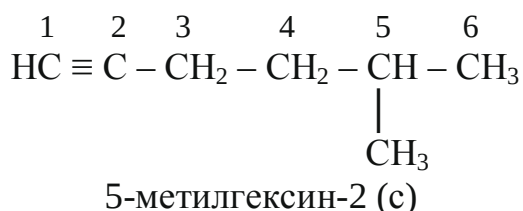
При образовании тройной связи участвуют два электрона внешнего слоя (s- и p-), образующих две гибридные sp-орбитали. Образовавшиеся гибридные орбитали перекрываются друг с другом и орбиталями атома водорода, образуя **тройную связь**, состоящую из **одной σ - и двух π -связей** (валентный угол 180°). Поэтому говорят о линейном строении ацетиленовых углеводородов.

16.3.2. Номенклатура и изомерия

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путём замены суффикса **-ан** на **-ин**. Два атома углерода → этан → **этин**; три атома углерода → пропан → **пропин** и т.д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса – ин. Например:



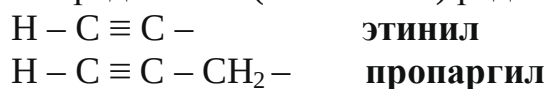
Если молекула содержит одновременно и двойную, и тройную связи, то предпочтение в нумерации отдают двойной связи.

Для простейших алкинов применяются также исторически сложившиеся названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бутин-1), *валерилен* (пентин-1).

По рациональной номенклатуре производные ацетилена рассматриваются как ацетилен, у которого один или оба атома замещены на различные радикалы.

Представители	Название	
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре
$\text{CH} \equiv \text{CH}$	этин	ацетилен
$\begin{array}{cc} \alpha & \beta \\ \text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	пропин	β -метилацетилен
$\begin{array}{cccc} \alpha & \beta & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	бутин-1	β -этилацетилен
$\begin{array}{cccc} & \alpha & \beta & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	бутин-2	α , β -диметилацетилен
$\begin{array}{cccc} \alpha & \beta & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-метилбутин-1	β -изопропилацетилен

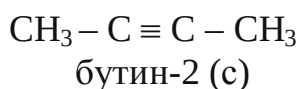
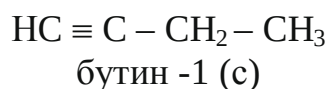
Непредельные (алкиновые) радикалы имеют тривиальные названия:



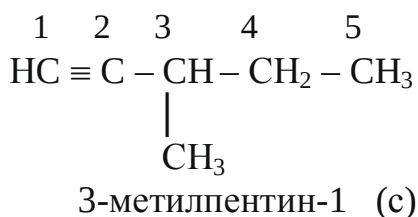
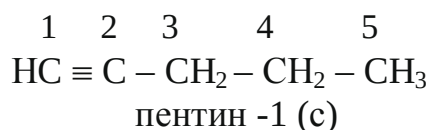
Изомерия алкинов

Структурная изомерия:

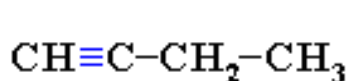
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



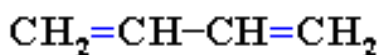
2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C₅H₈):



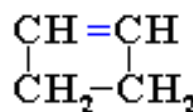
3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C₄H₆:



бутин-1



бутадиен-1,3



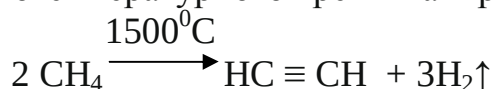
циклобутен

Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом - вдоль линии связи.

15.3.3. Способы получения.

В природе в свободном состоянии не встречаются, их получают химическими методами:

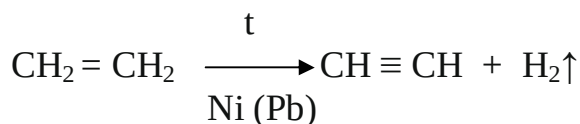
1. Метановый способ. Ацетилен получают в промышленности путём высокотемпературного крекинга природного газа- метана:



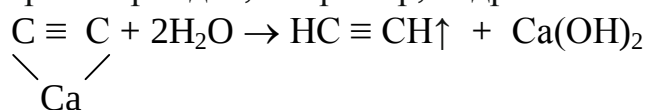
или этана:



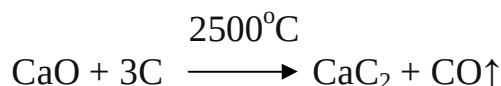
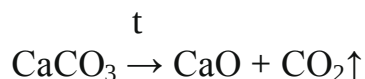
2. Дегидрогенизация алкенов



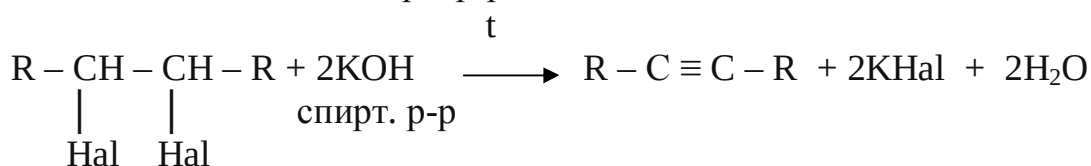
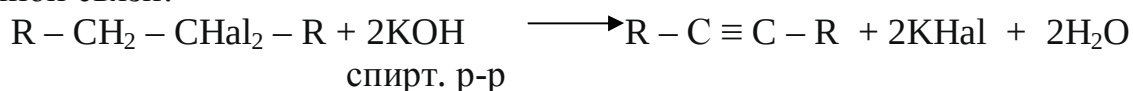
3. Карбидный способ. В лаборатории ацетилен получают гидролизом некоторых карбидов, например, гидролизом карбида кальция (CaC₂):



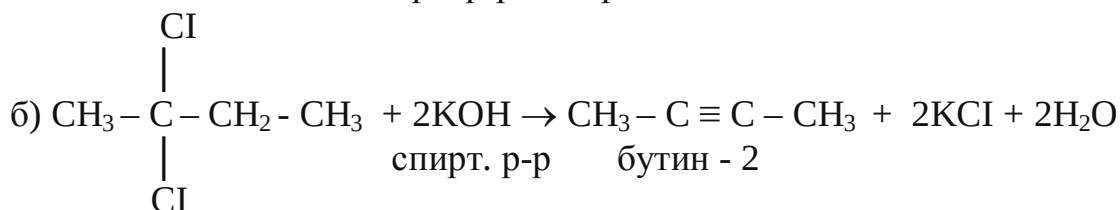
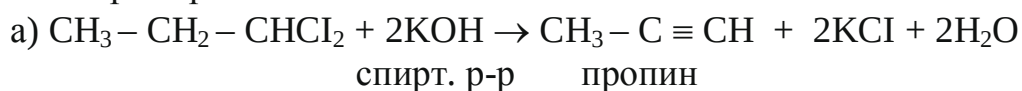
Карбид кальция получают взаимодействием оксида кальция, образовавшегося при обжиге (термическом разложении) карбоната кальция с углём:



4. Способ дегидрогалогенирования. При воздействии на дигалогенопроизводное, в котором атомы галогенов находятся при соседних атомах (или при одном и том же атоме) углерода, спиртовым раствором щёлочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода и образование тройной связи:



Например:



16.3.4. Физические свойства

Ацетиленовые углеводороды, содержащие в молекуле от двух до четырёх углеродных атомов (при обычных условиях), - газы, начиная с C_5H_8 до $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ - жидкости с характерным запахом, а высшие алкины (от $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ и выше) - твёрдые вещества, плохо растворимые в воде. С увеличением молекулярной массы увеличивается температура кипения и плавления алкинов. Физические свойства некоторых алкинов сведены в табл. 42.

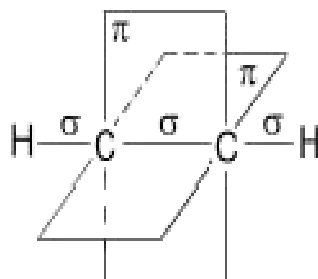
Физические свойства некоторых алкинов

Название	Формула	$t^{\circ}\text{пл.},$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{кип.},$ $^{\circ}\text{C}$	Плотность г/см^3
Этин	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-80,8	-83,6	0,565 ¹
Метилацетилен	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-102,7	-23,3	0,670 ¹
Бутин-1	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	-122,5	8,5	0,678 ²
Бутин-2	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32,3	27,0	0,691
Пентин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-98,0	39,7	0,691
Пентин-2	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-101,0	56,1	0,710
3-метилбутин-1	$ \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{HC} & \equiv & \text{C} & -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ & & & \text{CH}_3 \end{array} $	—	28,0	0,665

¹ При температуре кипения, ² При 0°C.

16.3.5. Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными *sp*- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две *p*- орбитали остаются негибридными. По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию σ - связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с *s*- орбиталью атома водорода, образуя σ - связь C–H.



Две негибридные *p*- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению σ - связей, взаимно перекрываются и образуют две π - связи.

Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной σ - и двух π - связей.

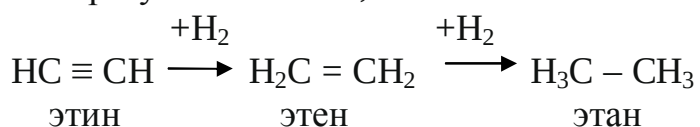
Химические свойства алкинов определяются наличием тройной связи. Для алкинов характерны все реакции присоединения, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остаётся ещё одна π -связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Алкины способны также вступать в реакции, замещения, полимеризации и окисления.

1. Реакции присоединения.

Эти реакции протекают ступенчато: с присоединением одной молекулы реагента тройная связь вначале переходит в двойную с образованием производных олефинов, а затем, по мере дальнейшего присоединения, в одинарную с образованием парафинов.

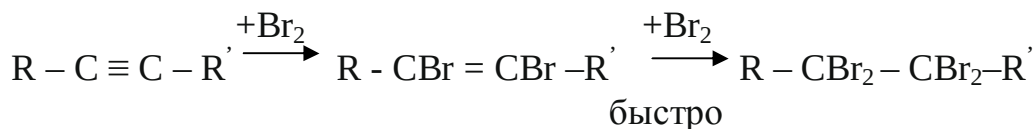
а) Гидрирование (присоединение водорода)

Реакция протекает в тех же условиях, что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью (катализаторы Pt, Pd, Ni). При восстановлении алкинов вначале образуются алкены, а затем - алканы:

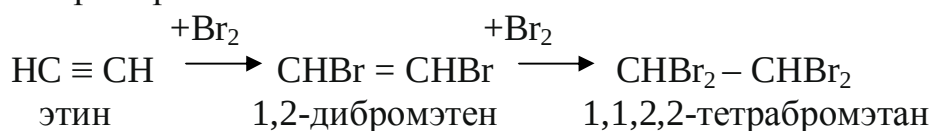


б) Галогенирование (присоединение галогенов)

Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π -связь разрывается труднее, чем вторая):



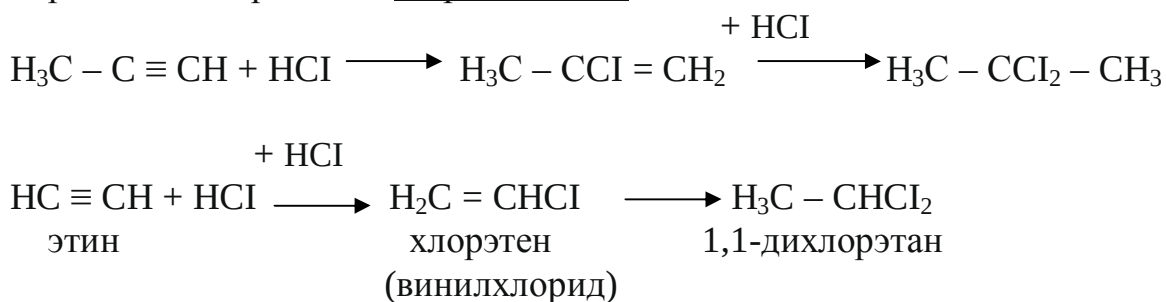
Например:



Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

в) Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

Присоединение галогеноводородов также идёт по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяется правилом Марковникова:

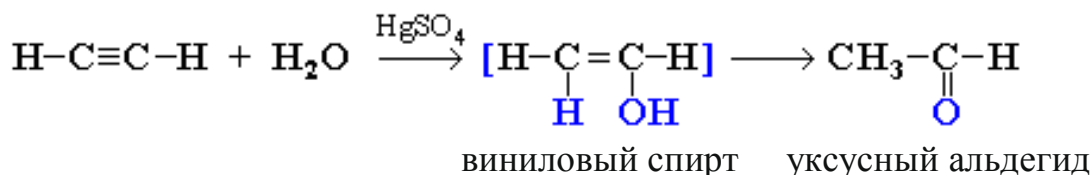


Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

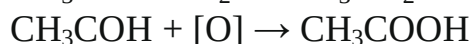
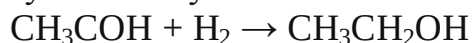
г) **Гидратация** (присоединение воды) - **реакция М.Г.Кучерова**, 1881 г.

Присоединение идёт в присутствии катализатора-соль ртути (II), либо над гетерогенными катализаторами:

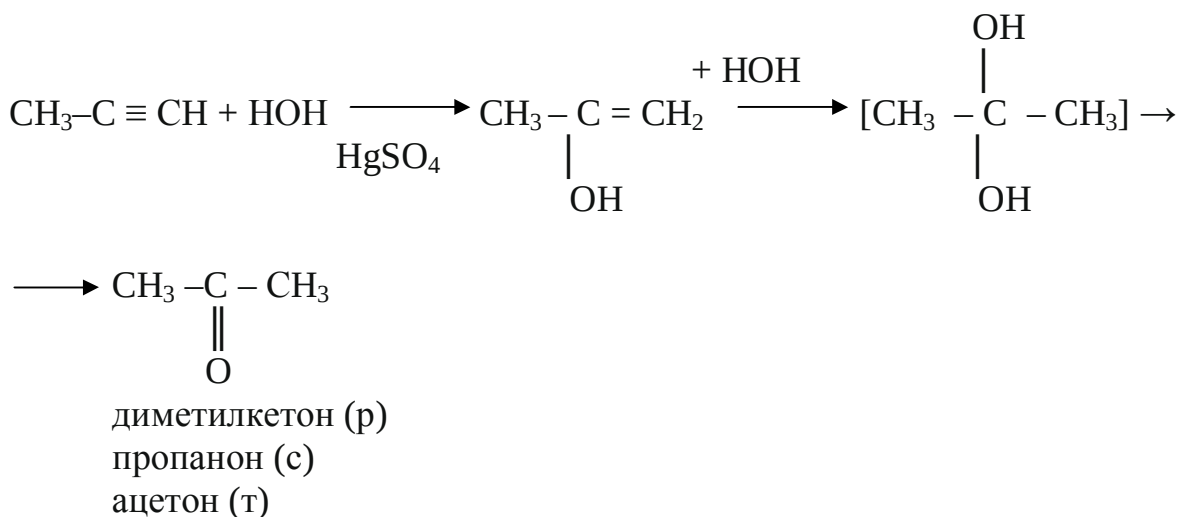
1) гидролиз ацетилена



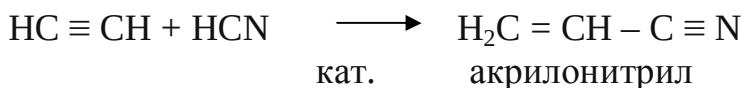
Этой реакцией в промышленности из ацетилена получают уксусный альдегид, а из него при восстановлении - этиловый спирт, а при окислении - уксусную кислоту.



2) При гидролизе гомологов ацетилена получают кетоны.

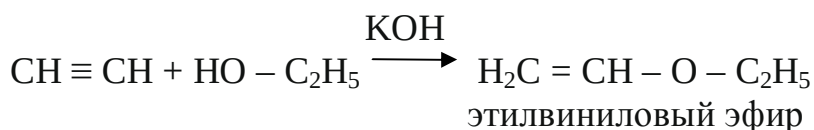


д) **Присоединение синильной кислоты в присутствии солей меди**



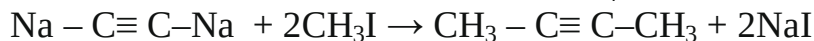
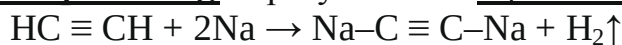
Акрилонитрил - ценный продукт. Он используется в качестве мономера для получения синтетического волокна - акрилана (**нитрон**).

е) **Присоединение спиртов.** В результате этой реакции образуются простые виниловые эфиры (**реакция А.Е. Фаворского**):



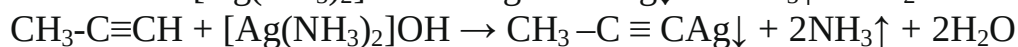
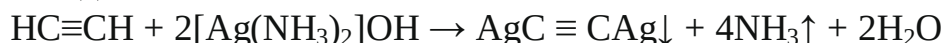
2. Реакции замещения.

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью ($R-C \equiv C-H$) (алкины-1) вследствие полярности связи $C(sp)-H$ проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла (реакция металлизации), образуя соли - ацетилениды:

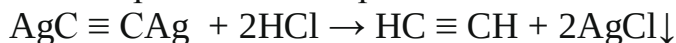


Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена.

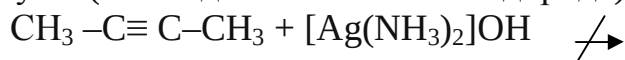
При взаимодействии ацетилена (или $R-C \equiv C-H$) с аммиачным раствором оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



Образование белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого ацетиленида меди) служит *качественной реакцией* на концевую тройную связь. Ацетилениды разлагаются при действии кислот:



Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



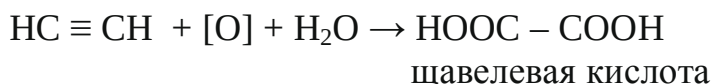
3. Реакция окисления.

Ацетилен и его гомологи легко окисляются перманганатом калия с разрывом тройной связи. Эта реакция является качественной на кратные (двойные и тройные) связи:

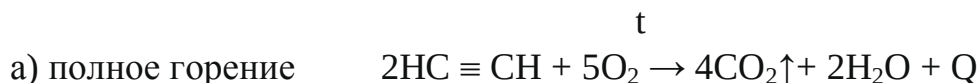
а) частичное окисление:



б) полное окисление



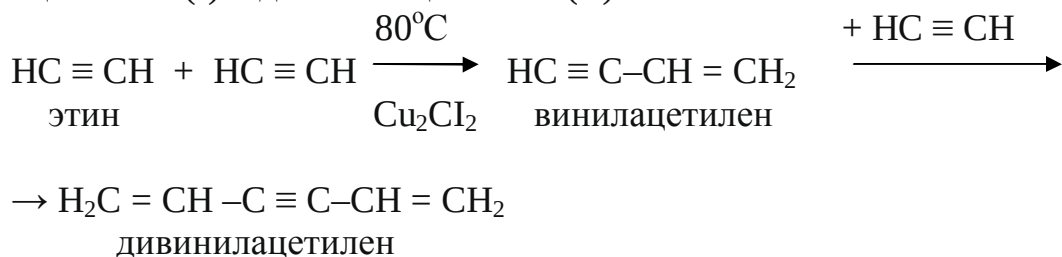
4. Реакция горения.



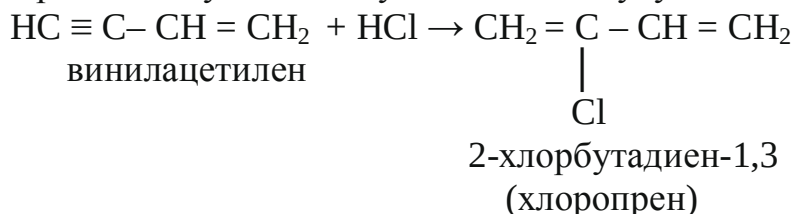
5. Полимеризация

В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причём в зависимости от условий образуются различные продукты – линейные или циклические:

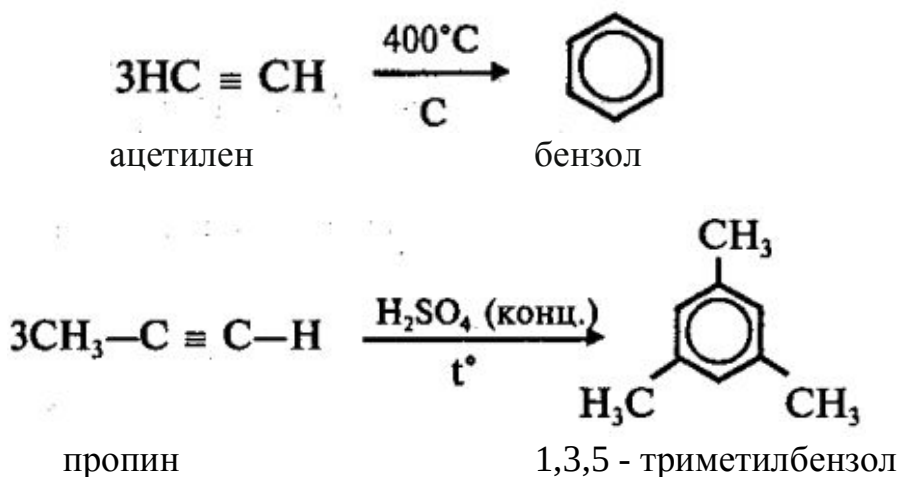
а) Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl (комплексных солей меди) ацетилен димеризуется - линейная полимеризация с образованием винулацетилена (I) и дивинулацетилена (II)



Винулацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует *хлоропрен*, используемый в качестве мономера для получения искусственного каучука:



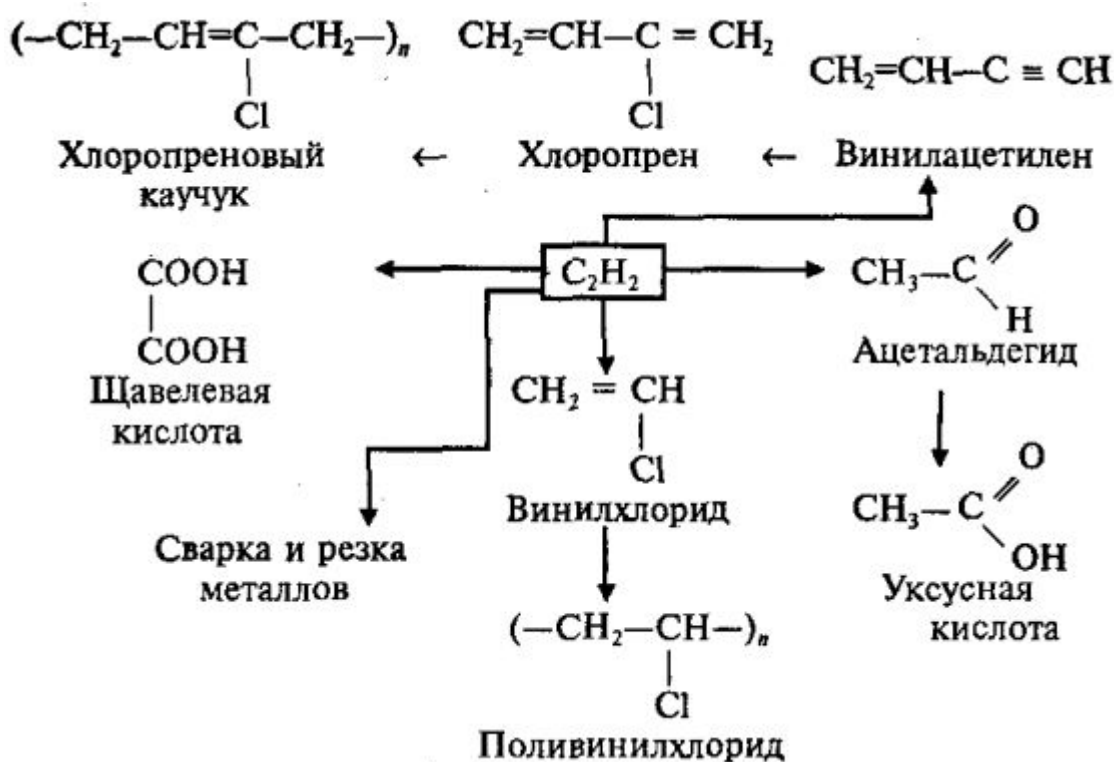
б) При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола (**реакция Н. Д. Зелинского**):



16.3.6. Отдельные представители

Ацетилен – в обычных условиях - газ без цвета, без запаха, мало растворим в воде, хорошо - в ацетоне. Так как ацетилен содержит больший процент углерода, чем этилен и метан, то он на воздухе горит более ярким и коптящим пламенем, а при горении в кислороде ацетилен создаёт высокотемпературное пламя (до 3500°C). Смесь ацетилена с кислородом или воздухом взрывоопасна, поэтому ацетилен хранят и транспортируют в специальных баллонах. Эти баллоны заполняют пористым материалом, который пропитывают ацетоном. Ацетилен - ценный продукт для химической промышленности. Из него получают синтетический каучук, уксусный альдегид и уксусную кислоту, этиловый спирт и многие другие вещества. Ацетилен используется для получения самых разнообразных органических веществ, для автогенной сварки и резки металлов.

Применение ацетилена



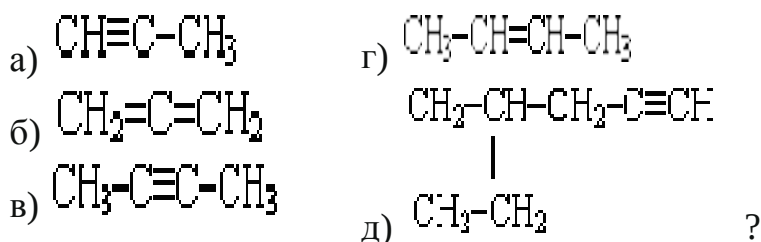
Винилацетилен – бутен-1-ин-3 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ газ с неприятным запахом. При восстановлении образует бутадиен-1,3, а при присоединении HCl – 2-хлорбутадиен (хлоропрен).

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

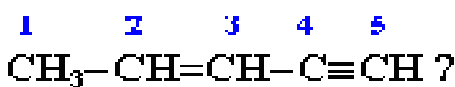
1. Какие вещества относятся к углеводородам ряда ацетилена?
2. Какая изомерия характерна для алкинов?
3. Как получают ацетилен в лаборатории и в промышленности, его применение?
4. Какие химические свойства характерны для алкинов?
5. В чём сущность реакций М.Г. Кучерова и Н.Д. Зелинского?
6. Назвать по систематической и рациональной номенклатуре следующие соединения:
 - а) $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 - б) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$
 - в) $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 - г) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
7. Назовите вещества, которые получены на первом и втором этапе синтеза, протекающего по схеме:
 $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{хлорэтан}$
8. Составьте формулы изомеров гептина и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре
9. С помощью каких реагентов можно осуществить следующие превращения:
 - а) карбид алюминия $\rightarrow$ этилбромид;
 - б) н-пропилбромид $\rightarrow$ 1,1,2,2-тетрабромпропан;
 - в) пентен-1 $\rightarrow$ пропилацетилен;
 - г) 3,3-диметилбутен-1 $\rightarrow$ 3,3-диметилбутин-1;
 - д) гексен-1 $\rightarrow$ бутилацетилен;
 - е) бутин-1 $\rightarrow$ бутин-2?
10. Напишите структурные формулы изомеров ацетиленового ряда с плотностью паров по кислороду 1,69.
11. На основании термохимического уравнения реакции полного сгорания ацетилена
 $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2700 \text{ кДж.}$
Рассчитайте, сколько теплоты выделится, если будет израсходовано:
 - а) 13 г ацетилена;
 - б) 0,5 моль ацетилена;
 - в) 100 м³ ацетилена

ТЕСТЫ К 16 ГЛАВЕ (АЛКИНЫ):

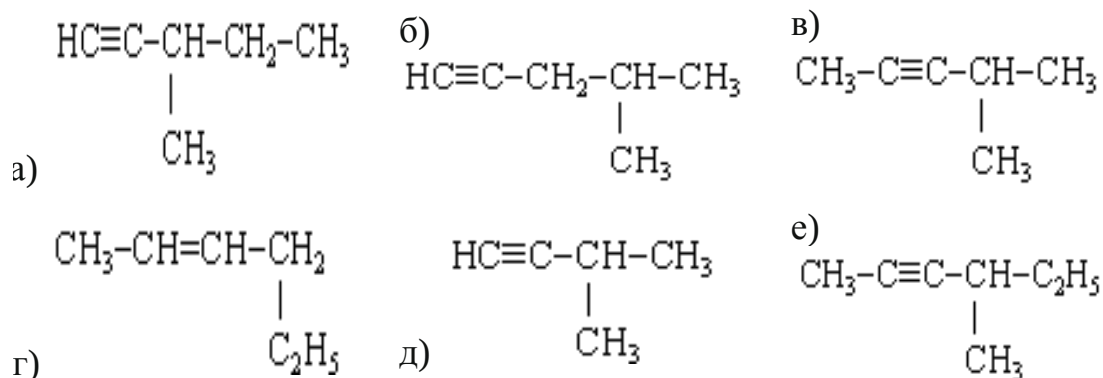
1. Состав алкинов отражает общая формула . . .
 А) C_nH_{2n} В) C_nH_{2n+2} С) C_nH_{2n-2} D) C_nH_{2n-6}
2. Какие из приведенных соединений относятся к алкинам:



- А) а, б, в В) б, в, г С) а, в, д D) а, в
3. Тройная связь является сочетанием . . .
 А) трех σ -связей
 В) одной σ - и двух π -связей
 С) двух σ - и одной π -связи
 D) трех π -связей
 4. Сколько структурных изомеров имеет гексин?
 А) три В) семь С) шесть D) пять
 5. Какова гибридизация атомов углерода в следующей молекуле:

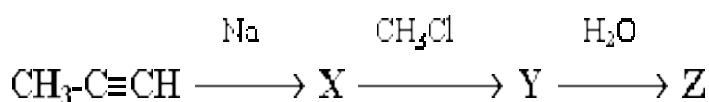


- А) 1 – sp^3 , 2 – sp^2 , 3 – sp^2 , 4 – sp , 5 – sp
 В) 1 – sp , 2 – sp^2 , 3 – sp^2 , 4 – sp , 5 – sp^3
 С) 1 – sp^3 , 2 – sp , 3 – sp , 4 – sp^2 , 5 – sp^2
 D) 1 – sp^2 , 2 – sp^3 , 3 – sp^3 , 4 – sp , 5 – sp
6. Изомерами 3-метилпентина-1 являются . . .

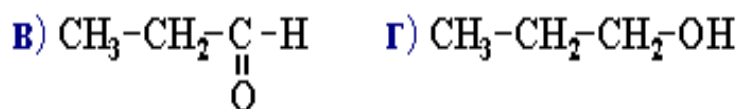
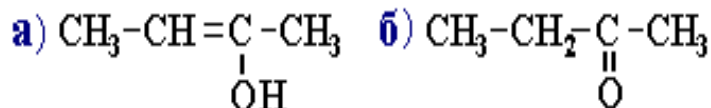


- А) а, в В) б, в С) г, д D) д, е

7. В схеме превращений

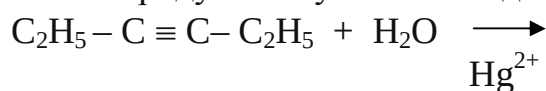


продукт Z имеет формулу:



A) а B) б C) в D) г

8. Какой продукт получается по данной реакции:



- A) альдегид
B) двухатомный спирт
C) кислота
D) кетон

9. Лабораторный способ получения ацетилена:

- A) $\text{CH}_3\text{-CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2}$
B) $2\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow$
C) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
D) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

10. Дать название по систематической номенклатуре α-метил β-изопропилацетилен.

- A) 1,3-диметилбутен-1
B) 3- метилпентен -2
C) 2- метилпентин-3
D) 4 –метилпентин -2

11. Какой вид изомерии между соединениями: гексин -1, гексин -2, гексин -3?

- A) изомерия положения двойной связи
B) изомерия цепи
C) изомерия положения функциональной группы
D) изомерия положения тройной связи

12. Сколько σ и π- связей в молекуле бутин -1?

- A) 7σ и 1π B) 9σ и 2π C) 4σ и 1π D) 6σ и 2 π

13. Как называется продукт полного окисления ацетилена?

- A) уксусная кислота
B) глиоксаль

- С) щавелевая кислота
Д) уксусный альдегид
14. Какие из перечисленных ниже углеводов способны образовывать ацетиленыды?
1) бутилацетилен 2) диэтилацетилен
3) 4-метилпентин-1 4) диметилацетилен
А) 1,2 В) 1,3 С) 2,4 Д) 1,4
15. При взаимодействии какого карбида с водой образуется ацетилен?
А) карбид алюминия
В) карбид серебра
С) карбид лития
Д) карбид кальция
16. Плотность паров алкина по водороду равна 34. Плотность его по воздуху:
А) 2,34 В) 1,86 С) 1,38 Д) 0,90
17. С какими из перечисленных веществ в соответствующих условиях реагирует пропин:
1) водород, 2) этен, 3) вода, 4) бром, 5) метан, 6) хлороводород
А) 1,2,3,4 В) 1,3,4,6 С) 2,3,5,6 Д) 1,4,6
18. С помощью какого реагента можно отличить пентин-1 от пентена-1?
А) бромная вода
В) аммиачный раствор оксида серебра
С) раствор бромоводорода
Д) водный раствор перманганата калия
19. Укажите катализатор реакции Кучерова:
А) серная кислота В) платина
С) сульфат ртути (II) Д) хлорид алюминия
20. Тепловой эффект реакции горения ацетилена 1300 кДж/моль. Сумма коэффициентов в термохимическом уравнении этой реакции равна:
А) 6 В) 7 С) 13 Д) 26
21. Название углеводорода с формулой

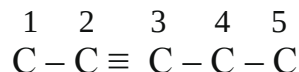
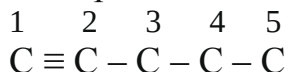
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$$

А) 2-этил-5-метилгексин-3
В) 2-метил-5-этилгексин-3
С) 2,5-диметилгептин-3
Д) 3,6-диметилгептин-4
22. Сколько граммов 80% - го технического карбида кальция CaC_2 потребуется для получения 2,8л ацетилена при н.у.?
А) 10 г В) 20 г С) 30 г Д) 40 г

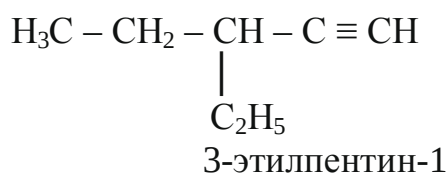
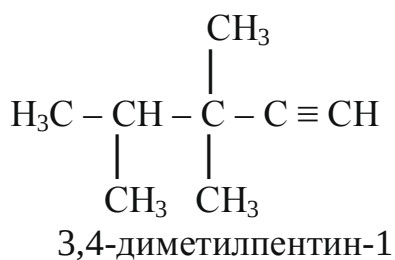
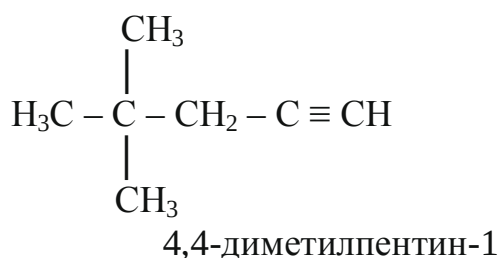
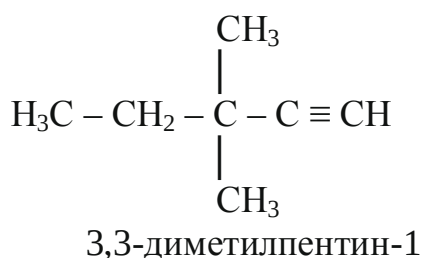
Примеры решения задач

Задача 76. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

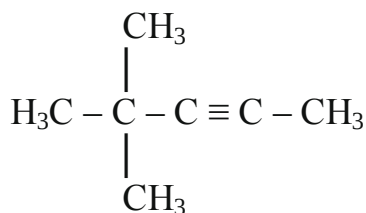
Решение. Тройная связь в главной цепи может находиться в положениях 1 и 2:



В первом случае возможны четыре структурных изомера (две группы $-CH_3$ в положениях 3,3; 3,4; 4,4 или одна группа $-C_2H_5$ в положении 3):



Во втором случае возможен единственный изомер, когда две метильные группы находятся в положении 4:

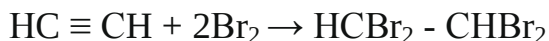


4,4-диметилпентин-2

Ответ: 5 изомеров

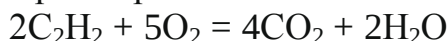
Задача 77. При пропускании смеси пропана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н.у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

Решение. Ацетилен поглощается бромной водой:



1,3 г - это масса ацетилена. $\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = 1,3/26 = 0,05$ моль

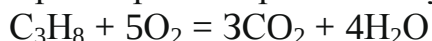
При сгорании этого количества ацетилена по уравнению



выделилось $2 - 0,05 = 0,1$ моль CO_2 .

Общее количество CO_2 равно $\nu = 14/22,4 = 0,625$ моль.

При сгорании пропана по уравнению



выделилось $0,625 - 0,1 = 0,525$ моль CO_2 , при этом в реакцию вступило

$0,525/3 = 0,175$ моль C_3H_8 массой $0,175 \cdot 44 = 7,7$ г.

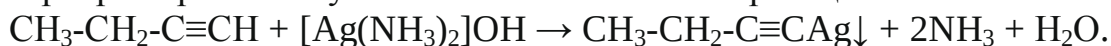
Общая масса смеси углеводородов равна $1,3 + 7,7 = 9,0$ г,

а массовая доля пропана составляет: $\omega(\text{C}_3\text{H}_8) = 7,7/9,0 = 0,856$, или 85,6%

Ответ: 85,6% пропана

Задача 78. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

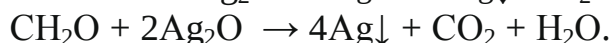
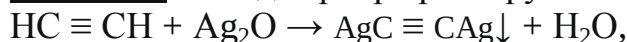
Решение. Смесь следует пропустить через аммиачный раствор оксида серебра. При этом бутин-1 поглотится за счет реакции



Бутин-2 не реагирует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и улетучится в чистом виде.

Задача 79. Эквимольная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:



(Уравнения реакции записаны в упрощенном виде).

Пусть в смеси содержалось по x моль C_2H_2 и CH_2O . Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет $69,6/232 = 0,3$ моль.

В первую реакцию вступило x моль Ag_2O , во вторую — $2x$ моль Ag_2O , всего 0,3 моль, откуда следует, что $x = 0,1$.

$m(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$ г; $m(\text{CH}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$ г; общая масса смеси равна $2,6 + 3,0 = 5,6$ г. Массовые доли компонентов в смеси равны:

$\omega(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,6/5,6 = 0,464$, или 46,4%; $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 3,0/5,6 = 0,536$, или 53,6%.

Ответ: 46,4% ацетилена, 53,4% формальдегида.

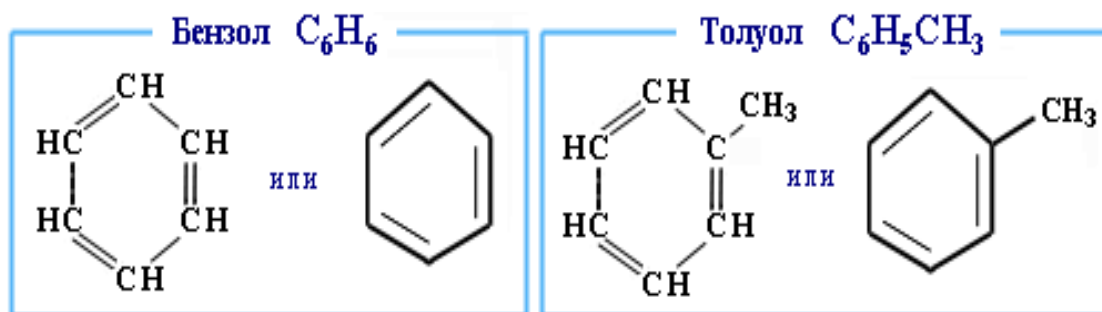
Глава 17. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

17.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

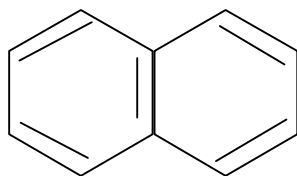
Арены (или ароматические углеводороды) – это соединения, в молекулах которых содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая бензольным ядром или бензольным кольцом.

Простейшие представители:

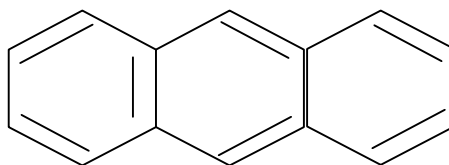
однойдерные арены:



многоядерные арены: нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$ и др.



нафталин

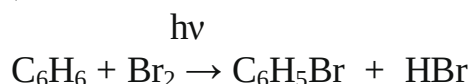


антрацен

Термин «ароматические соединения» возник во второй половине XIX века в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имели приятный запах. В дальнейшем оказалось, что все эти вещества содержали бензольное кольцо. Поэтому ароматические стали называть все соединения, молекулы которых содержат кольцо бензола.

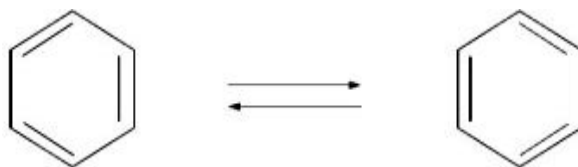
Бензол представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость с температурой кипения $80,1^{\circ}C$, застывающую при охлаждении в бесцветные кристаллы с температурой плавления $5,53^{\circ}C$, обладает своеобразным запахом. Легко воспламеняется и горит коптящим пламенем.

Судя по суммарной формуле, можно предположить, что бензол является сильно ненасыщенным соединением, аналогичным, например, ацетилену. Однако, химические свойства бензола не подтверждают такого предположения. Так, при обычных условиях бензол не даёт реакций, характерных для непредельных углеводородов: не вступает в реакции присоединения, не обесцвечивает раствор перманганата калия $KMnO_4$. При определённых условиях аналогично предельным углеводородам вступает в реакции замещения:



17.2. СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА

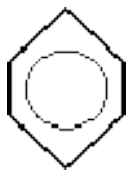
Бензол получил Бертло в 1851 г. Структурную формулу бензола впервые предложил в 1865г. немецкий химик Август Кекуле. Он предположил, что она представляет собой циклическую систему из шести углеродных атомов с чередующимися одинарными и двойными связями. Одинарные и двойные связи меняют своё расположение (непрерывно перемещаются), т.е. в цикле молекулы бензола нет трёх двойных связей, и выдвинул идею *осцилляции связей*:



Исследования бензола показали, что в молекуле бензола нет обычных двойных и одинарных углерод–углеродных связей. Все эти связи в нем равноценны, эквивалентны, т.е. являются как бы промежуточными "полуторными" связями, характерными только для бензольного ароматического ядра. Оказалось, что в молекуле бензола все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, причем атомы углерода находятся в вершинах правильного шестиугольника с одинаковой длиной связи между ними, равной 0,139 нм, и все валентные углы равны 120° . Такое расположение углеродного скелета связано с тем, что все атомы углерода в бензольном кольце имеют одинаковую электронную плотность и находятся в состоянии sp^2 - гибридизации. Это означает, что у каждого атома углерода одна s- и две р-орбитали гибридизованы, а одна р- орбиталь негибридная. Три гибридных орбитали перекрываются: две из них с орбиталями двух смежных углеродных атомов, а третья – с s-орбиталью атома водорода. Подобные перекрывания соответствующих орбиталей наблюдаются у всех атомов углерода бензольного кольца, в результате чего образуются двенадцать σ - связей, расположенных в одной плоскости.

Четвёртая негибридная гантелеобразная р- орбиталь атомов углерода расположена перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Она состоит из двух одинаковых долей, одна из которых лежит выше, а другая - ниже упомянутой плоскости. Каждая р-орбиталь занята одним электроном. р-орбиталь одного атома углерода перекрывается с р- орбиталью соседнего атома углерода, что приводит, как и в случае этилена, к спариванию электронов и образованию дополнительной π - связи. Однако, в случае бензола перекрывание не ограничивается только двумя орбиталями, как в этилене: р- орбиталь каждого атома углерода одинаково перекрывается с р- орбиталями двух смежных углеродных атомов. В результате образуются два непрерывных электронных облака в виде торов, одно из которых лежит выше, а другое – ниже плоскости атомов (тор – это пространственная фигура, имеющая форму бублика или спасательного круга).

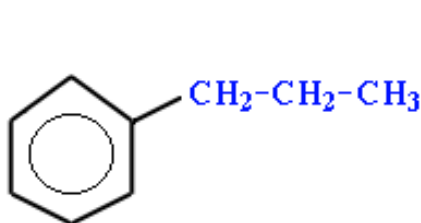
Иными словами, шесть р-электронов, взаимодействуя между собой, образуют единое π -электронное облако, которое изображается кружочком внутри шестичленного цикла:



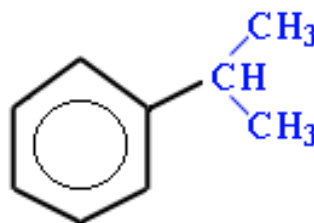
17.3. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА.

Структурная изомерия:

- 1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:



н-пропилбензол



изопропилбензол
(кумол)

3) изомерия заместителей R, начиная с $R = C_2H_5$.

Например, молекулярной формуле C_8H_{10} соответствует 4 изомера: три ксилола $CH_3-C_6H_4-CH_3$ (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол $C_6H_5-C_2H_5$.

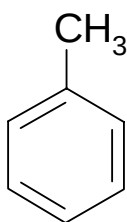
Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R). В гомологах бензола заместителем является радикал предельных углеводородов с открытой цепью углеродных атомов с открытой цепью углеродных атомов (**алкил**). Он носит название боковой цепи.

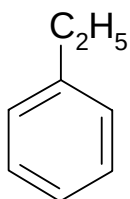
Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)

Названия углеводородов ряда бензола **по рациональной номенклатуре** составляются от названия радикалов боковых цепей с добавлением окончания “бензол”.

Например:



метилбензол



этилбензол

$C_6H_4(CH_3)_2$ - диметил бензол

Эти же углеводороды можно рассматривать как производные соответствующего углеводорода жирного ряда, у которого один атом водорода замещён на **одновалентный радикал бензола - фенил**



C_6H_5-

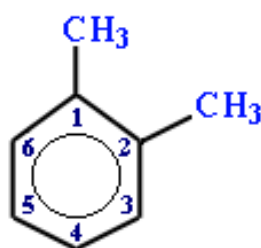
Поэтому метилбензол можно назвать и как фенил метан, этилбензол как фенил этан. **Двухвалентный радикал** $-C_6H_4$ носит название **фенилен**.

Некоторые гомологи бензола имеют тривиальные названия. Так, например, **метил бензол- толуол**, **диметил бензол - ксилол**, **триметил бензол- мезитилен** и т.д. Одновалентные радикалы ароматических углеводородов имеют общее название – «**арилы**». Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два: C_6H_5- (фенил) и, $C_6H_5CH_2-$ (бензил).

При наличии в бензольном кольце одного заместителя изомеров не может быть, так как все углеродные атомы в бензоле равноценны. В зависимости от расположения двух и более заместителей относительно друг друга в ароматическом ряду имеет место изомерия. Так, диметил бензол $C_6H_4(CH_3)_2$ или **ксилол** может существовать в виде трёх изомеров. Для обозначения положения заместителей в бензольном кольце атомы нумеруют.

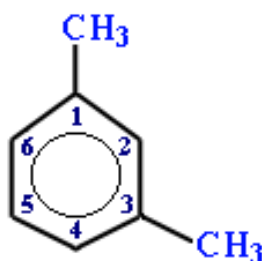
Для дизамещенных бензолов $R-C_6H_4-R$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: **орто-** (*o*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-; **мета-** (*m*-) заместители через один атом углерода (1,3-); **пара-** (*p*-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).

1,2-диметилбензол



орто-ксилол
(*o*-ксилол)

1,3-диметилбензол



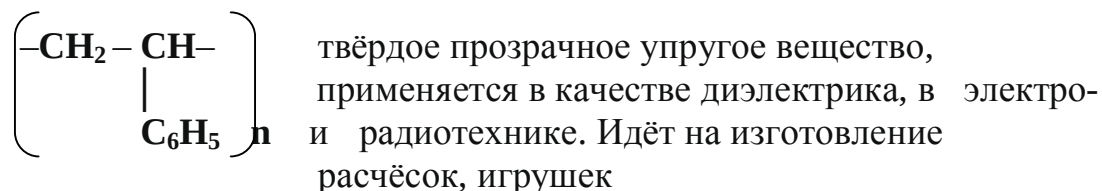
мета-ксилол
(*m*-ксилол)

1,4-диметилбензол



пара-ксилол
(*p*-ксилол)

Известны ароматические соединения, в боковой цепи которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Если, например, атом водорода замещён на радикал винил, образуется **винилбензол**, или **стирол** $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$. Это бесцветная жидкость с приятным запахом, легче воды, сохраняет свойства непредельных углеводородов: обесцвечивает перманганат калия, бромную воду (реакции протекают за счёт двойной связи в радикале). Стирол легко полимеризуется, образуя **полистирол**

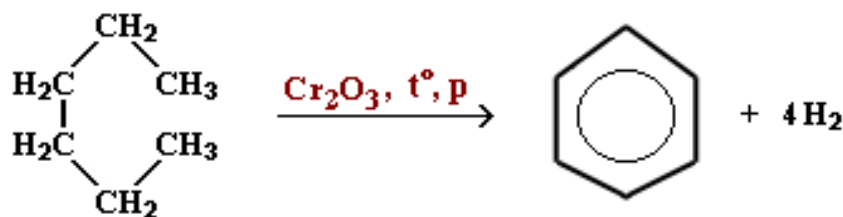


17.4. Способы получения

1. Основными природными источниками ароматических углеводородов являются нефть, каменный уголь, а также газы, образующиеся при коксовании угля.

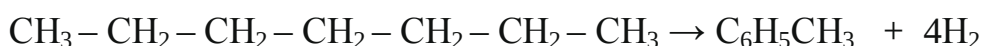
2. Ароматизация нефти:

а) **дегидроциклизация** (дегидрирование и циклизация) **алканов**, начиная с гексана, в присутствии катализатора



н-гексан

бензол

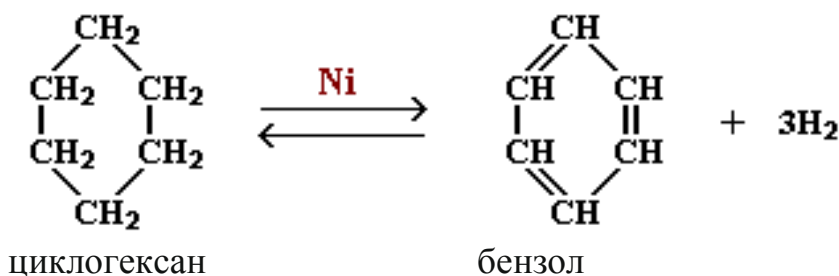


н-гептан

толуол

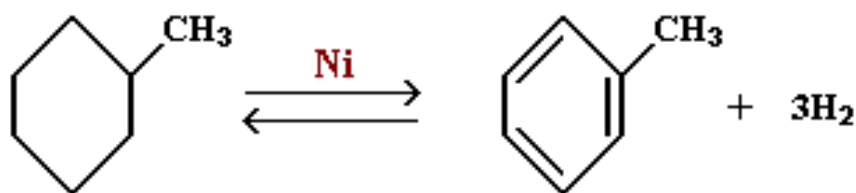
б) **дегидрирование циклоалканов (реакция Н. Зелинского Николая Дмитриевича - начало XX века)** - протекает при пропускании над катализатором (платина) при температуре $\approx 300^\circ\text{C}$

Дегидрирование циклогексана
и его алкильных производных



циклогексан

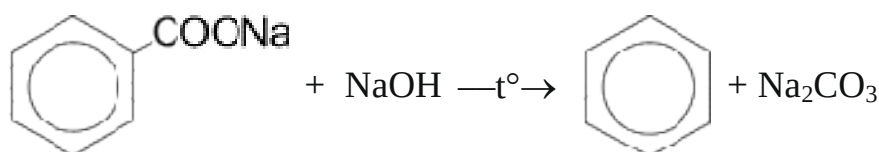
бензол



метилцикло-
гексан

метилбензол
(толуол)

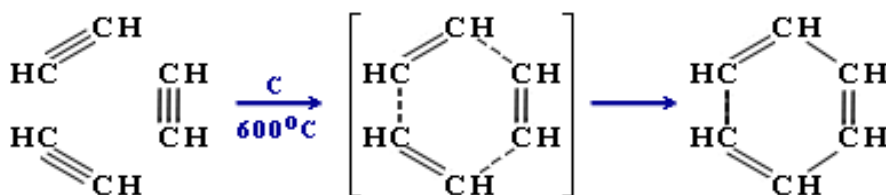
3. Сплавление солей ароматических кислот со щёлочью или натронной известью:



C_6H_5COONa

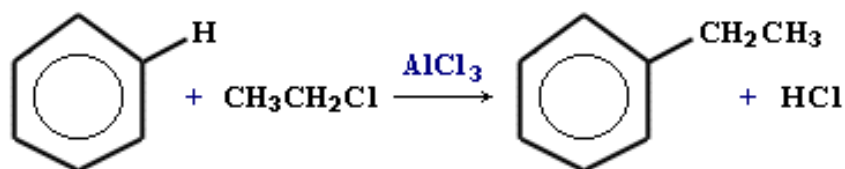
C_6H_6

4. Тримеризация алкинов (реакция Зелинского) - через нагретую до $600^{\circ}C$ трубку с активированным углём:



5. Методом получения гомологов бензола служит **реакция Фриделя - Крафтса-Густавсона** (1877 г.). Реакция заключается во взаимодействии бензола с галоидным алкилом или непредельными углеводородами в присутствии катализатора - безводного хлорида алюминия $AlCl_3$:

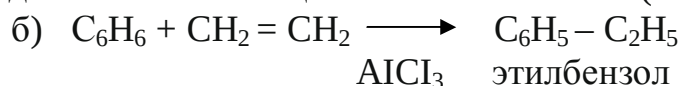
а)

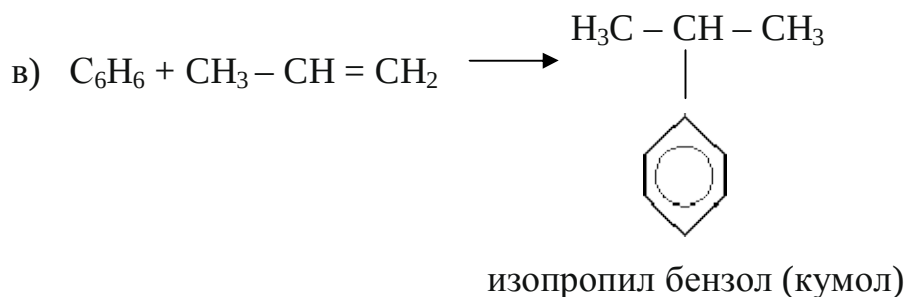


бензол

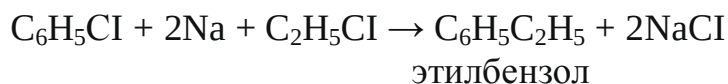
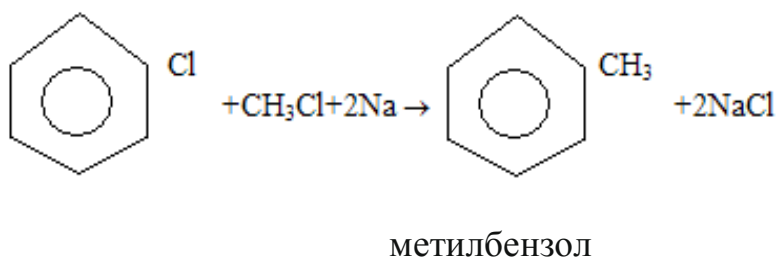
этилбензол

При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол)





7. Реакция Вюрца - Фиттига - видоизменённый метод Вюрца.



17.5. Физические и химические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола - бензол, толуол, ксилол, этилбензол – бесцветные летучие жидкости с характерным запахом, плотность меньше 1 г/мл. Ароматические углеводороды легче воды и в ней практически не растворяются, однако легко растворяются во многих органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне. Сами являются хорошими растворителями органических веществ. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкемию). В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы углеводорода увеличиваются его температуры кипения, плавления и плотность. Горят коптящим пламенем.

Физические свойства некоторых аренов представлены в табл. 43.

Бензольное ядро обладает высокой прочностью. Арены с трудом окисляются и восстанавливаются. Будучи формально ненасыщенными соединениями, они не склонны вступать в реакции присоединения. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, *реакции замещения* атомов водорода связанных с циклом.

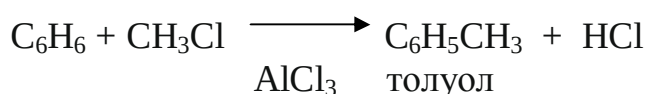
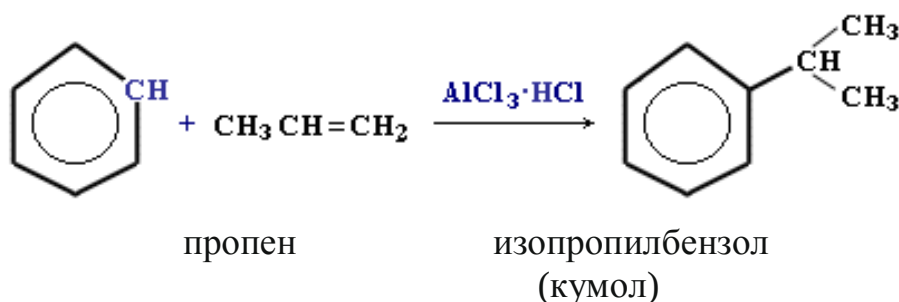
Физические свойства некоторых аренов

Название	Формула	t° пл., °C	t° кип., °C	Плотность, г/см ³
Бензол	C ₆ H ₆	+5,51	80,1	0,879
Толуол (метилбензол)	C ₆ H ₅ CH ₃	-95,01	110,62	0,867
Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	-95,0	136,2	0,867
Ксилол (диметилбензол):	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂			
орто-ксилол		-25,18	144,4	0,880
мета-ксилол		-47,87	139,1	0,864
пара-ксилол		13,26	138,35	0,861
Кумол (изопропилбензол)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	-96,04	152,39	0,862
Стирол (винилбензол)	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	-30,6	145,2	0,907

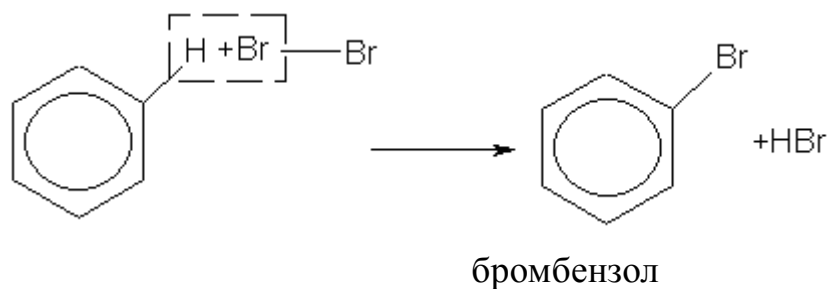
Реакции замещения в бензольном кольце.

Механизм реакций – электрофильное замещение.

1. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)- образуются гомологи бензола. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса):

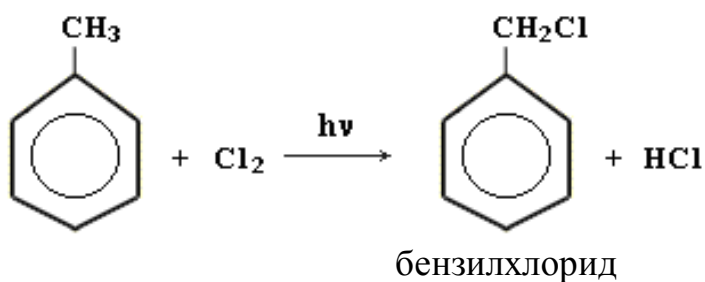
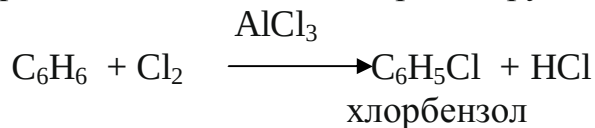
**Алкилирование бензола алкенами**

2. Галогенирование – Реакции замещения атомов водорода бензольного ядра протекают легче, чем у предельных углеводородов. В зависимости от условий замещение происходит либо в ядре, либо в боковой цепи и образуются галоидопроизводные ароматических соединений. Так, при взаимодействии бензола с бромом (в присутствии катализатора FeBr₂) атом водорода замещается атомом брома:

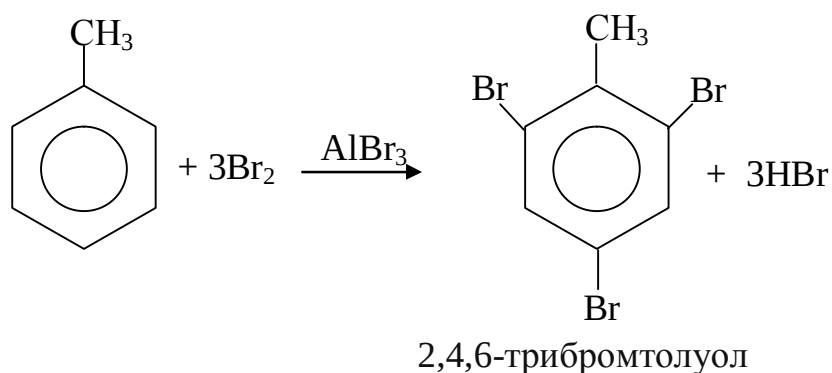


Бромбензол - бесцветная жидкость, нерастворимая в воде.

При взаимодействии с хлором - другой катализатор



При бромировании толуола также замещаются три атома водорода:



4. Нитрование – бензол взаимодействует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот), при этом образуются нитросоединения ароматических углеводородов.

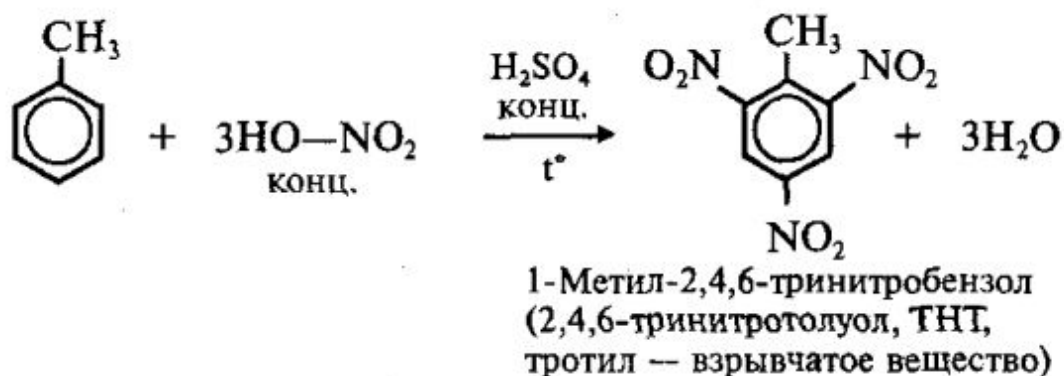
Схема реакции нитрование бензола



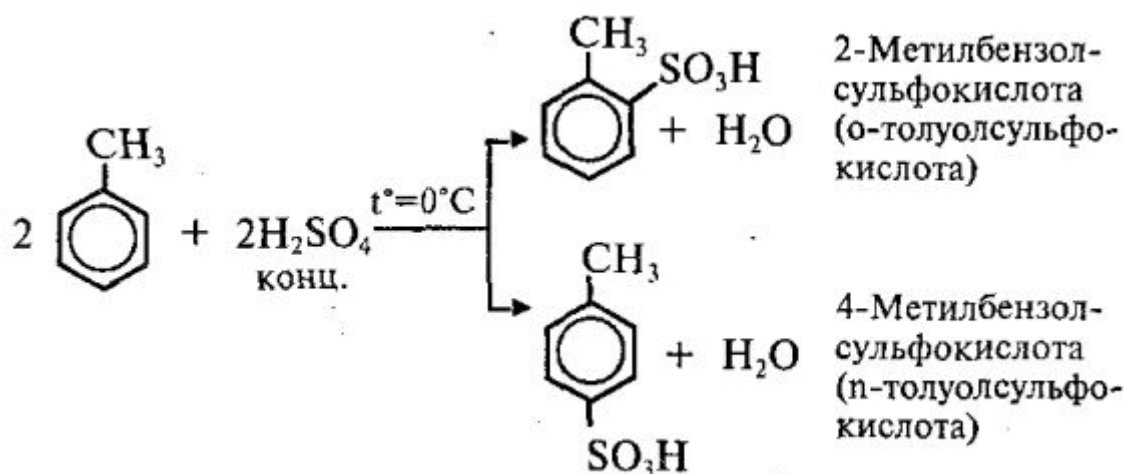
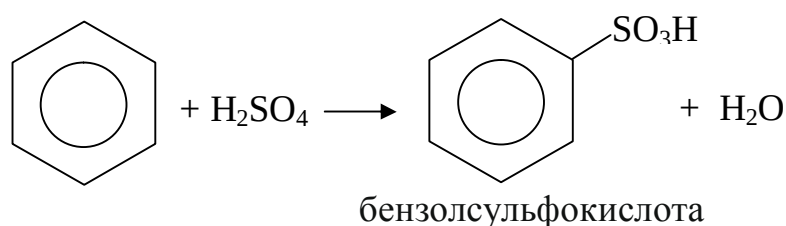
Нитробензол - бледно - жёлтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, нерастворимая в воде, применяется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

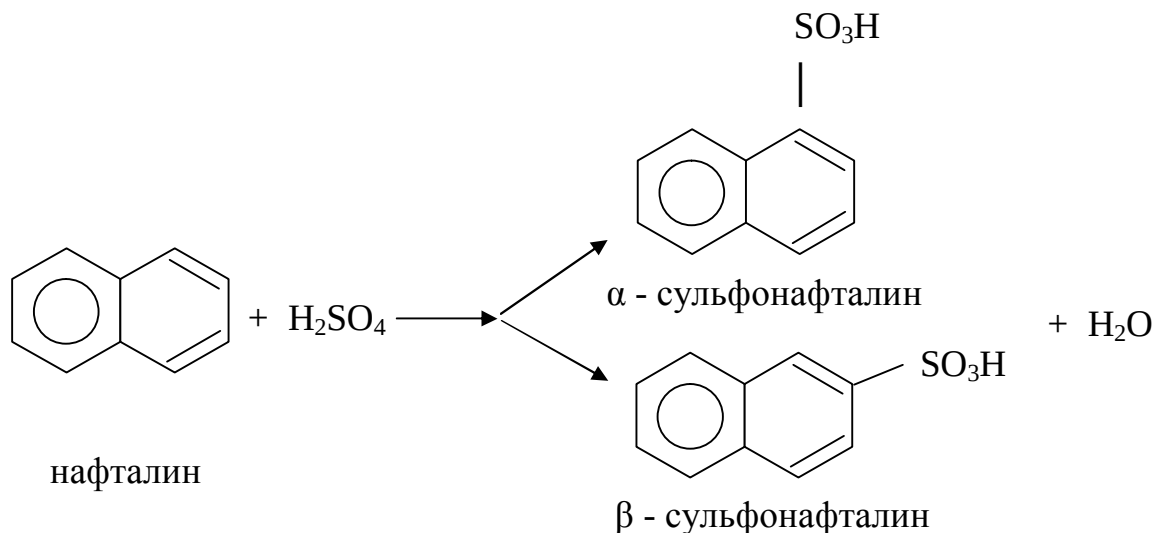
Гомологи бензола (алкилбензолы) C_6H_5-R более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом.

Например, при нитровании толуола $C_6H_5CH_3$ ($70^\circ C$) происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:



4. Сульфирование - реакция осуществляется концентрированной серной кислотой или олеумом. В процессе реакции водородный атом замещается сульфогруппой, приводя к моносulfокислоте.



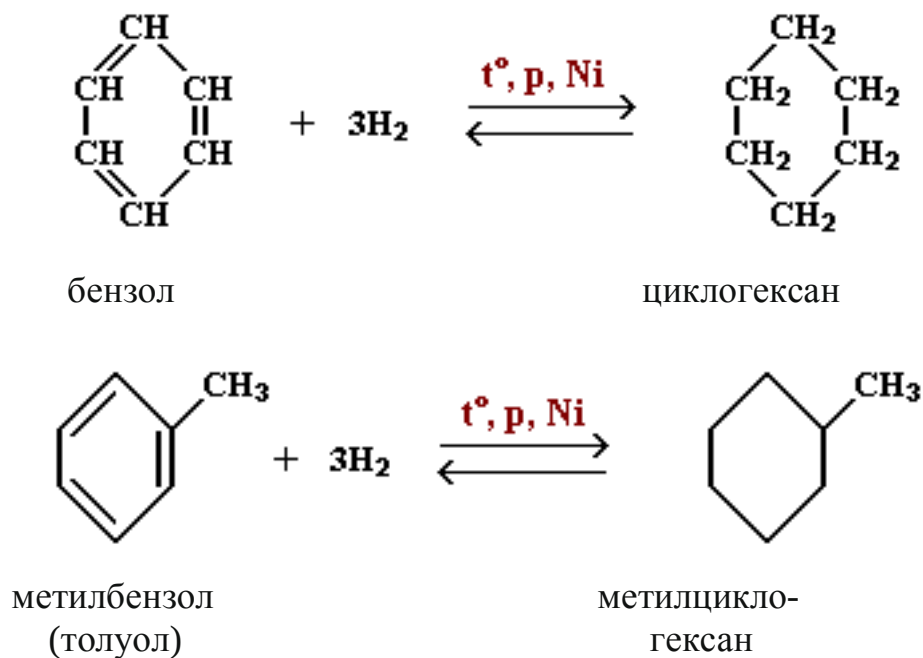


Реакции присоединения.

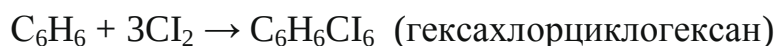
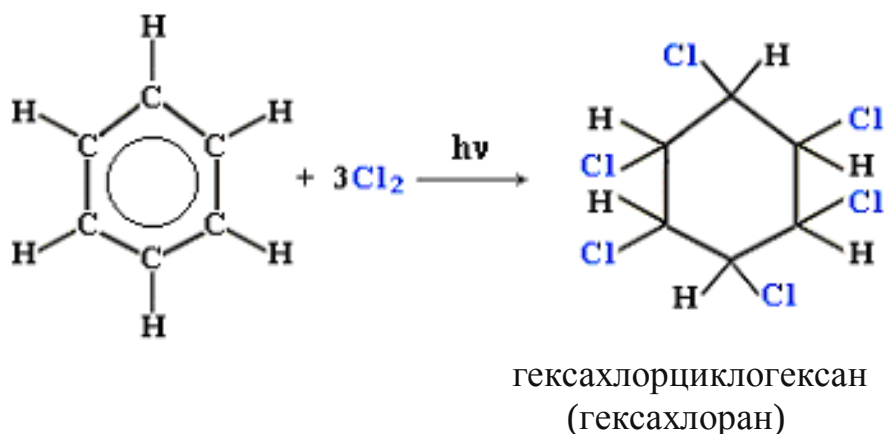
Протекают с большим трудом, необходимы условия - повышенная температура, давление, подбор катализаторов, световое облучение.

1. Гидрирование.

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии порошков некоторых металлов (Ni, Pt, Pd)



2. Радиальное хлорирование. В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения "гексахлорана" (средство орьбы с вредными насекомыми).

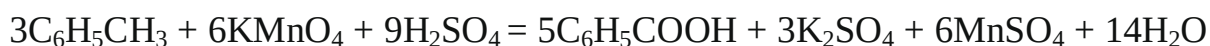
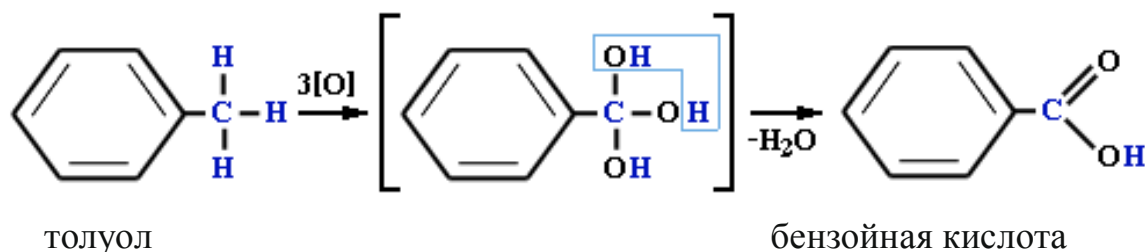


3. Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду.

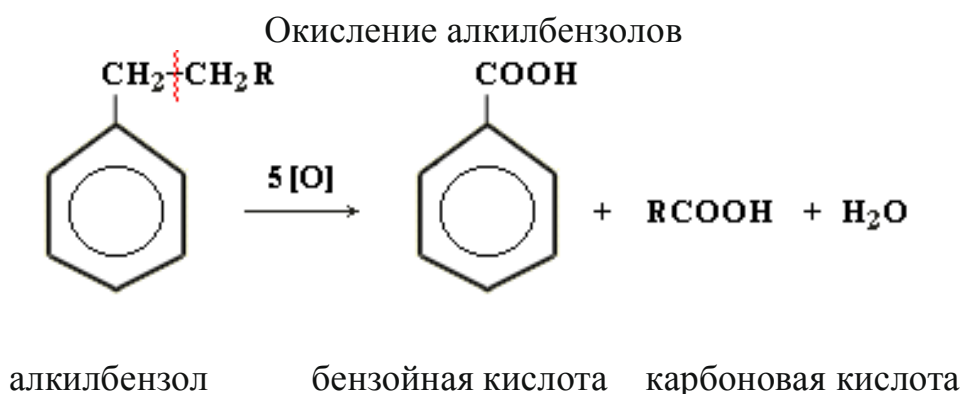
Реакции окисления.

1. Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.), не обесцвечивает бромную воду. Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии перманганата калия KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи:

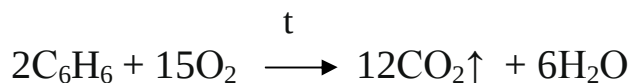


Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими кольцу атомами углерода в боковой цепи.



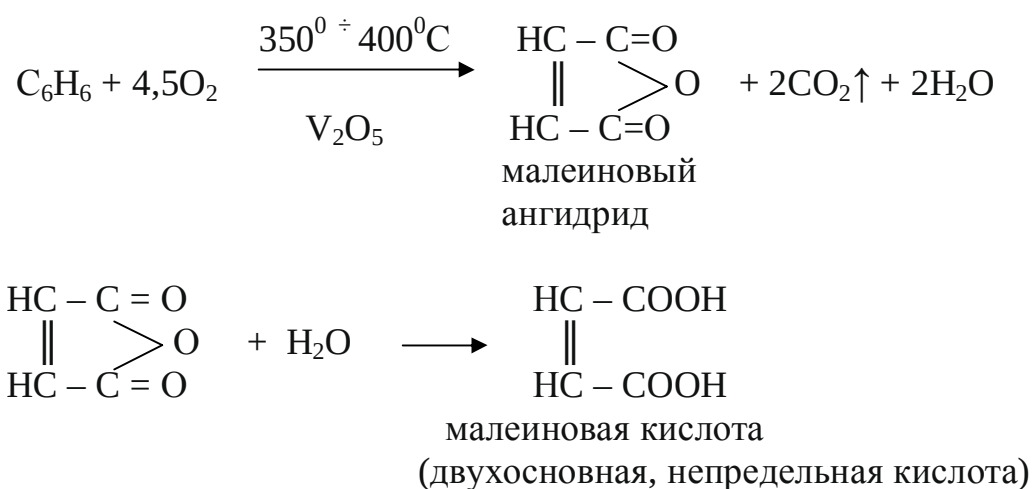
Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи.

2. Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:



Бензол и его летучие гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

3. Если пары бензола пропускать вместе с кислородом при повышенной температуре (400°C) над некоторыми катализаторами (V_2O_5), то бензол подвергается окислению с образованием углекислого газа и малеинового ангидрида:



Малеиновая кислота находит применение в производстве алкидных полимеров, полиэфиров, некоторых лекарственных веществ, красителей, пластификаторов и др.

17.6. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

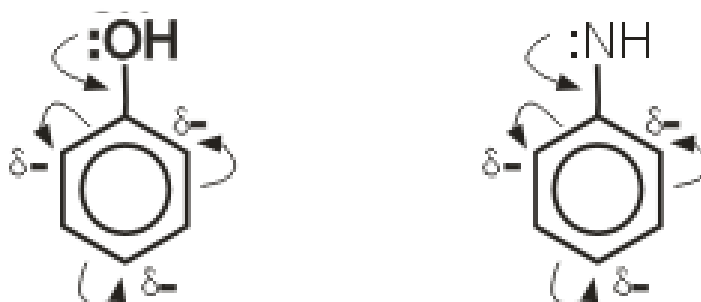
Если в незамещённом бензоле C_6H_6 электронная плотность в кольце распределена равномерно, то в замещённом бензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ под влиянием заместителя X происходит перераспределение электронов, и возникают области повышенной и пониженной электронной плотности. Это оказывает влияние на лёгкость и направление реакций электрофильного замещения. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя.

По своему направляющему (ориентирующему) действию все заместители подразделяются на две **группы** в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): электронодонорные и электроноакцепторные:

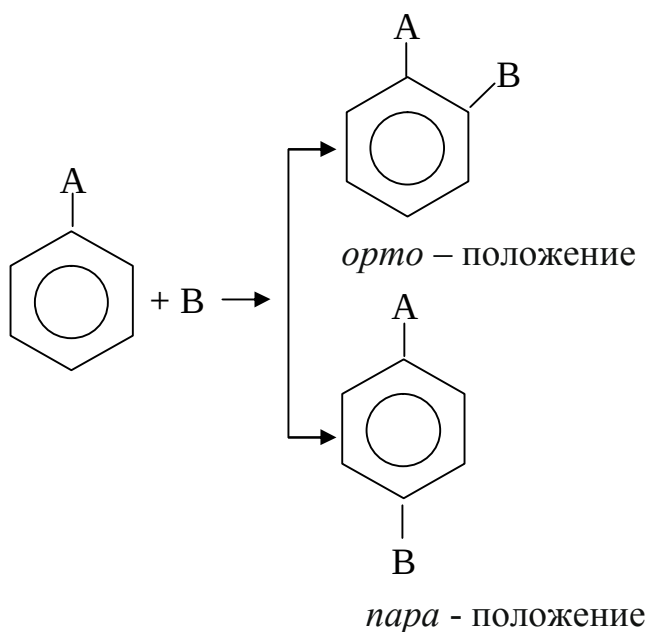
1) Заместители I-го рода - (*орто* - *пара* – ориентанты), обычно они имеют одинарные связи.

$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{Cl},$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$
алкилы	аминогруппа	гидроксогруппа	диметил- аминогруппа	галогены

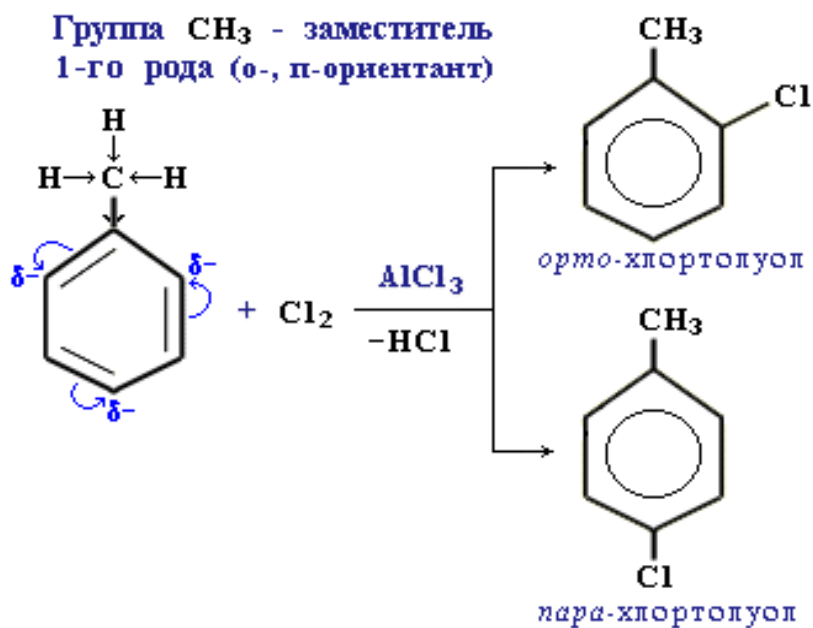
Это электронодонорные заместители, они проявляют +М и +I-эффект и, кроме галогенов, повышают электронную плотность в сопряженной системе, особенно на углеродных атомах в *орто*- и *пара*- положениях, что благоприятствует взаимодействию с электрофильными реагентами именно этих атомов. Они облегчают вступление второго заместителя.



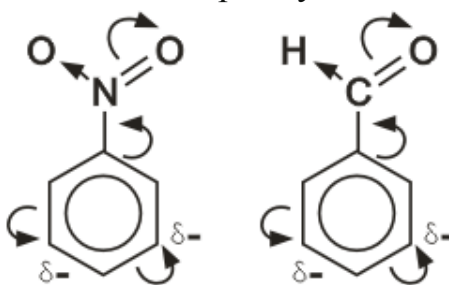
Особое место среди ориентантов 1-го рода занимают галогены, проявляющие электроноакцепторные свойства



A - заместитель I-го рода, B - вводимый заместитель

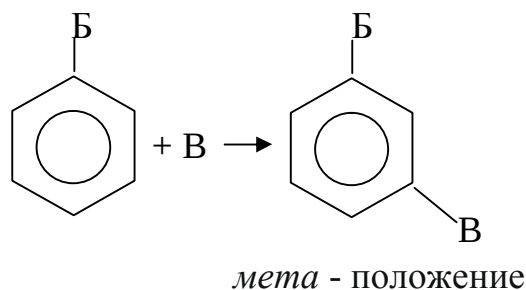


2) Заместители 2-го рода (мета-ориентанты), уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения. Они проявляют -М-эффект и направляют последующее замещение преимущественно в *мета*- положение.



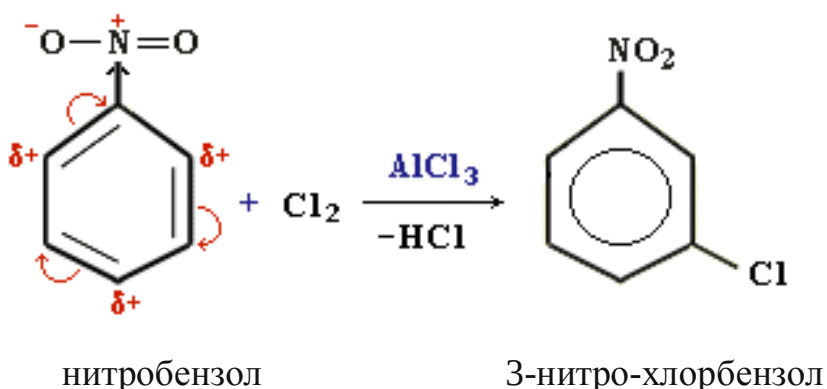
К ним относятся электроноакцепторные группы: нитрогруппа ($-\text{NO}_2$), сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$), нитрильная группа ($-\text{C}\equiv\text{N}$), карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), альдегидная группа ($-\text{COH}$). Обычно они имеют двойные или тройные связи.

Все заместители 2-го рода уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют вступление второго заместителя.



Б - заместитель II рода, В - вводимый заместитель.

Например,



Лёгкость электрофильного замещения для соединений (приведённых в качестве примеров) уменьшается в ряду:

Толуол $C_6H_5CH_3$ > бензол C_6H_6 > нитробензол $C_6H_5NO_2$

17.7. ПРИМЕНЕНИЕ

Ароматические углеводороды являются важным сырьем для производства различных синтетических материалов, красителей, физиологически активных веществ.

Бензол C_6H_6 – мало растворим в воде, смешивается во всех соотношениях со спиртами, эфирами, кетонами, является ценным сырьём химической промышленности. Потребляется в качестве исходного вещества для синтеза нитробензола, анилина, фенола, этилбензола, хлорбензола, изопропилбензола, стирола и др. Поэтому бензол является важнейшим сырьём в производстве синтетического каучука, пластмасс и широко применяется в фармацевтической промышленности. Бензол используется также в качестве растворителя многих органических соединений, в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

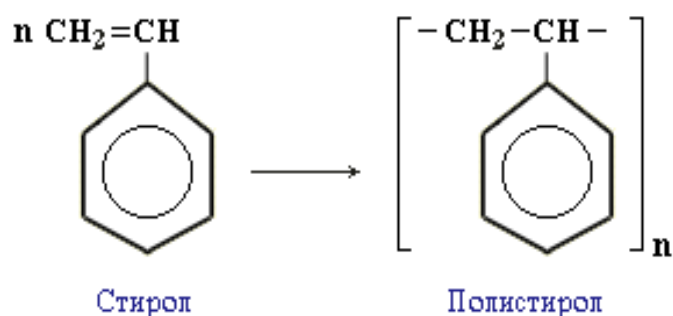
Толуол (метилбензол) $C_6H_5CH_3$ – бесцветная жидкость, с характерным запахом, легче воды, температура кипения $110,6^{\circ}C$. Применяется для производства взрывчатого вещества – тринитротолуола (**тротил**), для производства сахараина, фармацевтических препаратов, идёт на получение красителей, бензойной кислоты, а также используется в качестве растворителя.

Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ – бесцветная жидкость с характерным запахом. Технический ксилол представляет собой смесь трёх изомеров (орто-, мета- и пара-), кипящую при $t = 144^{\circ}C$ – о-ксилол, $t = 139^{\circ}C$ – м-ксилол, $t = 138^{\circ}C$ – пара-ксилол. Применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений. Большое практическое значение имеет *p*-ксилол, используемый для синтеза терефталевой кислоты, а также синтетического волокна – **лавсан**.

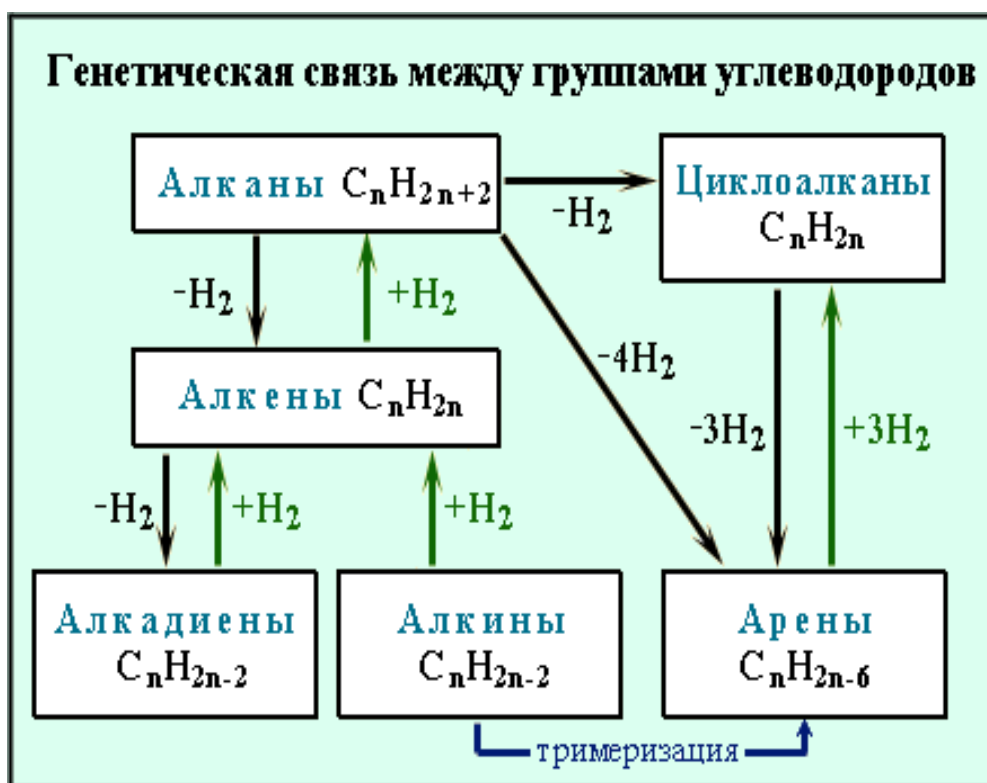
Изопропилбензол (кумол) – исходное вещество для получения фенола и ацетона.

Этилбензол – бесцветная жидкость, В больших количествах получается для переработки в стирол – исходное вещество для производства синтетического каучука и пластических масс.

Стирол (винилбензол или фенилэтилен) $C_6H_5-CH=CH_2$ – жидкость с приятным запахом, легче воды, легко полимеризуется, используется для получения ценного полимерного материала *полистирола*.



Изучение строения, химических свойств и способов получения углеводородом различных групп показывает, что все они генетически связаны между собой, т.е. возможны превращения одних углеводородом в другие:



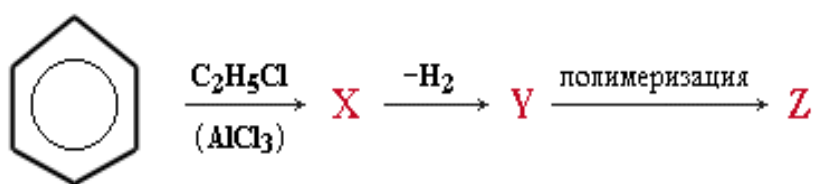
Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез заданных соединений, используя ряд необходимых химических реакций (цепочка превращений).

Вопросы, задачи и упражнения для самоконтроля знаний:

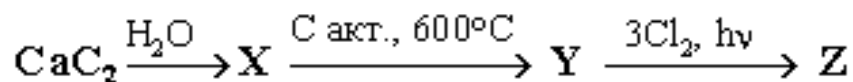
1. Какие соединения называются ароматическими?
2. Опишите электронное строение бензола.
3. Правила замещения в бензольном ядре.
4. Назовите характерные реакции на бензол.
5. Какие способы получения бензола Вы знаете?
6. Какой гомолог бензола применяется для получения волокна лавсан?
7. С помощью какой реакции можно получить гомологи бензола? Напишите уравнения этих реакций на примере
8. Где находят применение бензол и его гомологи?
9. Напишите уравнение реакции получения тринитротолуола.
10. Сколько граммов толуола потребуется для получения 113,5 г тринитротолуола (тротила), если выход продуктов реакции 80% от теоретического?
11. Какой объём водорода при н.у. присоединяется к бензолу массой 234 г?
12. Сколько граммов толуола получится при взаимодействии бензола массой 15,6 г с хлорметаном?
13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
б) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{бензол} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
14. Какой продукт образуется при действии хлора на бензол на солнечном свете? Напишите уравнение реакции.
15. Какой объём ацетилена при н.у. необходим для получения бензола объёмом 886 мл (плотность 0,88 г/мл), если выход его составляет 75% от теоретического?
16. Сколько граммов бензола прореагировало с бромом в присутствии бромида железа (III), если выделилось 224 мл бромоводорода (н.у.)? Ответ: 0,78 л
17. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить стирол, используя только неорганические соединения.
18. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_9H_{12} .
19. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
Метан $\rightarrow$ X $\rightarrow$ бензол. Определите неизвестное вещество X.
20. Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих углеводородов:
а) гептана,
б) 2-метилгексана,
в) октана.

ТЕСТЫ К 17 ГЛАВЕ:

- Какой тип гибридизации характерен для атомов углерода в молекуле бензола?
 A) sp^3 B) sp C) sp^3d D) sp^2
- Какие арены изомерны друг другу:
 а) *орто*-ксилол; б) этилбензол; в) метилбензол;
 г) 1-метил-3-этилбензол;
 д) *мета*-ксилол;
 е) изопропилбензол?
 A) а, б, д B) а, г, е C) б, в, г D) а, в, е
- В цепи превращений веществом Z является . . .



- полипропилен
 - полистирол
 - поливинилхлорид
 - натуральный каучук
- Какое вещество из образующихся в приведенной схеме превращений (X, Y или Z) используется как средство борьбы с вредными насекомыми? Назовите это соединение.



- X – уксусная кислота
 - Y – бензол
 - Z – гексахлорциклогексан
 - Z – гексахлорбензол
- Тривиальное название *п*-диоксибензол?
 A) резорцин
 B) фенол
 C) гидрохинон
 D) пирокатехин
 - Определите величину валентного угла между атомами углерода в молекуле бензола
 A) 90° B) $109^\circ 28'$ C) 120° D) 180°
 - Тривиальное название *м*-диоксибензол?
 A) резорцин
 B) фенол

- С) гидрохинон
D) пирокатехин
8. С какими соединениями взаимодействуют ароматические углеводороды?
A) пропен, бром, хлористый водород
B) бром, пропен, азотная кислота
C) хлор, вода, азотная кислота
D) хлор, соляная кислота, серная кислота
9. Какое вещество получается при окислении толуола?
A) этиленгликоль
B) алкан
C) первичный спирт
D) ароматическая кислота
10. Какой продукт образуется при действии хлора на бензол на солнечном свету?
A) хлорбензол
B) дихлорбензол
C) трихлорбензол
D) гексахлорциклогексан
11. Бензол получают из ацетилена по реакции:
A) димеризации
B) тримеризации
C) окисления
D) гидратации
12. Какое вещество образуется при восстановлении бензола в присутствии катализатора?
A) гексан
B) гексен-1
C) гексин-1
D) циклогексан
13. Назвать продукт, полученный по реакции?
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3 + 2\text{Na} \rightarrow$$

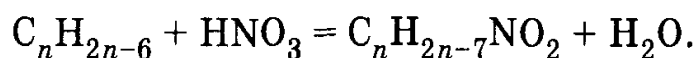
A) толуол
B) ксилол
C) кумол
D) этанол
14. Массовая доля выхода бензола при тримеризации ацетилена составляет 42%. Чему равна масса ацетилена, необходимого для получения бензола количеством вещества 1 моль?
A) 120,3 г
B) 202,4 г
C) 185,7 г
D) 360,5 г

Примеры решения задач:

Задача 80. При нитровании гомолога бензола массой 5,3 г образовалась смесь моонитропроизводных общей массой 4,53 г. Установите молекулярную формулу гомолога бензола, если выход реакции нитрования равен 60%.

Решение:

Общая формула гомологов бензола C_nH_{2n-6} . При нитровании атомы водорода (один или несколько) замещаются на нитрогруппы - NO_2 . Образование смеси изомерных моонитропроизводных можно описать простым молекулярным уравнением:



Теоретически могло образоваться $4,53/0,6 = 7,55$ г $C_nH_{2n-7}NO_2$. Согласно уравнению $\nu(C_nH_{2n-6}) = \nu(C_nH_{2n-7}NO_2)$, т. е.

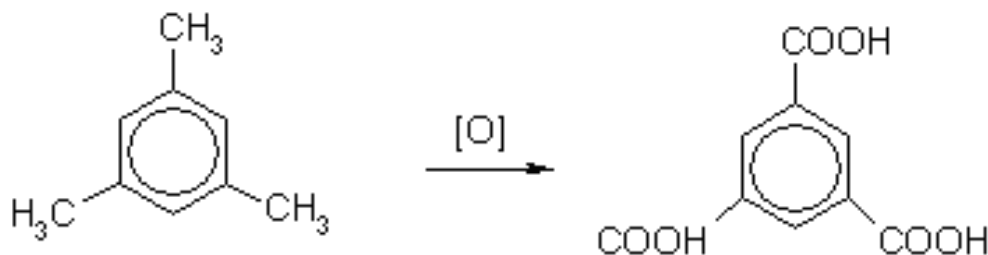
$$\frac{5,3}{14n-6} = \frac{7,55}{14n-7+46},$$

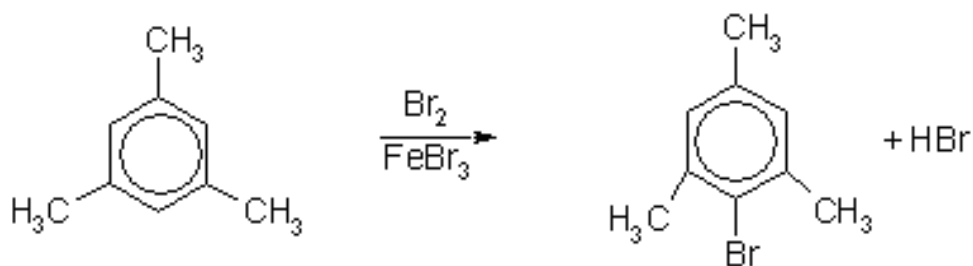
откуда $n = 8$. Молекулярная формула гомолога бензола — C_8H_{10} .

О т в е т. C_8H_{10} .

Задача 81. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ - только одно монобромпроизводное.

Решение. Так как углеводород C_9H_{12} при окислении перманганатом калия образует трикарбоновую кислоту, то он должен иметь три метильные группы. По условию задачи, при бромировании образуется только одно монобромпроизводное. Следовательно, углеводород построен симметрично, это 1,3,5-триметилбензол. Схемы реакций:

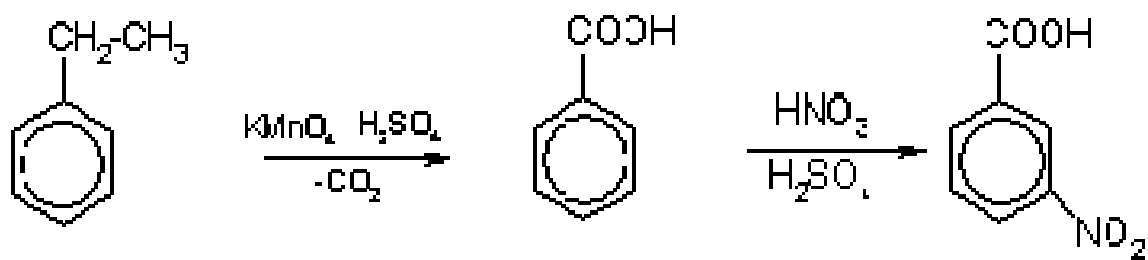




Задача 82. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

Решение. Карбоксильная группа COOH — мета-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты.

Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений



Задача 83. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

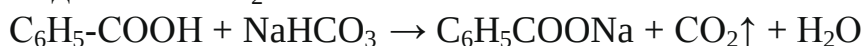
Решение:

Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:



$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 8,54/122 = 0,07 \text{ моль} = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3).$$

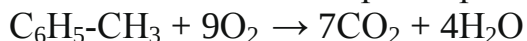
При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2 :



$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 0,07 \text{ моль}$$

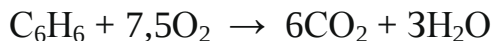
При сгорании смеси углеводородов образуется $0,07 \cdot 19 = 1,33$ моль CO_2

Из этого количества при сгорании толуола по уравнению



образуется $0,07 \cdot 7 = 0,49$ моль CO_2

Остальные $1,33 - 0,49 = 0,84$ моль CO_2 образуются при сгорании бензола:



$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84/6 = 0,14$ моль

Массы веществ в смеси равны:

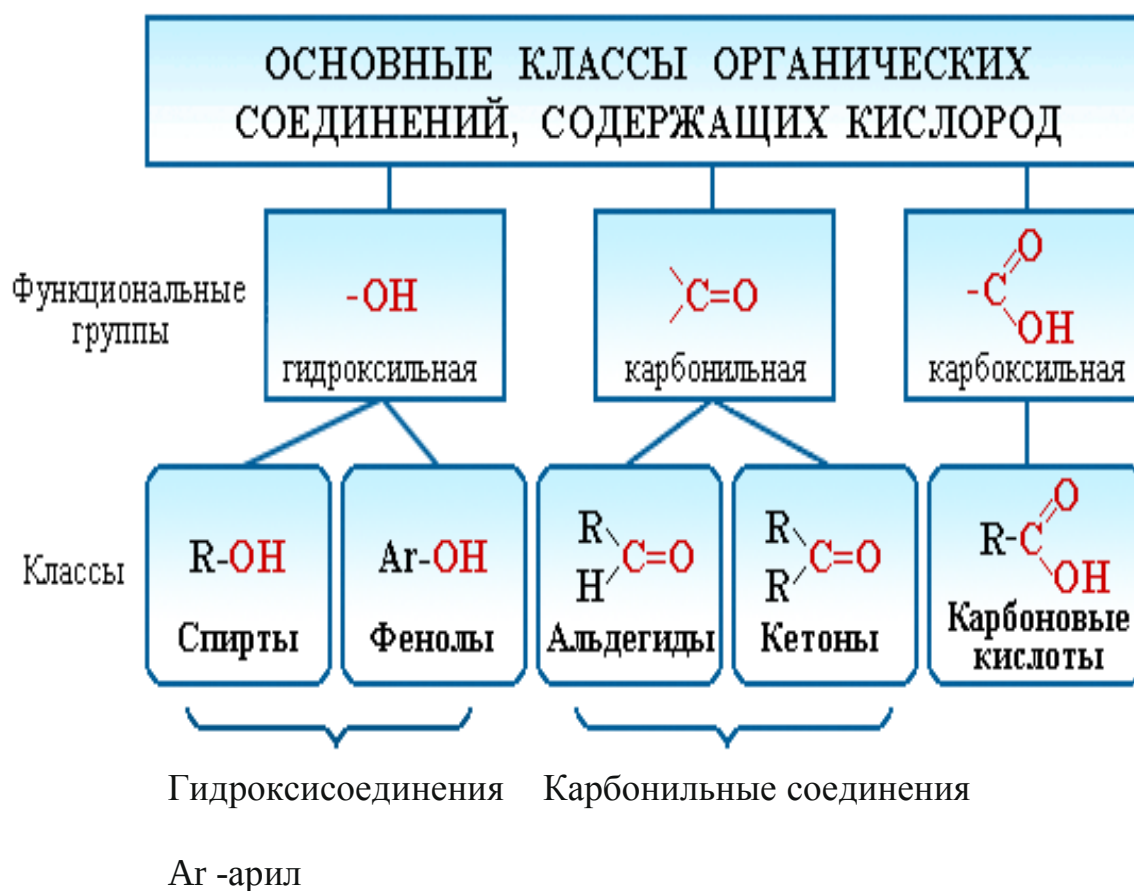
$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92$ г,

$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,48$ г

Ответ: 10,92 г бензола, 6,48 г толуола.

Кислородсодержащие органические соединения

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к определенному классу.



Глава 18. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

18.1. Спирты, их классификация

Известно много органических веществ, в состав которых, кроме углерода и водорода, входит также кислород. К ним относят и спирты.

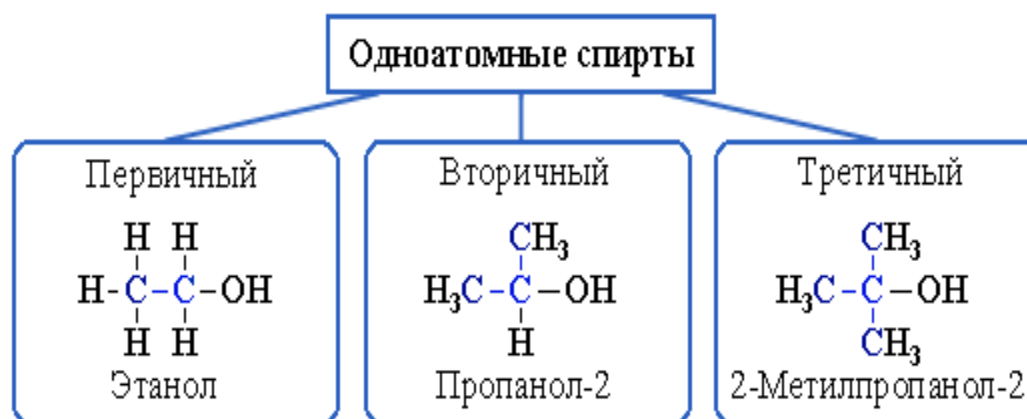
Спирты (алкоголи) - это производные углеводородов, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксигрупп у насыщенных атомов углерода.

Гидроксигруппа является функциональной группой спиртов. В зависимости от характера углеводородного радикала спирты подразделяются на алифатические (предельные и непредельные) и циклические.

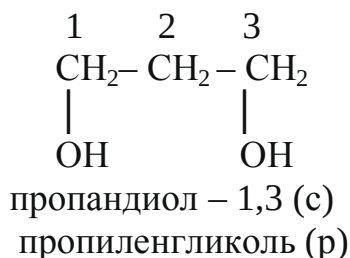
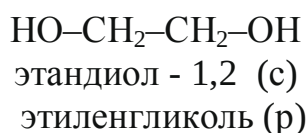
Спирты классифицируют по различным структурным признакам:

1. По числу гидроксигрупп (атомности) в молекуле спирты подразделяются на одно-, двух-, трёхатомные и т.д.

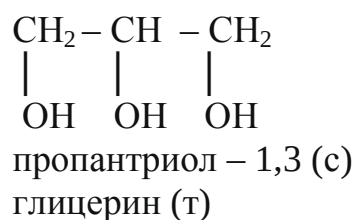
Например:



Двухатомные спирты (гликоли)



Трёхатомные спирты



В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трёхатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-\text{CH}(\text{OH})-$) группы.

2. В зависимости от того, с каким атомом углерода связана гидроксо-группа, различают спирты:

первичные $R - CH_2 - OH$

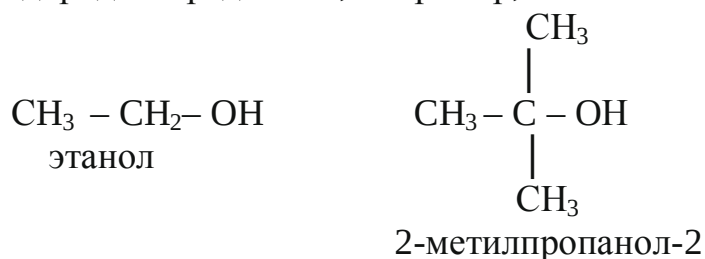
вторичные $\begin{array}{c} R_1 - CH - R_2 \\ | \\ OH \end{array}$

третичные $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1 - C - R_3 \\ | \\ OH \end{array}$

где R_1, R_2, R_3 – углеводородные радикалы, могут быть одинаковыми и разными.

3. По характеру углеводородного радикала, связанного с атомом кислорода, выделяют следующие спирты:

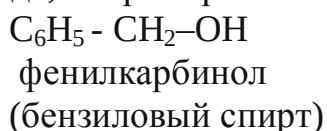
- *предельные*, или алканола, содержащие в молекуле лишь предельные углеводородные радикалы, например,



- *непредельные*, или алкенолы, содержащие в молекуле кратные (двойные или тройные) связи между атомами углерода, например:



- *ароматические*, т.е. спирты, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксогруппу, связанные друг с другом не непосредственно, а через атомы углерода, например:



18.1.1. Номенклатура и изомерия предельных одноатомных спиртов

Одноатомные спирты предельного ряда аналогично предельным углеводородам образуют гомологический ряд, в котором все члены ряда отличаются друг от друга на группу $-\text{CH}_2-$. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Для предельных одноатомных спиртов характерна структурная изомерия:

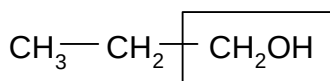
- изомерия углеродного скелета,
- изомерия положения группы $-\text{OH}$, начиная с третьего члена гомологического ряда ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)
- межклассовая изомерия с простыми эфирами ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$).

При рассмотрении формулы строения спиртов можно видеть, что она как бы состоит из двух частей: углеводородного радикала и гидроксогруппы. Поэтому по рациональной номенклатуре названия спиртов производятся от названий соответствующих радикалов:

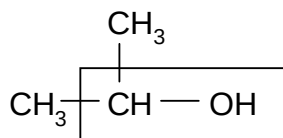
CH_3OH
метиловый спирт

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
этиловый спирт

В более сложных случаях рациональная номенклатура рассматривает спирты как производные метилового спирта, называемого **карбинолом**, в котором один или несколько атомов водорода при углеродном атоме замещены на различные радикалы.



этилкарбинол



диметилкарбинол

По систематической номенклатуре названия спиртов производятся от названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением окончания **ол** и указанием номера углеродного атома, при котором находится OH -группа. В конце названия спирта ставится цифра, обозначающая атом углерода, при котором стоит гидроксогруппа, нумерация атомов углерода в длинной цепи идёт с того конца, к которому ближе находится эта группа.

$n = 1$ CH_3-OH метиловый спирт (карбинол) - (p),
метанол (с)
муравьиный спирт, древесный спирт

$n = 2$ $\text{CH}_3-\boxed{\text{CH}_2-\text{OH}}$ метилкарбинол (p), этанол (с)
медицинский спирт, винный спирт

Из формулы пропана в зависимости от положения OH - группы в молекуле, можно вывести две формулы одноатомного спирта

n = 3 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ этилкарбинол (р), пропанол-1 (с)
(пропиловый спирт)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
 диметилкарбинол (р), пропанол-2 (с)
 (изопропиловый спирт)

Из формулы нормального бутана и изобутана можно вывести 4 формулы одноатомных спиртов

n = 4	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	пропилкарбинол (р) бутанол -1 (с) (первичный нормальный бутиловый спирт)
	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{OH} & & \end{array}$	метилэтилкарбинол (р) бутанол-2 (с) (вторичный нормальный бутиловый спирт)
	$\begin{array}{ccc} 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - \text{OH} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$	изопропилкарбинол (р) 2-метилпропанол-1 (с) (первичный изобутиловый спирт)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	триметилкарбинол (р) 2-метилпропанол-2 (с) (третичный изобутиловый спирт)

18.1.2. Физические свойства

В гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов нет газообразных веществ. Это связано с тем, что молекулы спиртов связаны друг с другом водородными связями. Этим объясняются более высокие по сравнению с соответствующими алканами температуры кипения и плавления спиртов. Низшие спирты (до C_{12}) – жидкости, температура кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи O—H

Жидкие спирты бесцветны, обладают характерным запахом. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается, твёрдые спирты практически нерастворимы в воде и лишены запаха. Метанол очень ядовит. Небольшие его количества вызывают слепоту и смерть. В пищевом

тракте он образует формальдегид и муравьиную кислоту. Этанол называется также винным спиртом. Принятый внутрь в небольших количествах он действует опьяняюще, в больших количествах вызывает состояние, близкое к наркозу. Обычный спирт - ректификат содержит 95,5% этилового спирта и около 4,5% воды. Температура кипения равна 78,3⁰С. По сравнению с соответствующими углеводородами, спирты имеют высокие температуры плавления и кипения, что объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования водородных связей.

Физические свойства некоторых первичных спиртов нормального строения показаны в табл. 44.

Таблица 44

Физические свойства некоторых первичных спиртов нормального строения

Название	Формула	t _{пл.} °С	t _{кип.} °С	Плотность, г/см ³
Метанол	CH ₃ OH	-97,8	64,7	0,792
Этанол	C ₂ H ₅ OH	-117,3	78,3	0,789
Пропанол-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-127,0	97,2	0,804
Пропанол-2	CH ₃ CH(OH) CH ₃	-88,5	82,3	0,804
2-метилпропанол-1	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH CH ₃	-108,0	108,4	0,801
Бутанол	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH	-89,5	117,8	0,810
Пентанол	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -OH	-78,5	137,8	0,814
2-метилбутанол-1	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH CH ₃		128,0	0,819
3-метилбутанол-1	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH CH ₃	-117,2	130,5	0,812
2-метилбутанол-2	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ OH CH ₃	-11,9	101,8	0,809
Гексанол	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -OH	-51,6	155,7	0,820
Гептанол	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -OH	-35,2	176,3	0,821
Октанол	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -OH	-14,0	194,5	0,826
Нонанол	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -OH	-5,0	213,5	0,828
Децинол	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -OH	+7,0	231,0	0,830

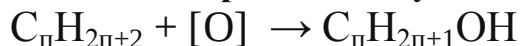
18.1.3. Способы получения

Все способы получения предельных одноатомных спиртов можно разделить на: общие и специфические.

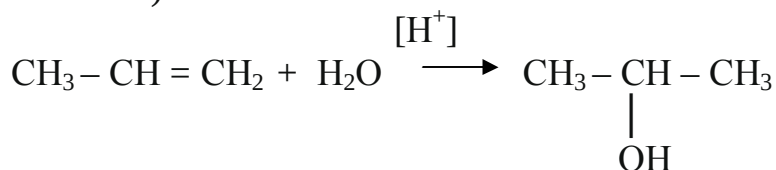
Общие способы. Этими способами можно получать спирты различного строения – первичные, вторичные, третичные.

В лаборатории.

1. Окисление предельных углеводородов



2. Гидратация алкенов, имеющих неразветвлённую цепь углеродных атомов, приводит к образованию вторичных спиртов (согласно правилу Марковникова):

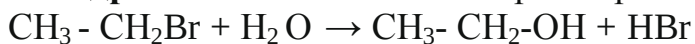


Гомологи этилена с разветвлённой цепью углеродных атомов образуют по этой реакции вторичные и третичные спирты:

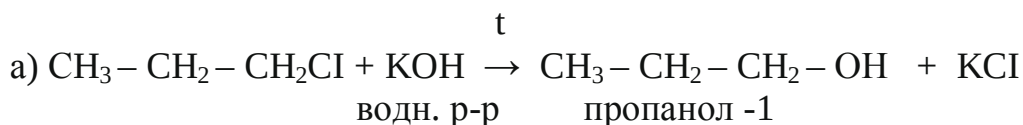
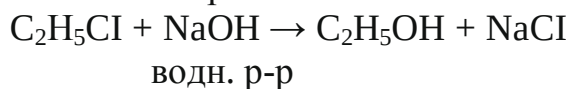


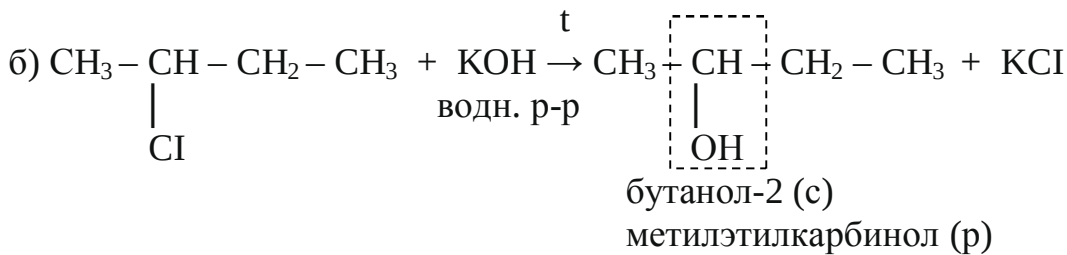
Реакция гидратации идёт при нагревании этиленовых углеводородов с водой в присутствии H_2SO_4 , $ZnCl_2$ или других катализаторов.

3. Гидролиз галогеналканов при нагревании:



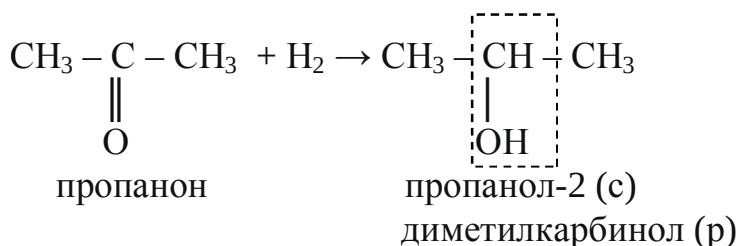
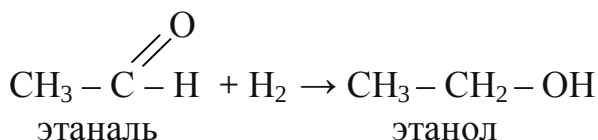
4. При действии водного раствора щёлочи на моногалогениды предельных углеводородов происходит замещение галоида на гидроксигруппу и образование спирта:





5. Восстановление карбонильных соединений.

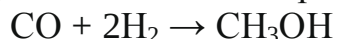
Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны - вторичные:



18.1.4. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для отдельных представителей предельных одноатомных спиртов существуют свои, специфические способы получения.

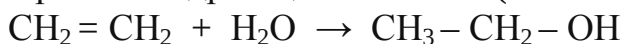
Получение метанола. В промышленности метанол получают из синтез-газа, получаемого каталитической конверсией метана. Эта реакция идёт в присутствии катализатора (ZnO, Cu) при $250^{\circ}\text{C} \div 300^{\circ}\text{C}$ и давлении $5 \div 10$ МПа:



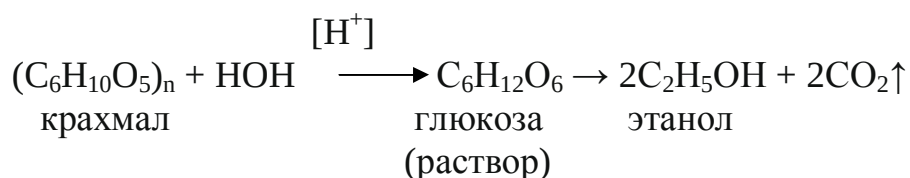
Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха

Получение этанола.

а) Прямой гидратацией этилена (катализатор - H_3PO_4 , 280°C , 8МПа)



б) При гидролизе крахмала (или целлюлозы) он превращается в глюкозу, в процессе брожения которой образуется спирт:



Источник крахмала - зерно, картофель.

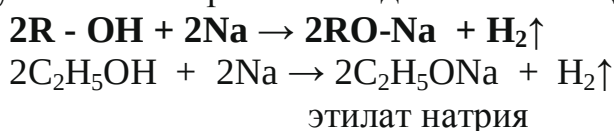
18.1.5. Химические свойства

Спирты представляют собой практически нейтральные растворы. Характерные реакции спиртов определяются наличием в их молекул гидроксигруппы, которая и обуславливает их значительную реакционную способность.

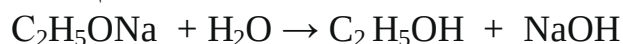
При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: С-ОН (с отщеплением гидроксогруппы) или -О-Н (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена ОН или Н, или отщепление (элиминирование), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксогруппой.

I. Реакции с разрывом связи RO - H

1. Действие щелочных и щелочноземельных металлов. Происходит замещение атома водорода гидроксогруппы спиртов на атом металла, образуются солеобразные соединения с общим названием - алкоголяты:



Алкоголяты представляют собой твёрдые вещества, растворимые в спирте. Они легко гидролизуются с водой с образованием соответствующего спирта и щёлочи:



Это означает, что спирты - более слабые кислоты, чем вода, т.к. алкильный радикал, проявляя +I-эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи О-Н.

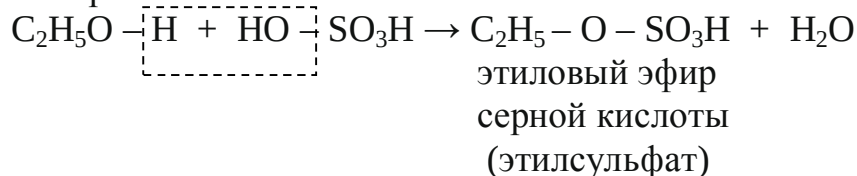
Со щелочами спирты не взаимодействуют.

Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:

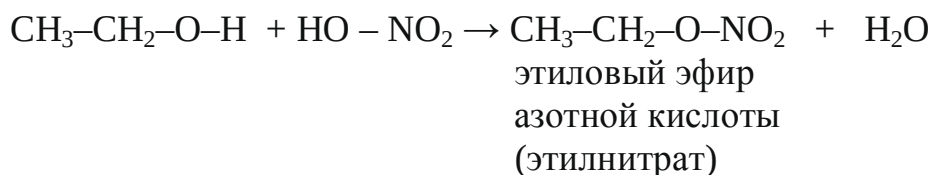
CH₃OH > первичный > вторичный > третичный.

2. Действие кислот. При действии на спирты минеральных или органических кислот выделяется вода, и образуются соединения, называемые сложными эфирами:

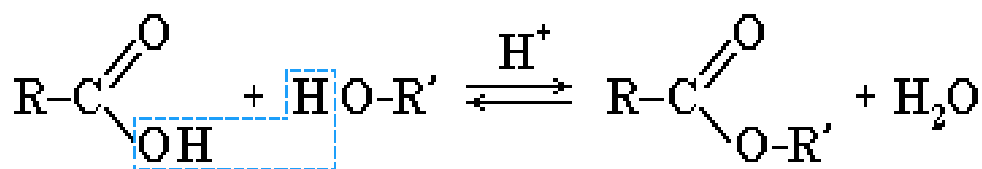
С серной кислотой:



С азотной кислотой:



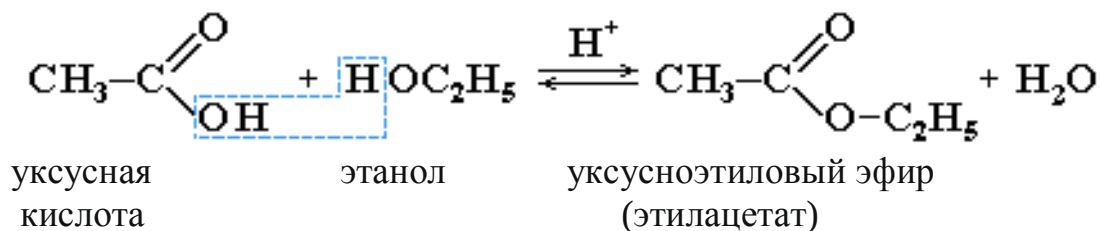
Эта реакция получила название реакции этерификации (от лат. ether - "эфир"):



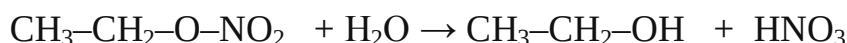
где R - радикал от кислоты,

R¹ - радикал от спирта: в сложных эфирах муравьиной кислоты (формиаты) радикалом является водород.

Например:

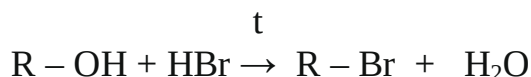


Реакция этерификации обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров или омыление).



II. Реакции с разрывом связи R – OH

1. С галогеноводородами в присутствии серной кислоты:

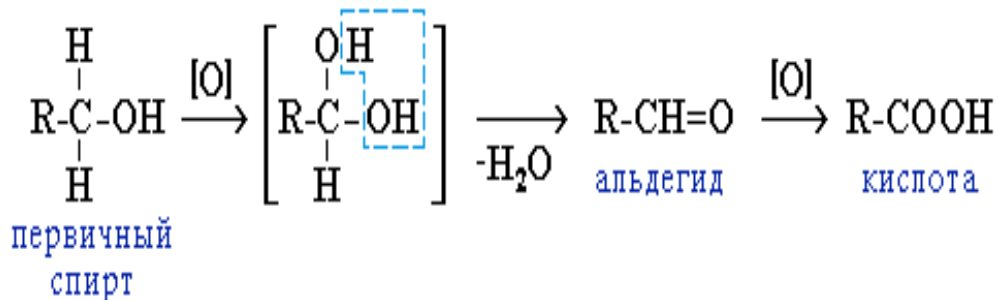


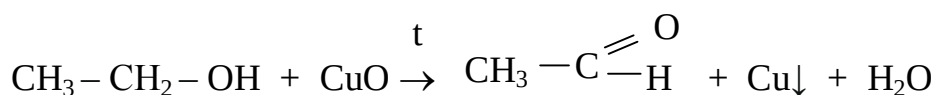
Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные - медленно.

2) **Каталитическая дегидратация** с образованием алкенов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация).

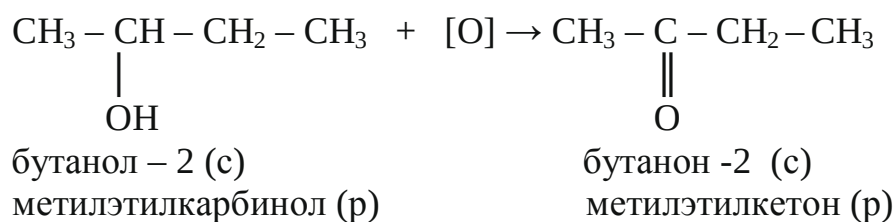
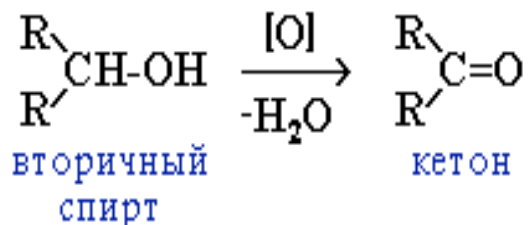
III. Окисление. Для окисления спиртов применяются весьма энергичные окислители (хромовая кислота, хромовая смесь, перманганат калия и т.п.). В зависимости от строения спирта в результате окисления образуются различные вещества.

1. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, затем дальнейшее окисление приводит к образованию карбоновых кислот.



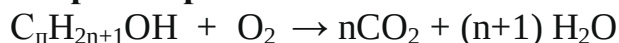


2. При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



3. Третичные спирты устойчивы к действию окислителей, могут окисляться только с разрывом С-С связей.

4. Спирты горят синеватым пламенем:

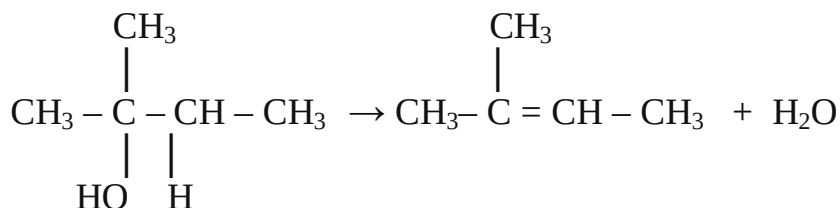
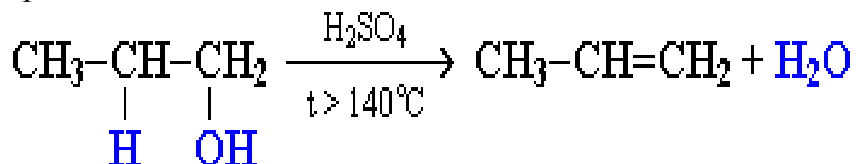


IV. Реакции с разрывом связи С- О

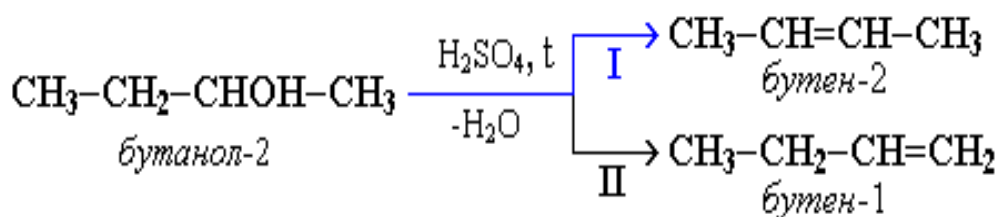
Дегидратация (отщепление воды)

При отнятии воды от спиртов в зависимости от условий происходит как **внутримолекулярная** или **межмолекулярная** реакция.

1. Внутримолекулярная дегидратация спиртов ведёт к образованию алкенов. Реакция протекает при нагревании выше 140⁰С в присутствии концентрированной кислоты:



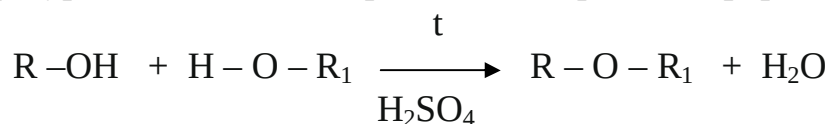
В тех случаях, когда возможны два направления реакции, например:



Дегидратация идёт преимущественно в направлении 1, т.е. **по правилу Зайцева** - при отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода, образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи.

Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные - медленно.

2. **Межмолекулярная дегидратация** спиртов происходит при температуре ниже 140°C с образованием простых эфиров:



R и R₁ - углеводородные радикалы, могут одинаковыми и разными.

18.1.6. Применение одноатомных спиртов

Простейшие одноатомные спирты метанол и этанол широко применяются в промышленности и в органическом синтезе. Метанол (метиловый спирт) иногда называют также «древесным спиртом», т.к. его получали сухой перегонкой древесины. Сильно ядовит, приём внутрь 10 мл может оказаться смертельным. Он является основой для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Кроме того, он служит хорошим растворителем лаков и красок.

Этанол (этиловый спирт) также называется винным спиртом. Он в больших количествах потребляется в процессе получения синтетических каучуков, диэтилового эфира, многих сложных эфиров, являющиеся душистыми веществами, широко используется в парфюмерии, в медицине, лакокрасочной, ликёроводочной промышленности. Этанол является одним из самых дешёвых растворителей. Принятый внутрь в небольших количествах этиловый спирт действует опьяняюще, в больших количествах вызывает состояние, близкое к наркозу.

Пропанол (пропиловый спирт) используют в органическом синтезе, пропанол-2 (изопропиловый спирт) широко используется в качестве растворителя и как исходное в органическом синтезе, бутанол-1 (н-бутиловый спирт) используется в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности и как исходное сырьё для получения сложных эфиров. Пентанол-1 (н-амиловый спирт), 3-метилбутанол-1 (изоамиловый спирт) используют для получения сложных эфиров.

18.2. Многоатомные спирты

К многоатомным спиртам относят производные ациклических углеводов, в молекулах которых содержатся две или более гидроксигруппы, связанные с углеводородными радикалами. В зависимости от числа гидроксигрупп в молекуле различают двухатомные, трёхатомные и многоатомные спирты.

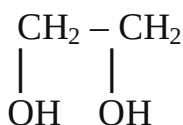
Следует помнить, что **соединения, содержащие у одного углеродного атома две или более гидроксигруппы, крайне неустойчивы и при обычных условиях не существуют.**

а) Двухатомные спирты (гликоли). Общая формула предельных гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$. Низшие гликоли – вязкие жидкости с высокими температурами кипения, что связано с увеличением числа водородных связей по сравнению с одноатомными спиртами.

Номенклатура и изомерия

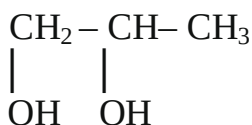
Названия двухатомных спиртов по рациональной номенклатуре производят от названий соответствующих олефинов, из которых путём присоединения молекулы галоида и последующим гидролизом дигалоидных соединений было получено большинство двухатомных спиртов. К названию олефина прибавляют слово **гликоль**:

По женеvской (систематической) номенклатуре - к названию соответствующего предельного углеводорода прибавляется окончание **диол** с указанием номера углеродного атома, где находятся гидроксигруппы:



этиленгликоль (р)

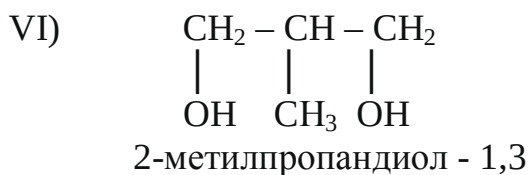
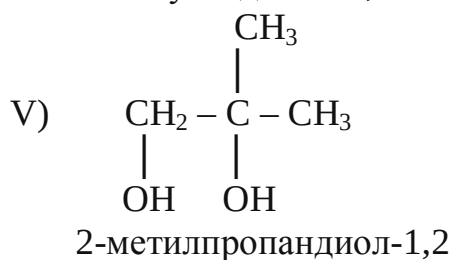
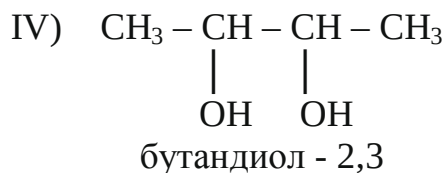
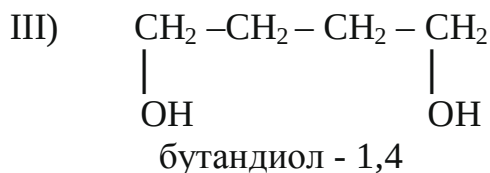
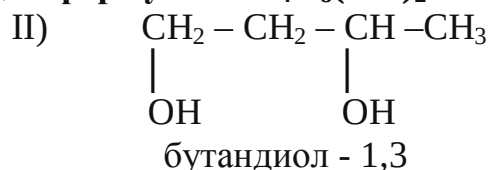
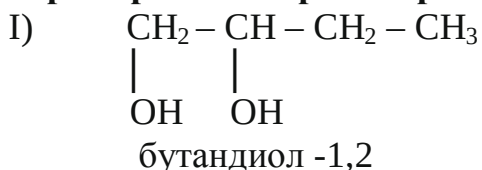
этандиол-1,2 (с)



пропиленгликоль (р)

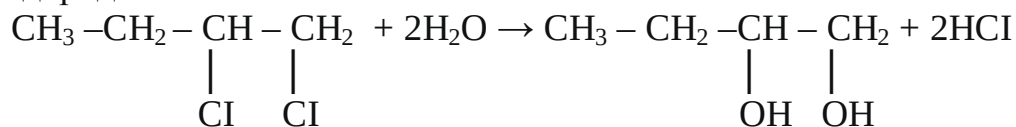
пропандиол-1,2 (с)

Пример: изомеры спирта общей формулой $C_4H_8(OH)_2$

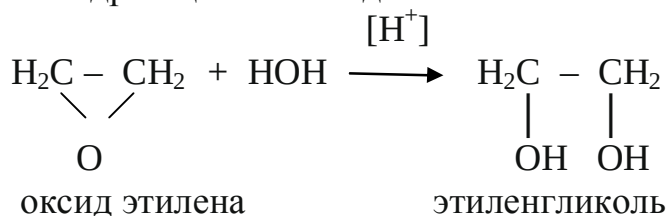


18.2.1. Получение двухатомных спиртов

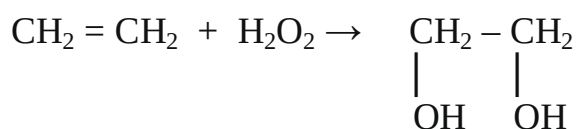
1. Гидролиз дигалогенопроизводных соответствующих предельных углеводов:



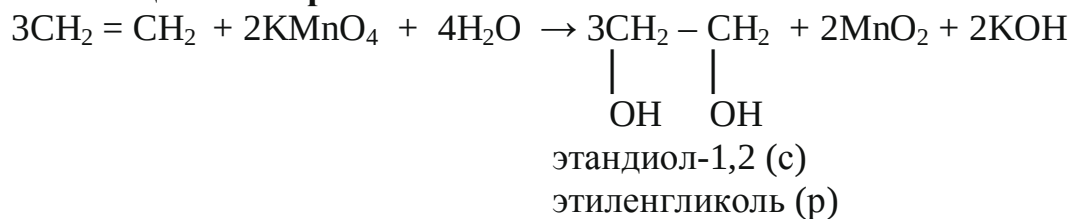
2. Гидратация эпоксидов:



3. Окисление олефинов KMnO_4 или H_2O_2



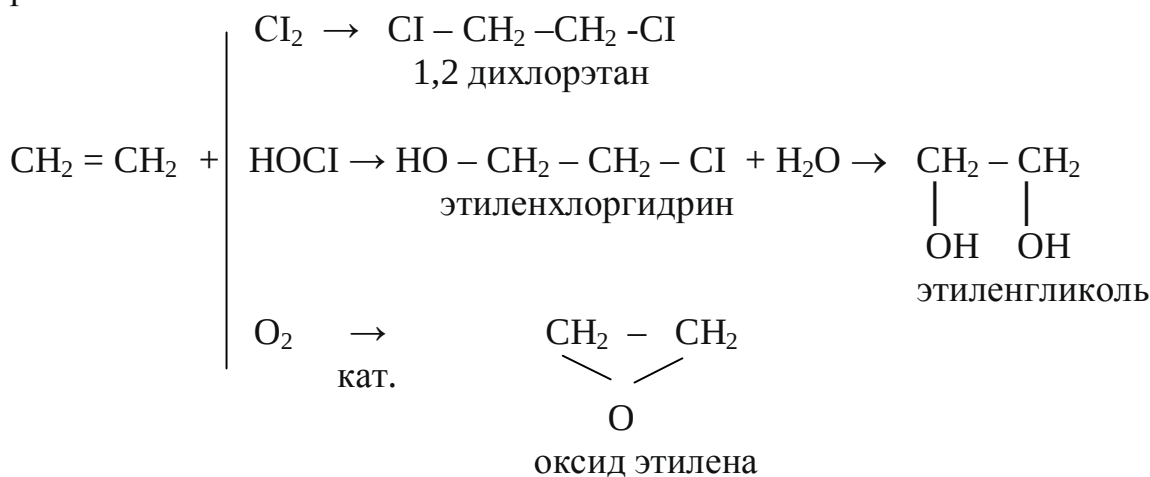
4. Реакция Вагнера



18.2.2. Отдельные представители

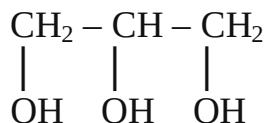
Наибольшее значение имеет этиленгликоль - бесцветная вязкая жидкость, сладковатая на вкус, температура кипения 197°C . Смешивается с водой и со спиртом во всех соотношениях, образуя низкотемпературные смеси.

Этиленгликоль, как и его высшие гомологи вступает во все реакции, характерные для одноатомных спиртов. Его синтезируют из этилена различными способами:



б) Трёхатомные спирты (глицерины).

Наиболее важным представителем трёхатомных спиртов – триолов является пропантриол -1,2,3, известный под названием – **глицерин**.

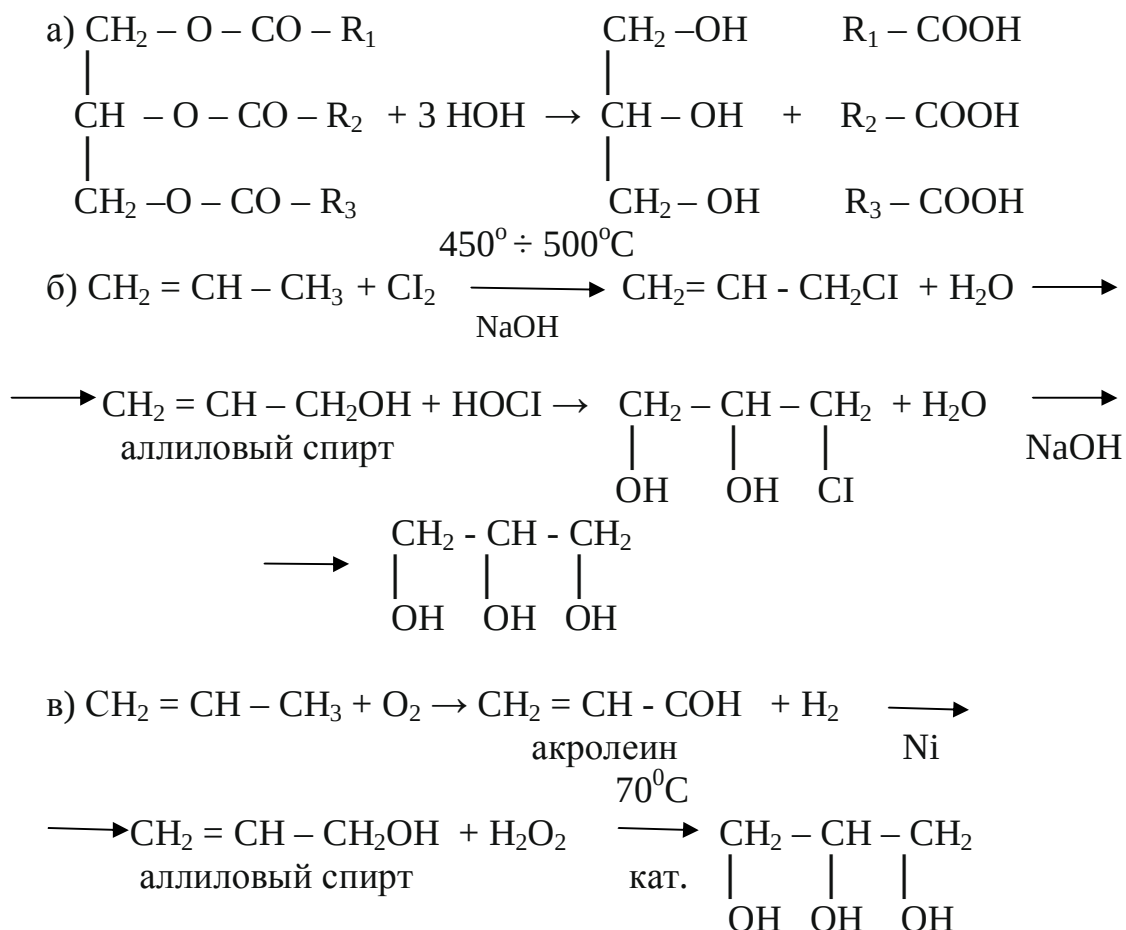


Был открыт в 1783 г. Шееле, который нашёл, что при обработке оливкового масла оксидом свинца (II) получается своеобразное сладкое вещество.

Изомерия и номенклатура. Получение

По систематической номенклатуре названия трёхатомных спиртов производятся от названий соответствующих предельных углеводородов с прибавлением окончания **триол** и цифр, указывающих положение OH - групп.

Глицерин получают гидролизом жиров или синтезом из пропилена:

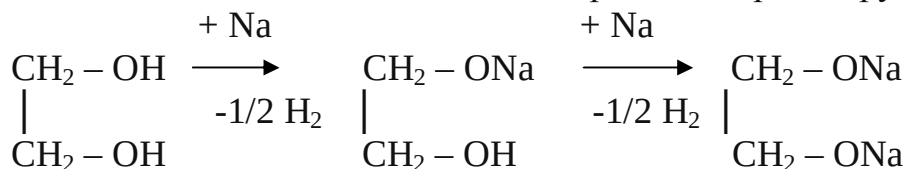


18.2.4. Физические и химические свойства

Глицерин – бесцветная, вязкая, очень гигроскопичная жидкость сладковатого вкуса. Тяжелее воды (плотность 1,26 г/см³). Не растворяется в эфире и хлороформе, растворяется в спирте, температура кипения 290⁰С. С водой, как и этиленгликоль, смешивается во всех соотношениях. Трудно кристаллизуется, температура плавления 17⁰С.

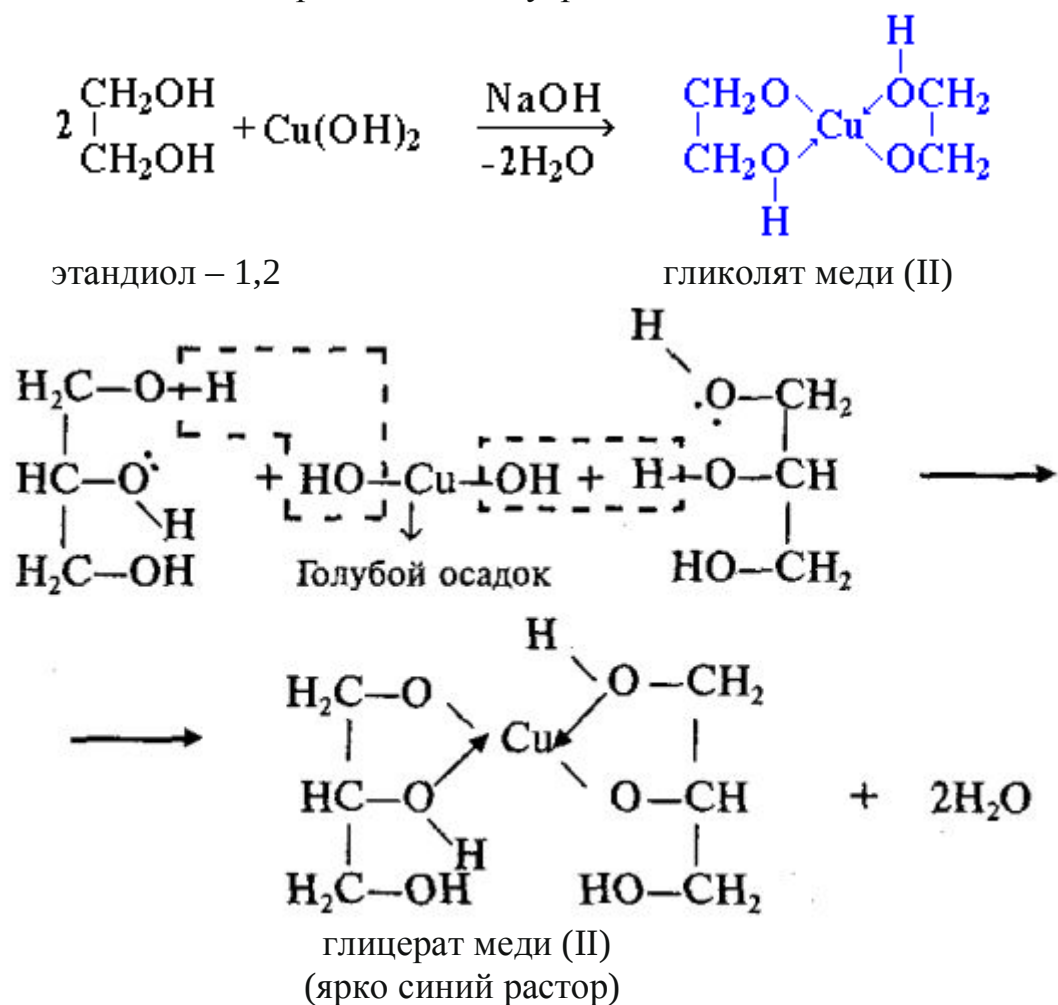
Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксогруппам, в зависимости от условий проведения реакций.

1. Реагируют с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксогруппах:



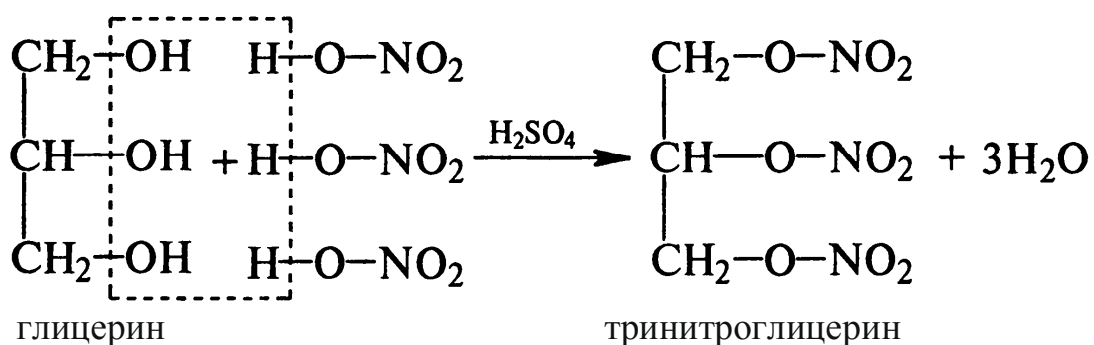
2. Реагируют с галогеноводородами подобно одноатомным спиртам.

3. Увеличение числа гидроксогрупп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными. Так, они способны растворять свежеосаждённый гидроксид меди (II) в присутствии щёлочи с образованием внутрикислотных соединений:



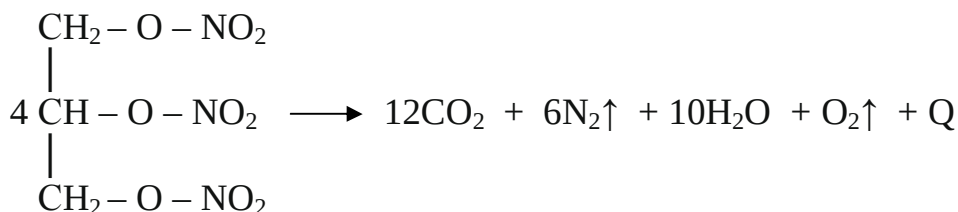
Одноатомные спирты с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не реагируют.

Для многоатомных спиртов характерно образование сложных эфиров. В частности, при реакции глицерина с азотной кислотой в присутствии серной кислоты образуется **тринитроглицерин** - сложный эфир азотной кислоты и глицерина:

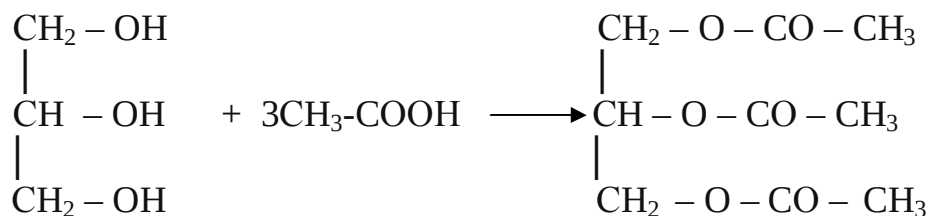


Тринитроглицерин - тяжёлая маслянистая жидкость, одно из сильнейших взрывчатых веществ (основа динамита). Им пропитывают древесную муку и тем самым переводят в динамит. Динамиты более устойчивы и более безопасны в обращении. Автор - Нобель Альфред Бернхард (1833 - 1896 гг.), шведский инженер- химик.

При взрыве тринитроглицерина выделяется большое количество газов и тепла:



1. Реакция ацетилирования глицерина:



18.2.5. Применение

Этиленгликоль:

- Широко применяют для приготовления антифризов - веществ, добавляющих к воде для понижения температуры её замерзания (незамерзающая жидкость в радиаторах автомобилей в зимних условиях).
- Для синтеза высокомолекулярных соединений (лавсан- синтетическое волокно).
- При изготовлении печатных красок (текстильных, типографских, т.к. весьма гигроскопичный).

Глицерин:

- В производстве взрывчатых веществ, например, нитроглицерина.
- В парфюмерии и в медицине - для изготовления мазей, смягчающих кожу, 1% спиртовой раствор нитроглицерина применяется в качестве одного из

средств, расширяющих кровеносные сосуды (сердечного лекарственного препарата).

- В химической промышленности - для подслащивания различных напитков, ликёров.

- В кожевенном производстве - для предотвращения кож от высыхания.

- В текстильной промышленности - для придания тканям эластичности.

18.3. Фенолы и ароматические спирты

Фенолами называют производные ароматических углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксигрупп -ОН, непосредственно соединённых с атомами углерода бензольного кольца.

В зависимости от числа ОН - групп различают: одноатомные фенолы и многоатомные. Названия фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название "фенол". Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей функцией), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера.

Простейший представитель этого класса — собственно фенол, C_6H_5OH .

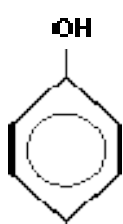
Строение. Неподелённая электронная пара кислорода вытягивается в π -электронную систему бензольного кольца (+М эффект). Это приводит к:

а) увеличению электронной плотности в орто- и пара- положениях бензольного кольца;

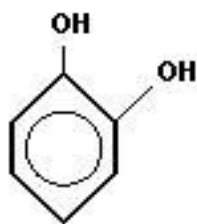
б) ослаблению связи О-Н

18.3.1. Изомерия и номенклатура

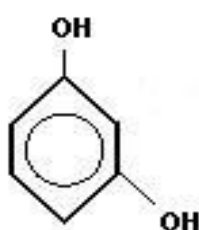
Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце. Большинство фенолов и их производные имеют эмпирические названия:



фенол



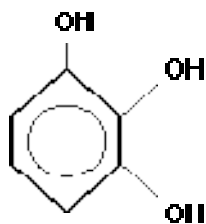
пирокатехин
1,2-диоксибензол
(*o*-диоксибензол)



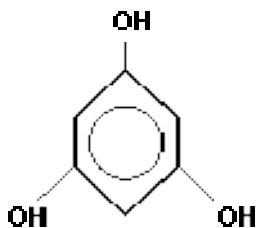
резорцин
1,3-диоксибензол
(*m*-диоксибензол)



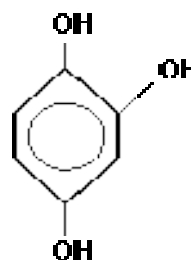
гидрохинон
1,4-диоксибензол
(*p*-диоксибензол)



пирогаллол
(1,2,3-триоксибензол)

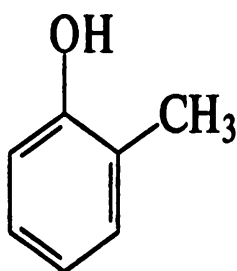


флюороглуцин
(1,3,5-триоксибензол)

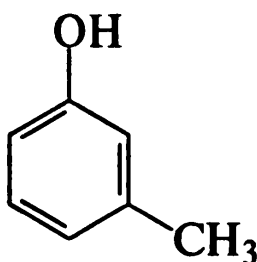


гидроксигидрохинон
(1,2,4-триоксибензол)

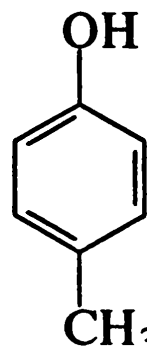
Крезол – метильный гомолог фенола. Различают три изомера крезола:



о-крезол
(2-метилфенол)



м-крезол
(3-метилфенол)



п-крезол
(4-метилфенол)

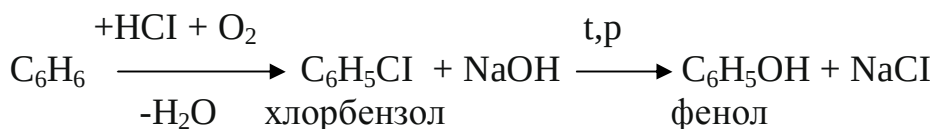
18.3.2. Способы получения

I. Одноатомные фенолы.

В технике выделяют из каменноугольной смолы.

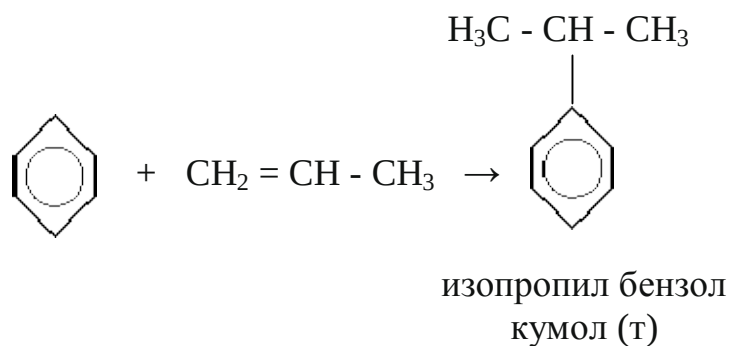
Химическим путём:

а) Из бензола по способу Рашига:



Этот способ дорогой.

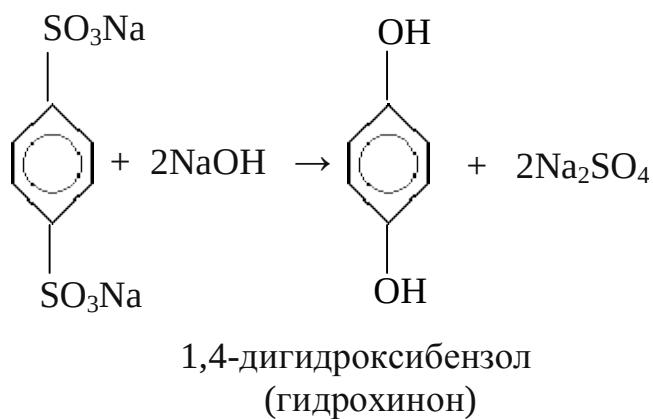
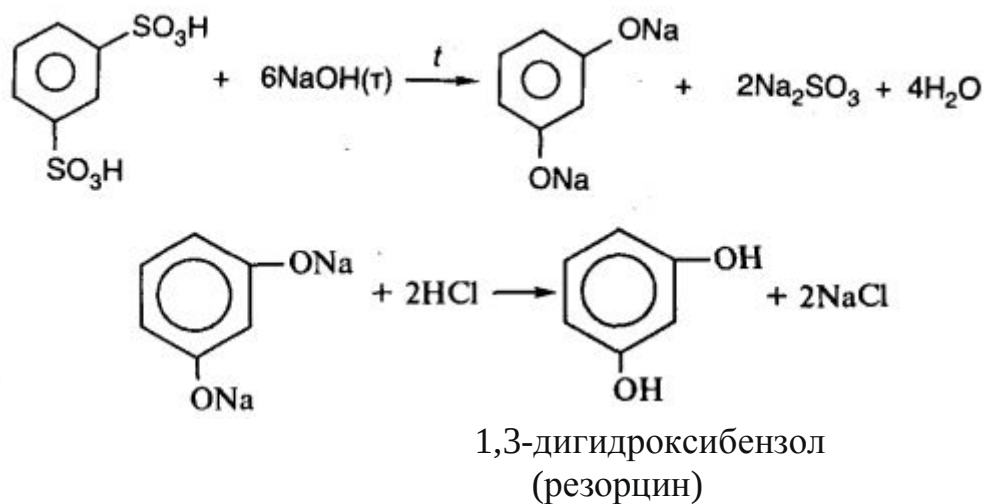
б) Более дешёвый. В конце 40 г. учёные Удрис Р.Ю., Сергеев П.Г. использовали экономически выгодные исходные продукты - бензол и пропен, получали изопропил бензол (кумол). Затем каталитическим окислением изопропила бензола в гидропероксид кумола с последующим разложением его серной кислотой получали фенол и ацетон:



II.

Двухатомные фенолы

а) Щелочное плавление дисульфокислот или фенолсульфокислот



б) Действием щелочей при высокой температуре на хлорфенолы, катализатор - соли меди

в) Диоксибензолы с *о*- и *п*-положениями окси- групп получают восстановлением соответствующих хинонов.

18.3.3. Физические и химические свойства

Фенолы - обычно кристаллические вещества с характерным запахом, трудно растворимые в воде. Летучи с парами воды. Являются антисептиками, ядовиты. Водный раствор фенола называют карболовой кислотой. При попадании на кожу он вызывает ожоги, поэтому с фенолом необходимо обращаться осторожно. Двухатомные фенолы легко растворимы в воде. Физические свойства некоторых фенолов показаны в табл. 45

Таблица 45

Физические свойства некоторых фенолов

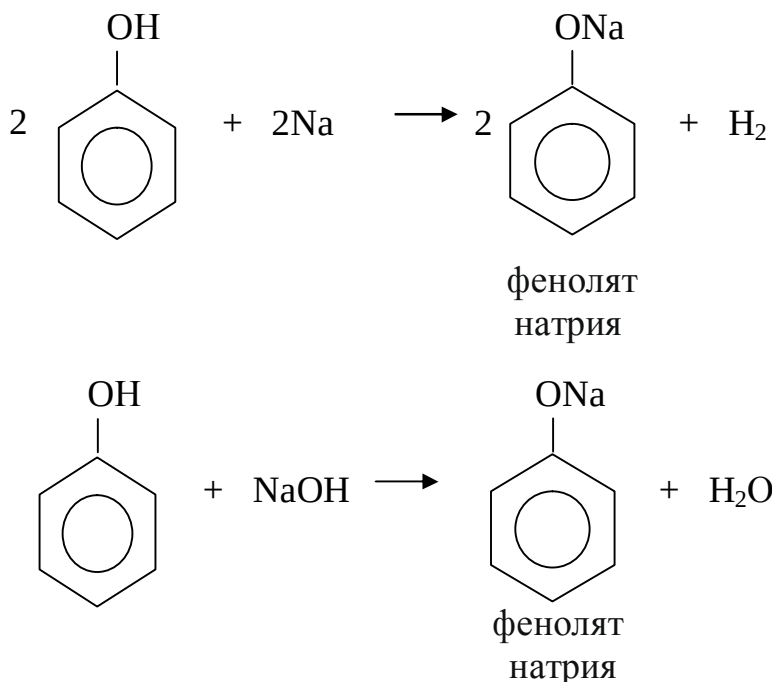
Название	Формула	$t_{пл}^{\circ}C$	$t_{кип}^{\circ}C$	Плотность, г/см ³
Фенол	C_6H_5OH	40,8	181,8	1,058
Пирокатехин	<i>о</i> - $C_6H_4(OH)_2$	105	245	
Резорцин	<i>м</i> - $C_6H_4(OH)_2$	118	281	
Гидрохинон	<i>п</i> - $C_6H_4(OH)_2$	170	285	1,358

Одноатомные фенолы:

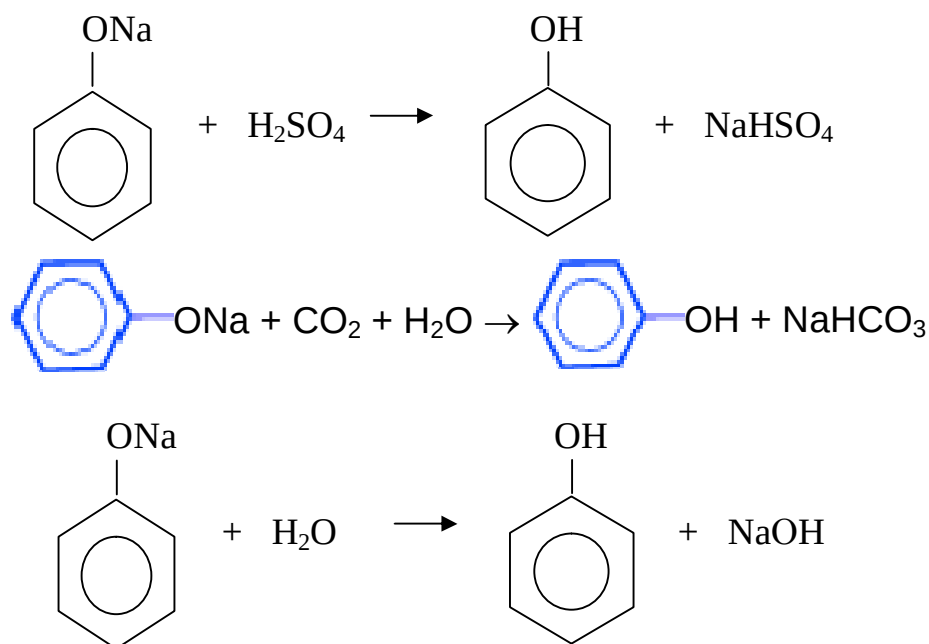
1. Реакции с группой - OH

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, т.к. за счёт участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается.

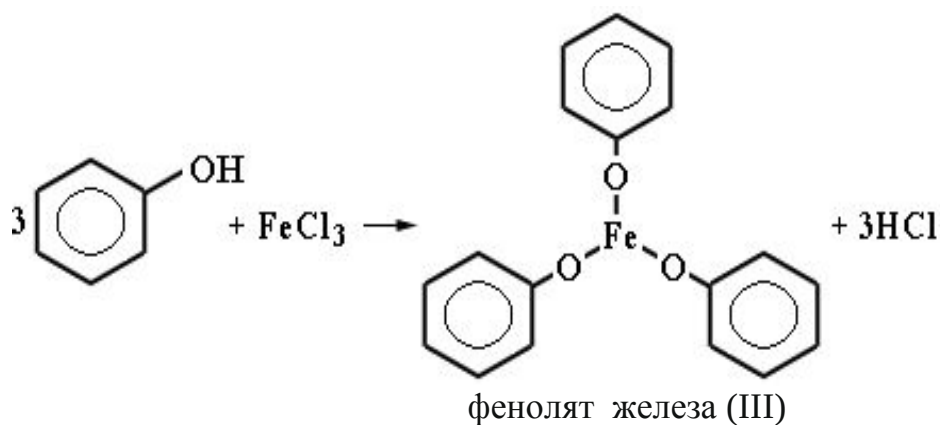
Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей.



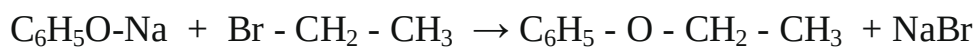
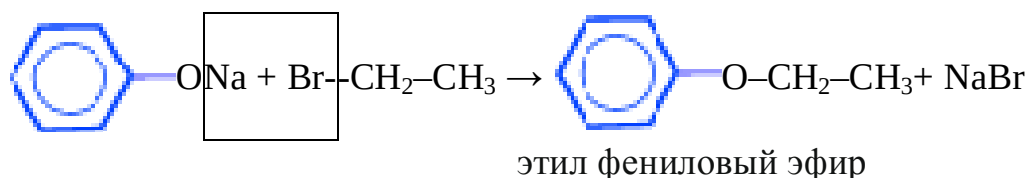
Фенолы – очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами:



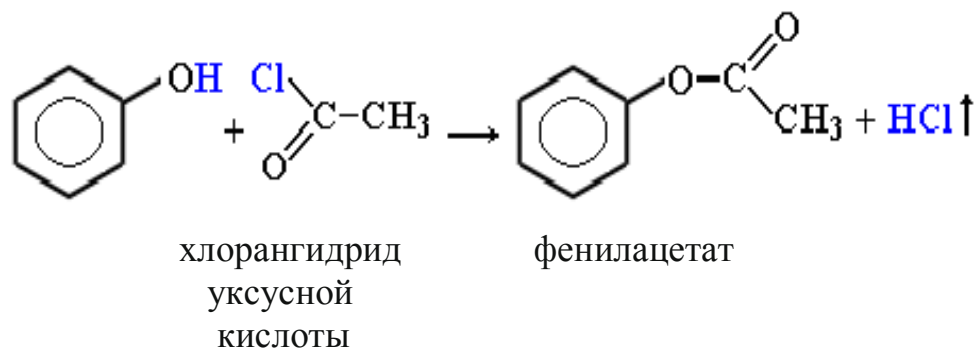
Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора хлорида железа (III) FeCl_3 на фенолы служит **качественной реакцией на фенолы**:



Фенолы образуют простые эфиры (*синтез Вильямсона*):



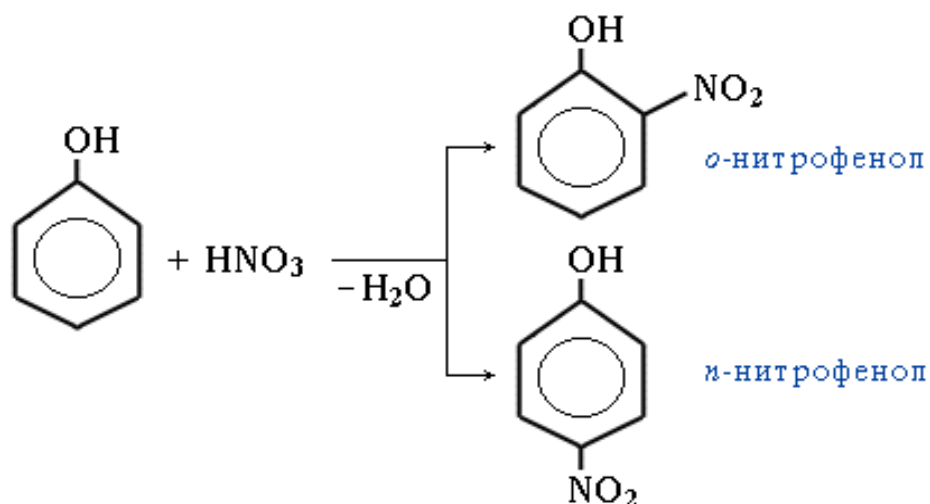
Фенолы не образуют сложных эфиров в реакциях с кислотами. Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды).



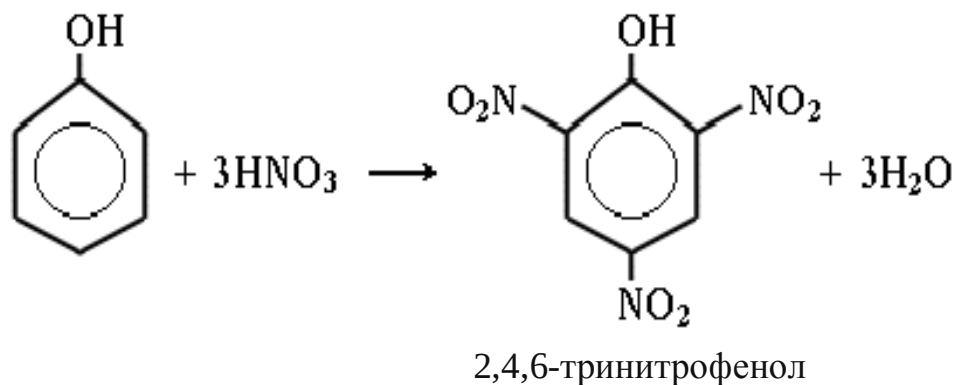
Реакции бензольного кольца.

Гидроксигруппа у фенолов является очень сильным орто- и пара-ориентом. Реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце протекают в более мягких условиях, чем у бензола.

1. Нитрование. Под действием 20%-ной азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов

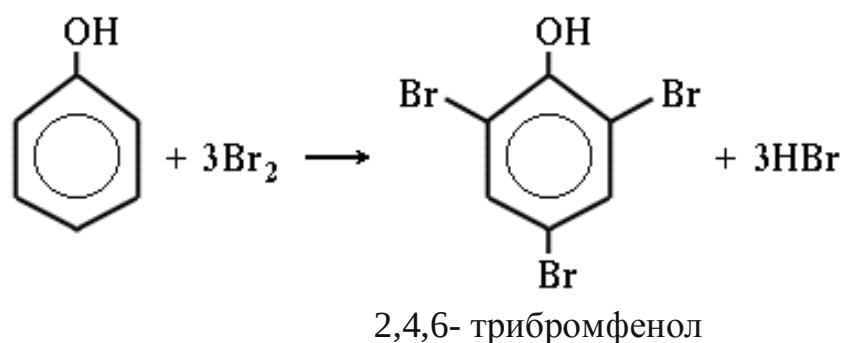


При использовании концентрированной азотной кислоты HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (**пикриновая кислота**)

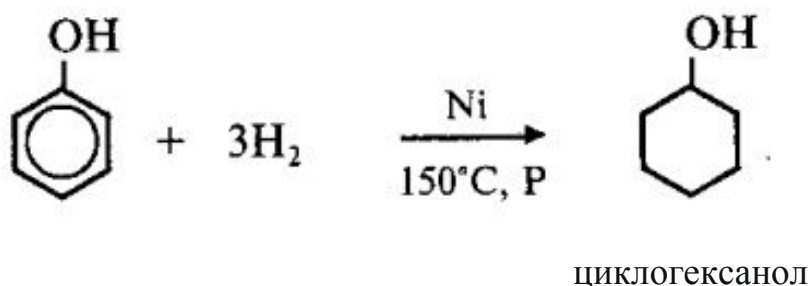


Нитрогруппы, введенные в молекулу фенола, сильно усиливают её кислотные свойства, пикриновая кислота представляет собой уже сильную кислоту.

2. Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (**качественная реакция для обнаружения фенола**)



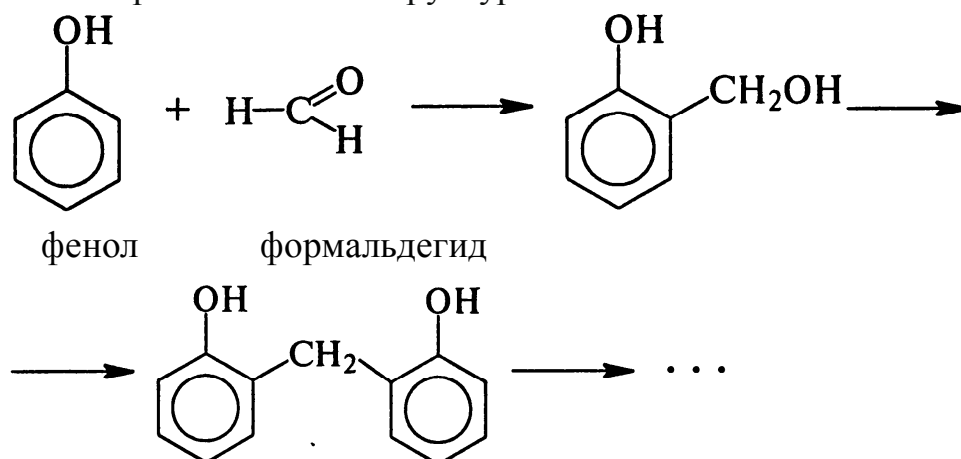
3. Гидрирование

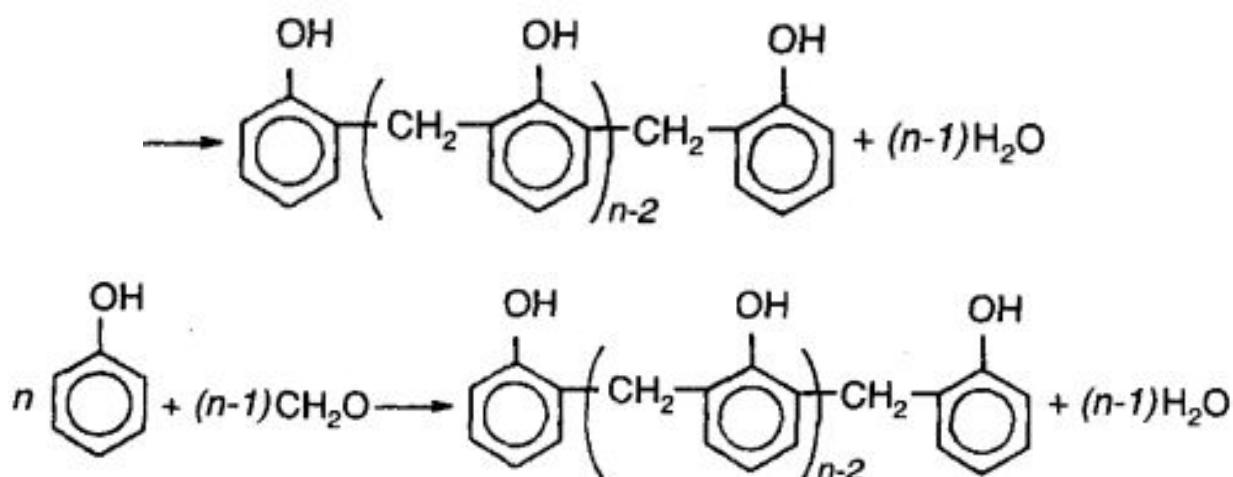


4. Сульфирование. (сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$ идёт в орто- и пара-положение, реакция протекает при $t = 25^0 \div 100^0\text{C}$).

5. Реакции поликонденсации

При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция поликонденсации, и образуется **фенолформальдегидная смола** — высокомолекулярное соединение с разветвленной структурой типа:

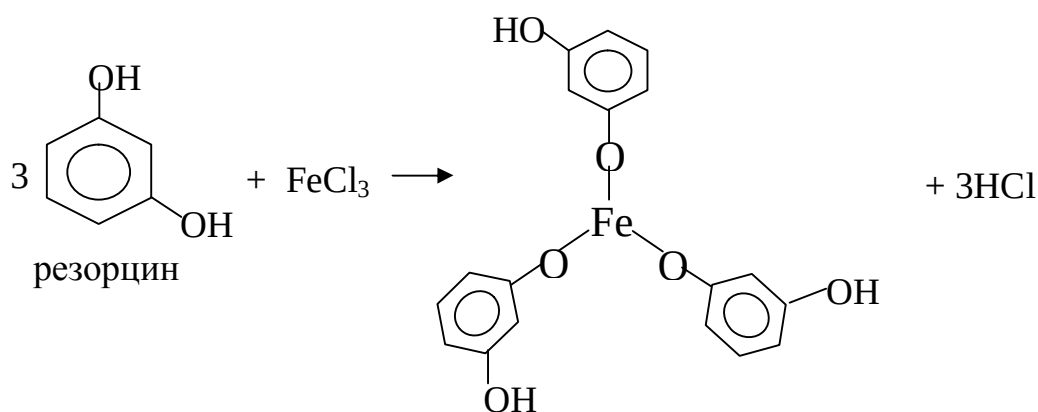




18.3.4. Отдельные представители

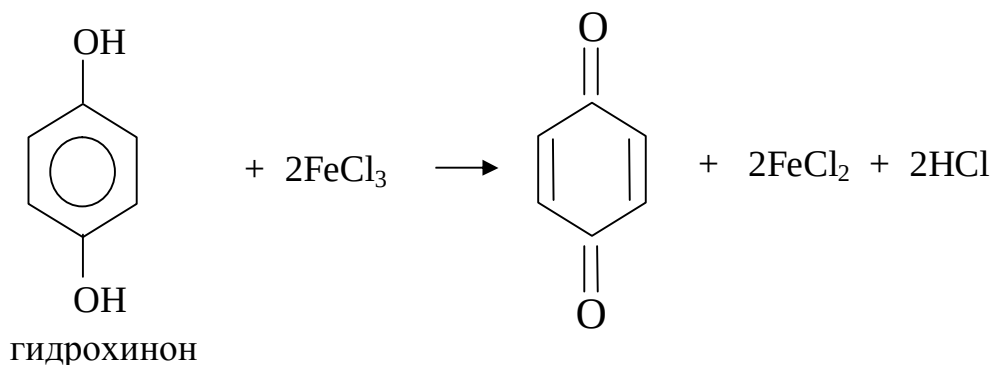
Фенол - бесцветное кристаллическое вещество, с температурой плавления 42°C , обладающее характерным запахом. При стоянии фенол вследствие окисления постепенно краснеет. Температура кипения 181°C . При обычной температуре фенол растворим мало, но при нагревании растворимость фенола возрастает и выше 70°C фенол растворим неограниченно. Фенол обладает антисептическими свойствами, т.к. способен убивать микроорганизмы. Благодаря такому свойству его долгое время применяли в медицине под названием карболовой кислоты для обеззараживания при операциях и для дезинфекции помещений. Содержится в моче человека и животных, т.к. белковые аминокислоты, содержащие бензольное кольцо, при расщеплении в организме дают фенол. Применяется при производстве фенолформальдегидных смол.

Резорцин (м-диоксибензол) — кристаллическое вещество, легко растворимый в воде. Резорци, как и все двухатомные фенолы, окисляется гораздо легче, чем сам фенол. Резорцин мало ядовит, используется в качестве промежуточного продукта для синтеза красителей и полимерных материалов, в медицине как дезинфицирующее средство.



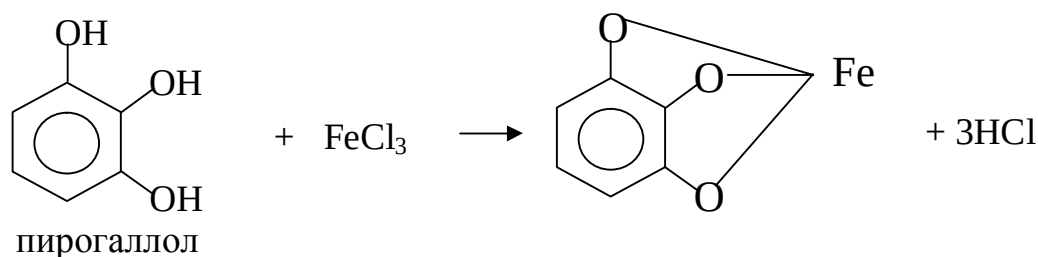
Гидрохинон (*n*-диоксибензол) – кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Чрезвычайно легко окисляется, превращаясь в хинон.

Способность гидрохинона легко окисляться послужила основанием для применения его в качестве фотографического проявителя, т.е. вещества, восстанавливающего галоидные соли серебра до металлического серебра и превращающего таким образом скрытое фотографическое изображение в видимое.



Пирокатехин – проявитель.

Пирогаллол – трёхатомный фенол, более сильный восстановитель – используется для количественного определения кислорода в воздухе и других газах.



Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какие вещества называют спиртами? Приведите пример различной классификации спиртов.
2. Какие продукты получаются при окислении метилового и этилового спиртов?
3. Что получается при дегидрировании спиртов?
4. С помощью какой качественной реакции можно отличить одноатомный спирт от многоатомного?
5. Что такое нитроглицерин, к какому классу соединений он относится?
6. Где применяется этандиол-1,2 и пропантриол-1,2,3?
7. Каков состав и структурная формула фенола? Укажите основные способы его получения.
8. В чём отличие фенола от одноатомных спиртов. Напишите качественную реакцию на фенолы.

9. Напишите реакцию получения фенол - формальдегидной смолы
10. Каковы химические свойства одноатомных а) предельных одноатомных спиртов; б) многоатомных спиртов; в) фенолов?
11. Какой газ, в каком количестве и сколько в граммах выделится при взаимодействии металлического натрия в количестве 2,3 г с этанолом в количестве 4,6 г?
12. Сколько граммов фенола было израсходовано, если при действии бромной воды получилось трибромфенола массой 4,97 г?
13. Напишите структурные формулы всех изомеров гексанола и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
14. Напишите структурные формулы следующих спиртов:
 - а) 2-метил пропанол-2
 - б) 2,3-диметилпентанол-3
 - в) 2,4,4-триметил пентанол-2
 - г) 2,3-диметилбутанол-2
 - д) 2,4-диметилфенол
 Назовите все по рациональной номенклатуре.
15. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
 - б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - в) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
 - г) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$
 - д) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2$

ТЕСТЫ К 18 ГЛАВЕ:

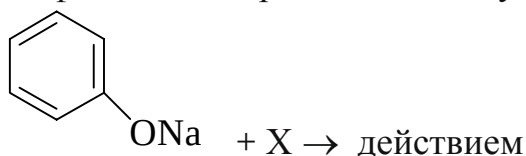
1. Соединение $\text{CH}_3\text{-CHON-CH}_2\text{-CH}_3$ относится к классу:
 - А) алканов
 - В) алкенов
 - С) алканолов
 - Д) фенолов
2. Сколько первичных, вторичных и третичных спиртов приведено ниже?



- А) первичных - 3, вторичных - 1, третичных - 1
 - В) первичных - 2, вторичных - 2, третичных - 2
 - С) первичных - 4, вторичных - 1, третичных - 1
 - Д) первичных - 3, вторичных - 2, третичных - 1
3. Какое вещество образуется при нагревании этилового спирта до температуры ниже 140°C в присутствии концентрированной серной кислоты?

- А) уксусный альдегид
В) диметиловый эфир
С) этилен
D) ацетон
4. Водород выделяется в реакции ...
А) этанол + уксусная кислота
В) этанол + металлический натрий
С) этанол + водный раствор гидроксида натрия
D) этанол + уксусный альдегид
5. Сколько структурных изомеров имеет спирт состава C_4H_9OH ?
А) 4 В) 3 С) 1 D) 5
6. При восстановлении какого вещества образуется изопропиловый спирт?
А) $CH_3-CO-CH_3$
В) $CH_3-O-CH_2-CH_3$
С) $CH_2=CH-CH_2OH$
D) CH_3-CH_2COOH
7. Какой спирт используется для получения антифриза и лавсана?
А) пропандиол -1,2
В) этандиол -1,2
С) этанол
D) пропандиол -1,3
8. С помощью какого реактива можно отличить многоатомный спирт от одноатомного?
А) $NaOH$
В) HCl
С) $KMnO_4$
D) $Cu(OH)_2$
9. Степень окисления и валентность атома углерода в метаноле CH_3OH равны соответственно:
А) +4 и IV
В) +2 и II
С) -2 и IV
D) -4 и IV
10. Определите молярную массу одноатомного спирта, если при взаимодействии 30 г спирта с натрием выделяется 5,6 л водорода
А) 32
В) 46
С) 60
D) 88
11. Какое количество вещества составляет 92 г этанола C_2H_5OH ?
А) 1 моль
В) 2 моль
С) 2,5 моль
D) 1,5 моль

12. При действии воды на какой углеводород можно получить 2-метил бутанол-2?
A) 2-метилбутан
B) 2-метилбутен -2
C) 2-метилбутин- 2
D) 2-метилбутин -1
13. Добавление какого раствора к фенолам будет качественной реакцией?
A) BaCl_2
B) FeCl_3
C) AgNO_3
D) NaOH
14. Какой продукт образуется при нитровании фенола?
A) 2-нитрофенол
B) 4-нитрофенол
C) 3,5-нитрофенол
D) 2,4,6-тринитрофенол
15. Из фенолята натрия можно получить фенол

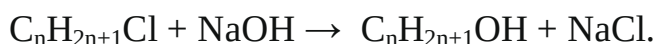
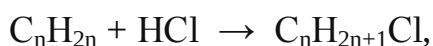


- A) H_2O (т)
B) CH_3Cl (т)
C) H_2SO_4 (р-р)
D) O_2
16. Определите массовую долю кислорода (в %) в метиловом спирте, состав которого выражен формулой CH_3OH .
A) 50
B) 25
C) 15
D) 10
17. При действии избытка соляной кислоты на фенолят натрия массой 348 кг можно получить фенол массой:
A) 236 кг
B) 282 кг
C) 306 кг
D) 326 кг
18. Глицерин образуется при гидролизе:
A) белков
B) жиров
C) углеводов
D) аминокислот

Примеры решения задач.

Задача 84. Этиленовый углеводород присоединяет 6,72 л (н.у.) хлороводорода. При гидролизе продукта реакции водным раствором гидроксида натрия при нагревании образуется 22,2 г предельного одноатомного спирта, содержащего три метильные группы. Определите строение исходного углеводорода и полученного спирта.

Решение. Запишем уравнения реакций:



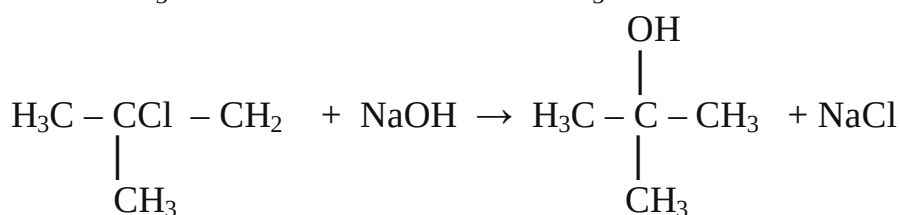
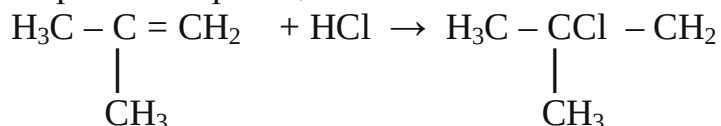
$\nu(HCl) = 6,72/22,4 = 0,3$ моль. Согласно уравнениям реакций,

$\nu(C_nH_{2n+1}OH) = \nu(C_nH_{2n+1}Cl) = \nu(HCl) = 0,3$ моль.

Молярная масса спирта равна: $M(C_nH_{2n+1}OH) = 22,2/0,3 = 74$ г/моль, откуда $n = 4$. Следовательно, молекулярная формула спирта — C_4H_9OH .

Из четырех спиртов состава C_4H_9OH только третичный спирт (2-метилпропанол-2, или третичный бутиловый спирт) содержит три метильные группы. В состав молекулы этого спирта входит разветвленный углеродный скелет, следовательно, исходный алкен состава C_4H_8 тоже имел разветвленный скелет. Это 2-метилпропен.

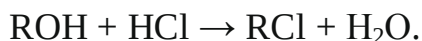
Уравнения реакций:



Ответ: 2-метилпропен; трет-бутанол.

Задача 85 Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

Решение. Характер реакций с Na, с $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и с HCl свидетельствует о том, что неизвестное вещество — третичный спирт, при реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид:

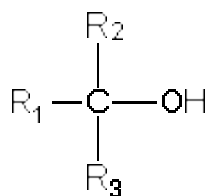


Один моль RCl содержит один моль Cl массой 35,5 г, что составляет 33,3% от общей массы, следовательно, молярная масса алкилхлорида равна:

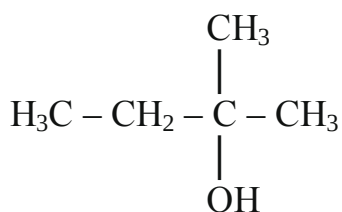
$M(\text{RCl}) = 35,5/0,333 = 106,5$ г/моль, а молярная масса углеводородного радикала равна: $M(\text{R}) = 106,5 - 35,5 = 71$ г/моль.

Единственный радикал с такой молярной массой — C_5H_{11} .

Третичные спирты имеют общую формулу:



Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома углерода на три радикала можно единственным способом: два радикала CH_3 и один радикал C_2H_5 . Искомый спирт 2-метилбутанол-2:

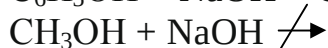
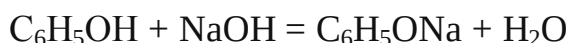


Ответ: 2-метилбутанол-2.

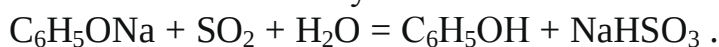
Задача 86. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

Решение. Правильный ряд выглядит так: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{H}_2\text{SO}_3$.

Фенол сильнее метанола, поскольку фенол реагирует с растворами щелочей, а метанол — нет:



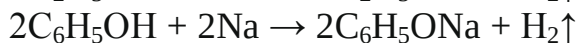
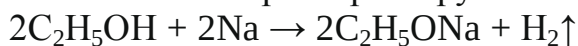
Далее воспользуемся правилом, согласно которому более сильная кислота вытесняет более слабую из ее солей.



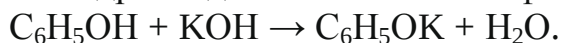
Фенол вытесняется сернистой кислотой из фенолята натрия, следовательно, сернистая кислота сильнее фенола.

Задача 87. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н.у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С натрием реагируют и этанол, и фенол:



а с гидроксидом калия - только фенол:



$$n(\text{KOH}) = 25 \cdot 1,4 \cdot 0,4 / 56 = 0,25 \text{ моль} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$$

Из 0,25 моль фенола в реакции с натрием выделилось

$$0,25/2 = 0,125 \text{ моль } \text{H}_2, \text{ а всего выделилось } 6,72/22,4 = 0,3 \text{ моль } \text{H}_2$$

Оставшиеся $0,3 - 0,125 = 0,175$ моль водорода H_2 выделились из этанола, которого израсходовано $0,175 \cdot 2 = 0,35$ моль.

Массы веществ в исходной смеси:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,25 \cdot 94 = 23,5 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,35 \cdot 46 = 16,1 \text{ г}$$

Массовые доли:

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 23,5 / (23,5 + 16,1) = 0,593, \text{ или } 59,3\%$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16,1 / (23,5 + 16,1) = 0,407, \text{ или } 40,7\%$$

Ответ: 59,3% фенола, 40,7% этанола.

Глава 19

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

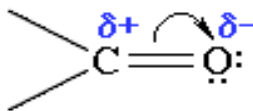
19.1. Альдегиды и кетоны. Гомологический ряд

Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным органическим соединениям. Карбонильными соединениями называют органические вещества, в молекулах которых содержится карбонильная группа $>C=O$.

- Свойства альдегидов и кетонов определяются **строением карбонильной группы $>C=O$** .

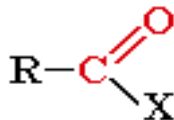
Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует 3 σ -связи (одна из них - связь $C-O$), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи $C-O$, две другие содержат неподеленные электронные пары. π -связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.

Связь $C=O$ сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи $C-O$ в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи $C=O$, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд.



- Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород - электрофильными, в том числе H^+ .

Общая формула карбонильных соединений:

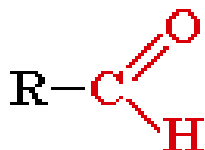


В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:

- альдегиды ($X = H$);
 - кетоны ($X = R, R'$);
 - карбоновые кислоты ($X = OH$) и их производные ($X = OR, NH_2, NHR, Hal$ и т.д.).

Альдегиды - органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Общая формула:

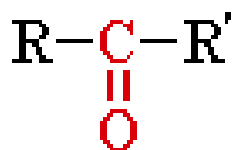


где, $\text{—C}\begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash H} \end{array}$ - функциональная группа альдегидов,

R - углеводородный радикал (алкил, арил, может быть водород)

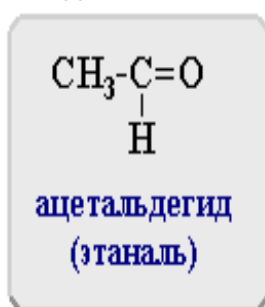
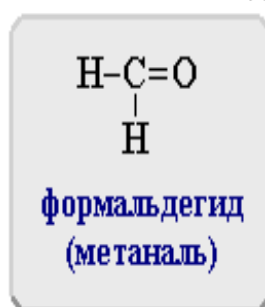
Кетоны - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула:

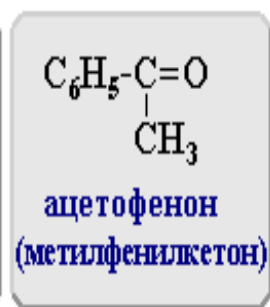
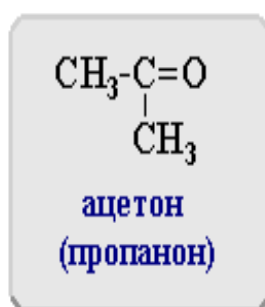


где R, R' - углеводородные радикалы, могут быть одинаковыми и разными.

Альдегиды



Кетоны

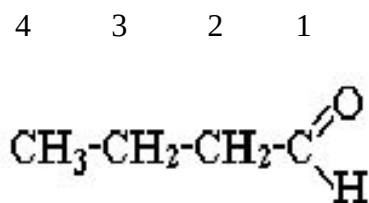


19.1.1. Изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов

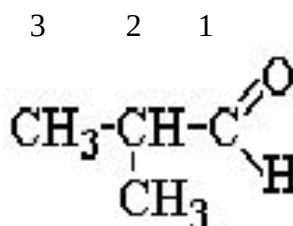
Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия.

Изомерия альдегидов:

- изомерия углеродного скелета, начиная с C_4H_8O :

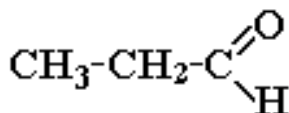


бутаналь (с)
этилуксусный альдегид (р)

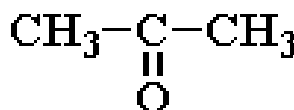


2-метилпропаналь (с)
диметилуксусный альдегид (р)

- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C_3H_6O :

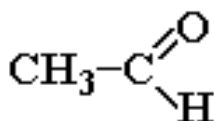


пропаналь

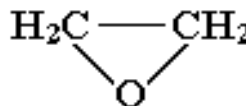


пропанон
(ацетон)

- с циклическими оксидами (с C_2H_4O):

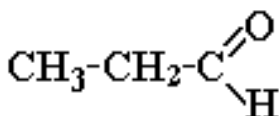


этаналь
(ацетальдегид)

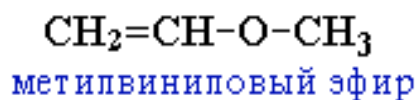


этиленоксид
(эпоксид)

- с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3H_6O):

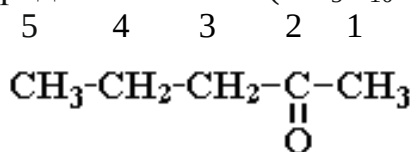


пропаналь
метилуксусный альдегид (р)

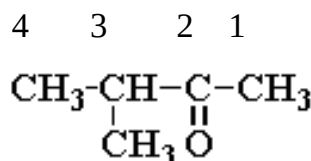


Изомерия кетонов:

- углеродного скелета (с $C_5H_{10}O$):

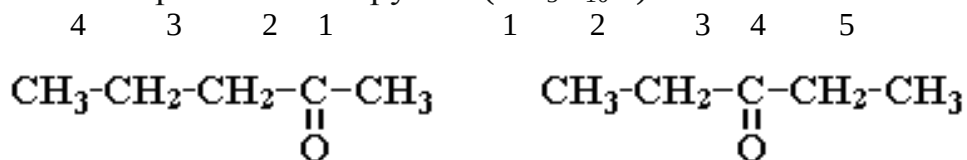


пентанон -2 (с)
метилпропилкетон (р)



3-метилбутанол-2 (с)
метилизопропилкетон (р)

- положения карбонильной группы (с $C_5H_{10}O$)



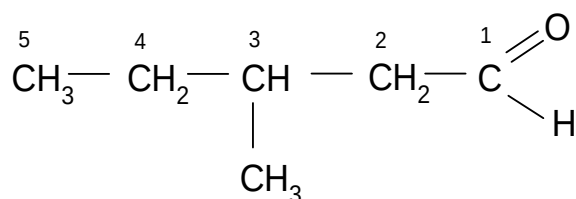
пентанон-2 (с)

метилпропилкетон (р)

пентанон-3 (с)

диэтилкетон (р)

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).
- Названия предельных альдегидов по систематической номенклатуре образуются от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с добавлением суффикса **-аль**. Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы. Поэтому она всегда располагается при первом атоме углерода, и указывать её положение цифрой нет необходимости.
- По рациональной номенклатуре за основу берётся «уксусный альдегид», а ответвления называются как радикалы

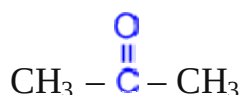


3-метилпентаналь (с)

вторичный изобутил уксусный альдегид (р)

По рациональной номенклатуре названия кетонов производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова **кетон** (атом углерода, связанный с кислородом).

По систематической номенклатуре название кетона строится по названию соответствующего предельного углеводорода с добавлением к окончанию **-ан** окончание **-он**. Нумерацию главной цепи начинают от того конца, куда ближе находится карбонильная группа. Примеры:

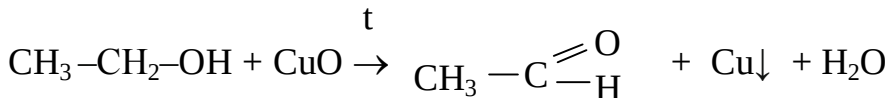


пропанон (с), диметилкетон (р), ацетон (т)



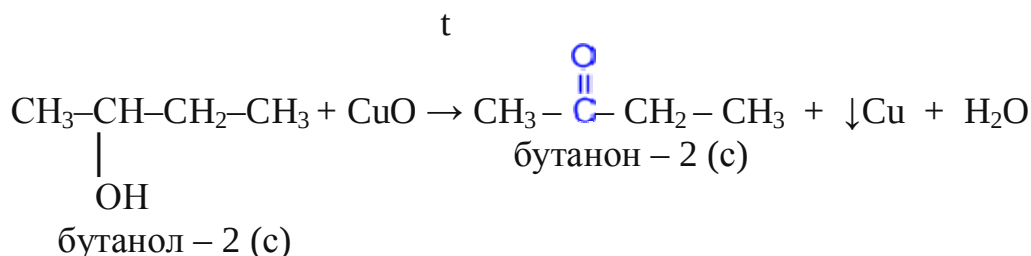
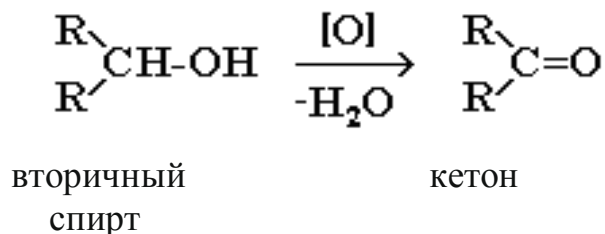
пентанон -2 (с), метилпропилкетон (р)

- Наряду с систематической и рациональной номенклатурой используют **тривиальные названия** широко применяемых альдегидов и кетонов.



Чтобы предотвратить превращение альдегида в кислоту, его отгоняют в ходе реакции ($t_{\text{кип. альдегида}} < t_{\text{кип. кислоты}}$)

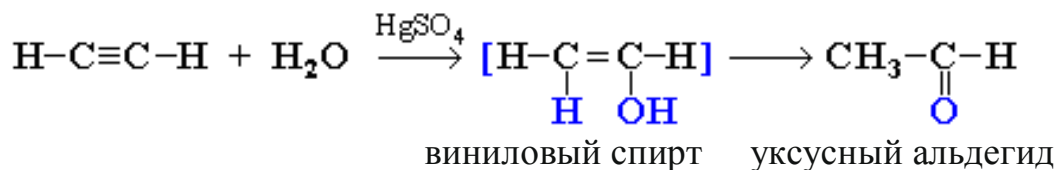
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны, а третичные спирты в этих условиях не окисляются:



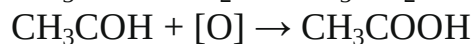
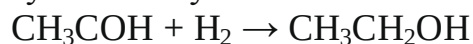
2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

Ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды в кислотной среде в присутствии катализатора - соли ртути (II), либо над гетерогенными катализатора: Поскольку присоединение протекает по правилу Марковникова, из ацетилена можно получить ацетальдегид (уксусный альдегид):

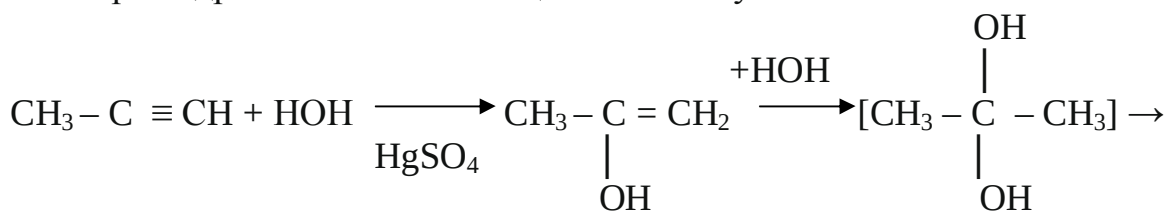
гидролиз ацетиленна



Этой реакцией в промышленности из ацетилену получают уксусный альдегид, а из него при восстановлении - этиловый спирт, а при окислении - уксусную кислоту.

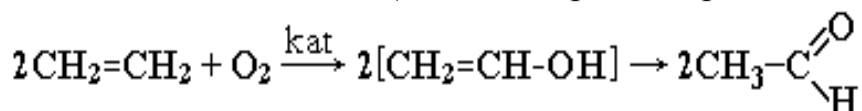


При гидролизе гомологов ацетилена получают кетоны.



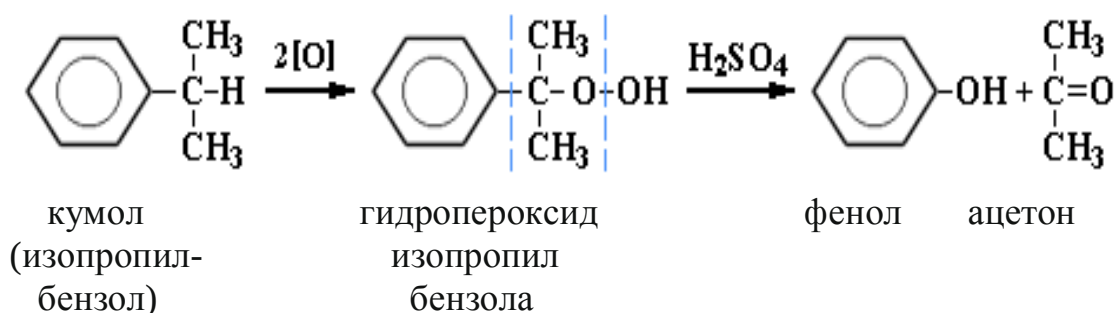


3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.

4. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).



19.1.3. Физические и химические свойства

Физические свойства

Простейший альдегид (муравьиный) – газ с весьма резким запахом, альдегиды C_2 – C_5 - жидкости, хорошо растворимые в воде, высшие - твердые вещества. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов.

Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает. Физические свойства некоторых альдегидов представлены в табл. 46. Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды.

С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает. Физические свойства некоторых кетонов представлены в табл.47

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

- присоединение по карбонильной группе;
- полимеризация;
- конденсация;
- восстановление и окисление.

Физические свойства некоторых альдегидов

Название альдегида	Формула	$t^{\circ}_{\text{кип.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{пл.}},$ $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
Муравьиный	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-92,0	-21,0	0,815
Уксусный	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-123,5	20,08	0,784
Пропионовый	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-102,0	48,8	0,806
Масляный	$\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-99,0	75,7	0,804
Валериановый	$\text{C}_4\text{H}_9-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-91,5	103	0,8095
Капроновый	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-56,0	128	0,8139
Энантовый	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-43,3	152,8	0,8495

Физические свойства некоторых кетонов

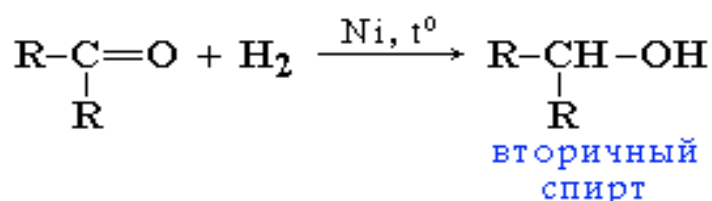
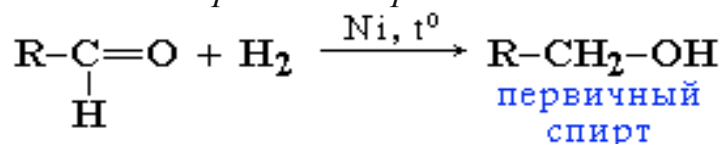
Название кетона	Формула	$t^{\circ}_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см ³
Пропанон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	-95,35	56,2	0,7899
Бутанон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	79,6	0,8054
Пентанон-2	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-77,8	101,7	0,8089
Пентанон-3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-42,0	102,7	0,8138

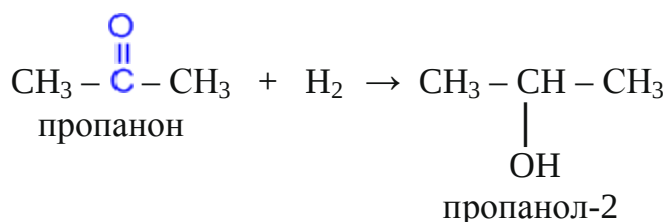
Химические реакции альдегидов и кетонов.

Альдегиды и кетоны чрезвычайно реакционноспособные органические вещества. Многие их реакции протекают без нагревания и давления. Особенно характерные для альдегидов и кетонов реакции, которые протекают с участием карбонильной группы. Существуют, однако, некоторые различия в реакциях альдегидов и кетонов.

Реакции присоединения. К карбонильной группе альдегидов и кетонов может присоединяться ряд различных веществ. При этом одна из связей, соединяющих атомы кислорода и углерода в карбонильной группе, разрывается, и к образовавшимся свободным валентностям присоединяются части реагирующего вещества. Если присоединяющееся вещество содержит водород, то последний всегда направляется к карбоксильному кислороду; карбонильная группа при этом превращается в гидроксильную.

а) Восстановление альдегидов и кетонов (гидрирование). Присоединение водорода по кратной связи $\text{C}=\text{O}$ происходит при нагревании в присутствии катализаторов гидрирования (никель, платина, палладий). При восстановлении альдегидов образуются *первичные спирты*, а при восстановлении кетонов – *вторичные спирты*:

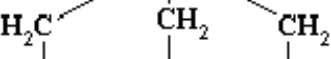



$$\begin{array}{c} \delta+ \quad \delta- \quad \delta+ \quad \delta- \\ \text{R}-\text{C}=\ddot{\text{O}}: + \text{H}-\text{CN} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

α –гидроксинитрил
(циангидрин)

Взаимодействие альдегидов и кетонов с аммиаком и его производными

$$6 \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} + 4 \text{NH}_3 \xrightarrow{-6\text{H}_2\text{O}}$$

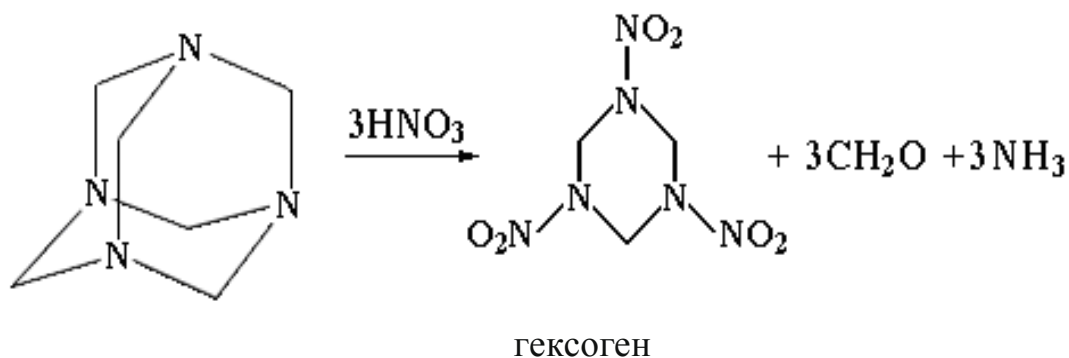


гексаметиленetetрамин (уротропин)

или

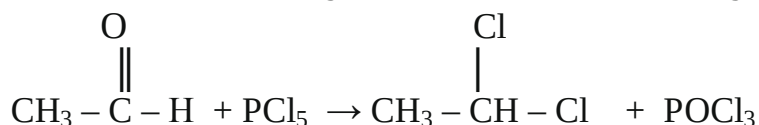
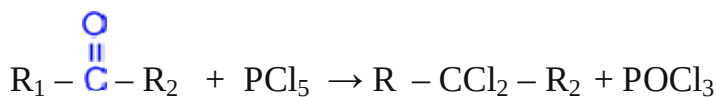
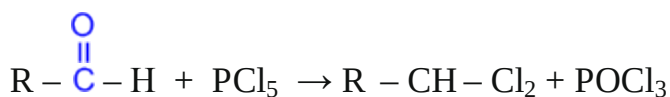


467



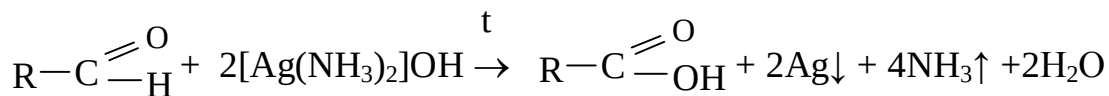
Реакции замещения в ряду альдегидов и кетонов приводят к замене кислорода карбонильной группы на другие атомы или радикалы

Действие пятигалогидного фосфора. При действии, например, пятихлористого фосфора происходит замещение карбонильного кислорода на два атома хлора, и образуется дигалоидное производное алканов:

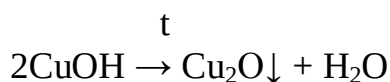
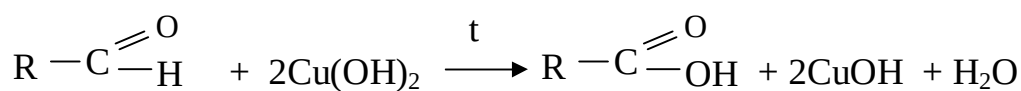


Реакции окисления. Альдегиды легко окисляются различными окислителями, переходя в карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода:

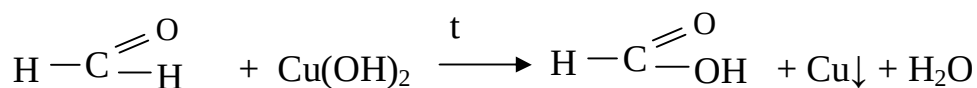
а) реакция "серебряного зеркала" - окисление аммиачным раствором оксида серебра:



б) При окислении альдегидов гидроксидом меди (II) последний превращается в жёлтый гидроксид меди (I) CuOH, который при нагревании разлагается с образованием оксида меди (I) красного цвета Cu₂O:



Муравьиный альдегид в отличие от остальных альдегидов восстанавливает оксид меди до металлической меди, образуя медное зеркало:

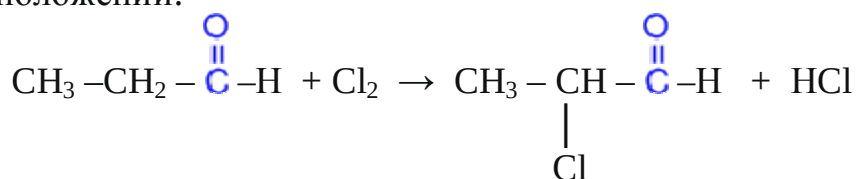


Данные реакции являются *качественными на альдегидную группу*.

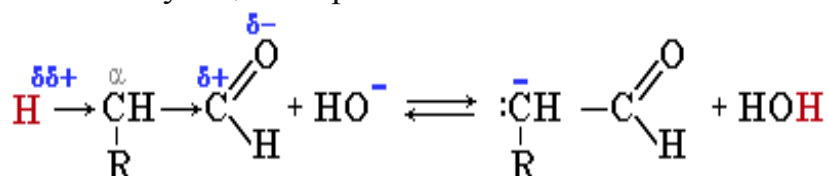
Кетоны не вступают в реакцию "серебряного зеркала".

Реакции с участием атома водорода в α -положении относительно карбонильной группы.

Действие галогидов. Карбонильная группа в альдегидах и кетонах сильно влияет на подвижность водородных атомов, находящихся в углерода, стоящего рядом с карбонильной группой (в α -положении). Так, например, при действии на альдегиды или кетоны брома или хлора они легко замещают атомы водорода в α -положении:

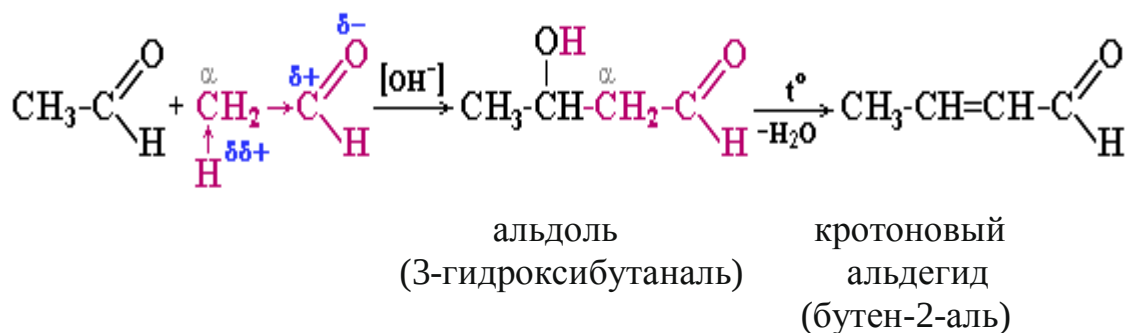


Реакции конденсации. Реакциями конденсациями называются такие реакции уплотнения, при которых происходит образование новых углерод-углеродных связей. Реакции конденсации могут протекать без выделения простых молекул (воды, аммиака, хлороводорода и т.п.) или с выделением их. В молекуле альдегида или кетона на α -атоме углерода (соседнем с карбонильной группой) под влиянием $-I$ -эффекта карбонила понижена электронная плотность. Это вызывает поляризацию связи $\text{C}-\text{H}$ и способствует отщеплению атома водорода в форме протона (H^+). В частности, происходящий под действием оснований отрыв протона от α -углеродного атома, приводит к образованию соответствующего карбаниона.



Такие карбанионы могут играть роль нуклеофилов по отношению к карбонильной группе другой молекулы альдегида или кетона. Поэтому оказываются возможными реакции, в которых одна молекула карбонильного соединения (в форме карбаниона) присоединяется к $\text{C}=\text{O}$ -группе другого карбонильного соединения.

Например, уксусный альдегид на холоде, при действии разбавленных растворов щелочей превращается в *альдоль*; при проведении реакции в более жестких условиях (при нагревании) альдоль дегидратируется с образованием *кротонового альдегида*.



Конденсацию альдегидов или кетонов, протекающую по первому типу, называют **альдольной конденсацией**, или *альдольным присоединением*, а по второму типу - **кротоновой конденсацией**.

Характерные реакции альдегидов - образование сложных эфиров, полимеризация, образование ацеталей.

19.1.4. Отдельные представители.

Муравьиный альдегид (метаналь) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ представляет собой бесцветный газ с резким специфическим запахом; хорошо растворим в воде. Температура кипения -21°C . Он также называется формальдегидом (от латинского названия муравьиной кислоты – *acidum formicum*). 40%-ный раствор муравьиного альдегида в воде известен под названием *формалина*. Впервые формальдегид получен А.М.Бутлеровым. **Формальдегид ядовит!** В сельском хозяйстве формалин используют для протравливания семян, в кожевенной промышленности – для обработки кож, также применяют для дезинфекции помещений.

Метаналь необходим для получения уротропина – лекарственного вещества, применяется для производства фенолформальдегидных, карбамидных и других синтетических полимеров; в синтезе лекарственных веществ (уротропин); как дезинфицирующее средство; консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Уксусный альдегид (или ацетальдегид, этаналь) CH_3COH – жидкость с резким, неприятным запахом и температурой кипения 21°C , хорошо растворим в воде. В присутствии катализаторов, например, солей марганца, он легко окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту. **Уксусный альдегид ядовит!** Применение уксусного альдегида: производство уксусной кислоты; органический синтез; получение ацетона, в производстве киноплёнки, бездымного пороха, а также используется для производства различных пластмасс и ацетатного волокна.

При действии капли концентрированной серной кислоты на уксусный альдегид он переходит в вещество, кипящее при 124°C , т.е. при температуре гораздо более высокой, чем уксусный альдегид. Это вещество называется *паральдегидом*. Относительная молекулярная масса равна 132.

Из кетонов наибольшее промышленное значение имеет **ацетон** (пропанон) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$. Ацетон – бесцветная лёгкая жидкость с характерным запахом, кипящая при 56°C , хорошо растворима в воде, является превосходным

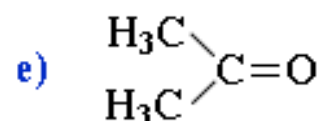
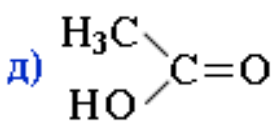
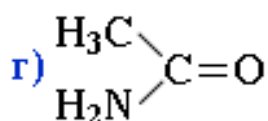
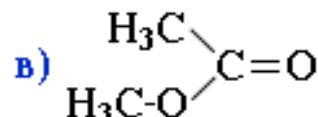
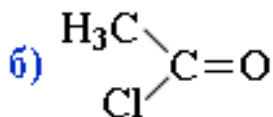
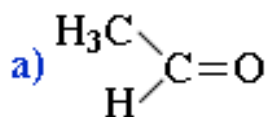
растворителем лаков, ацетатов, целлюлозы, является сырьём для синтеза различных органических веществ.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

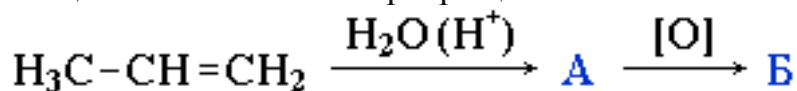
1. Какова общая формула альдегидов и кетонов?
2. Какие виды изомерии характерны для альдегидов и кетонов?
3. Каковы химические свойства предельных альдегидов и кетонов. Напишите уравнения реакций
4. Напишите структурные формулы следующих соединений: изопропилуксусный альдегид, вторичный изобутил уксусный альдегид, метилпервичныйизобутил кетон, диэтилкетон, диизопропилкетон и назовите их по систематической номенклатуре.
5. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-диметилбутаналь;
б) 3,3,4-триметилпентаналь;
в) 2,2,3,3 тетраметилгексаналь;
Назовите их по систематической номенклатуре
6. Напишите реакцию получения метилэтилкетона, 2-метилгексанона-3
7. Каковы способы получения альдегидов и кетонов?
8. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COH}$
б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
9. Напишите структурные формулы изомеров кетона, имеющего семь атомов углерода, и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
10. Какой объём газообразного формальдегида необходимо растворить в 1 л воды (н.у.), чтобы получить 40%-ный раствор формальдегида?
11. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н.у.). Определите состав смеси альдегидов (в %).
12. Вещество, известное в быту как «сухой спирт» представляет собой продукт полимеризации уксусного альдегида. Какова его степень полимеризации, если молекулярная масса полимера равна 176?

ТЕСТЫ К 19 ГЛАВЕ:

1. Как называется функциональная группа альдегидов?
 А) гидроксогруппа
 В) карбоксильная группа
 С) карбонильная. группа
 Д) нитрогруппа
2. Какие из представленных структур относятся к альдегидам и кетонам?



- А) а - альдегид; в - кетон
 В) а - альдегид; е - кетон
 С) г - альдегид; д - кетон
 Д) в - альдегид; г - кетон
3. Сколько σ - и π - связей в молекуле метаналь?
 А) 2 σ и 2 π В) 3 σ и 1 π С) 1 σ и 3 π Д) 1 σ и 1 π
 4. Альдегид, не имеющий углеводородного радикала:
 А) уксусный
 В) масляный
 С) валериановый
 Д) муравьиный
 5. Что образуется при окислении этаналь?
 А) спирт
 В) уксусная кислота
 С) муравьиная кислота
 Д) кетон
 6. Веществом Б в схеме превращений является ...



- А) первичный спирт
 В) вторичный спирт
 С) альдегид
 Д) кетон
7. Из 92 г этанола получили 70 г этаналь. Какова массовая доля выхода продукта в % от теоретически возможного?
 А) 30% В) 56% С) 79% Д) 92%
 8. Какой из нижеприведенных кетонов является изомером бутаналь?
 А) диэтилкетон
 В) метилпентилкетон

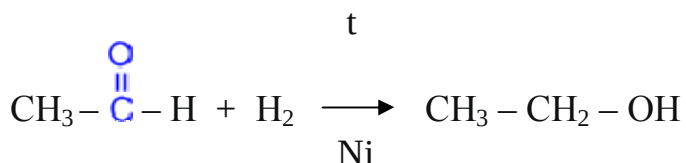
- С) этилбутилкетон
D) метилэтилкетон
9. Кто изобрёл метод синтеза уксусного альдегида из ацетилена?
A) Бутлеров B) Кекуле C) Марковников D) Кучеров
10. Какой продукт получается при восстановлении альдегидов в мягких условиях?
A) спирт B) кетон C) кислота D) эфир
11. Какие реакции характерны для альдегидов?
1) окисления 2) этерификации 3) восстановления 4) обмена
A) 1,2 B) 1,3 C) 1,4 D) 2,4
12. Какое вещество при взаимодействии с водой в присутствии ионов ртути (II) образует ацетон?
A) пропанол 1
B) пропанол 2
C) пропионовая кислота
D) диметиловый эфир
13. Какой продукт получается при восстановлении кетонов?
A) первичный спирт
B) вторичный спирт
C) кислота
D) эфир
14. Какой простейший альдегид имеет изомер, относящийся к классу кетонов?
A) этаналь B) бутаналь C) пропаналь D) пентаналь
15. Какое соединение при взаимодействии с водой даёт альдегид?
A) бутин-1 B) этин C) бутин-2 D) бутадиен-1,3
16. Взаимодействие какого соединения с водой приводит к образованию кетона?
A) бутин-1 B) ацетилен C) бутен-2 D) бутадиен-1,3
17. При восстановлении какого вещества образуется альдегид?
A) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$
B) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
C) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
D) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}$
18. В промышленности ацетон получают кумольным способом. Вторым продуктом этого производства является:
A) ацетальдегид
B) метанол
C) уксусная кислота
D) фенол
19. Водный раствор формальдегида называется:
A) муравьиный спирт
B) карболовая кислота
C) формалин
D) нашатырный спирт

Примеры решения задач.

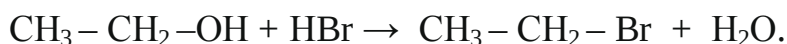
Задача 88. Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

Решение:

Уксусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:



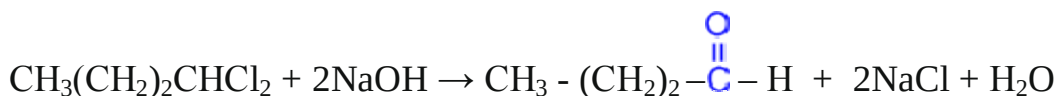
а этанол обработать бромоводородной кислотой:



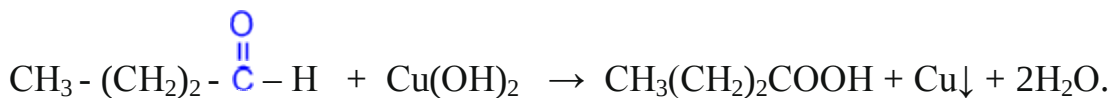
Задача 89. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Определите строение исходного соединения.

Решение. Если бы два атома хлора находились у разных атомов углерода, то при обработке щелочью мы получили бы двухатомный спирт, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, то при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Следовательно, искомое вещество - 1,1-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$. При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:



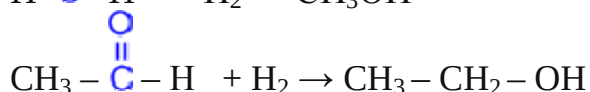
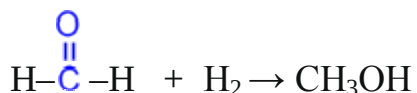
который окисляется гидроксидом меди (II) до бутановой (масляной) кислоты:



Ответ: 1,1-дихлорбутан.

Задача 87. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н.у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси (в %).

Решение: Пусть в смеси находилось x моль HCHO и y моль CH_3CHO . тогда масса смеси равна: $30x + 44y = 17,8$ г. Для полного гидрирования смеси по уравнениям



требуется $(x+y)$ моль водорода, или $11,2/22,4 = 0,5$ моль.

Решая систему двух уравнений для x и y , находим: $x = 0,3$, $y = 0,2$

Массовые доли альдегидов в смеси равны:

$$\omega(\text{HCHO}) = 0,3 \cdot 30 / 17,8 = 0,506, \text{ или } 50,6\%,$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,2 \cdot 44 / 17,8 = 0,494, \text{ или } 49,4\%.$$

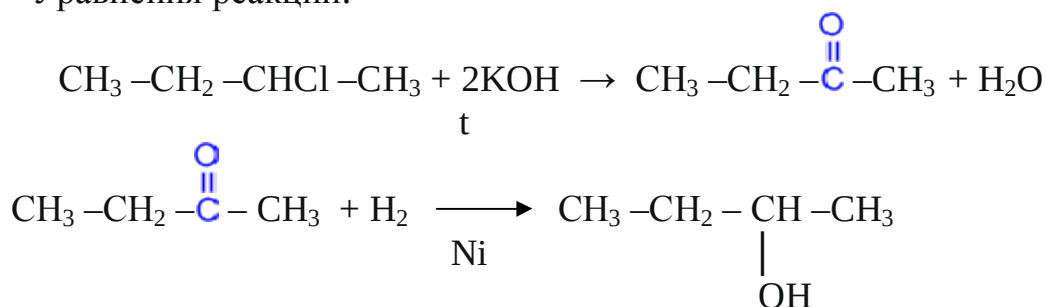
Ответ: 50,6% муравьиного альдегида, 49,4% уксусного альдегида.

Задача 88. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н.у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Решение: В объеме 1,12 л содержится $1,12/22,4 = 0,05$ моль данного вещества. Его молярная масса равна $6,35/0,05 = 127$ г/моль. В одном моле вещества содержится $127 \cdot 0,56 = 71$ г Cl (два моля), $127 \cdot 0,377 = 48$ г С (четыре моля) и $127 \cdot 0,063 = 8$ г Н (восемь молей). Формула вещества - $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно, при гидролизе $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество - 2,2-дихлорбутан, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$.

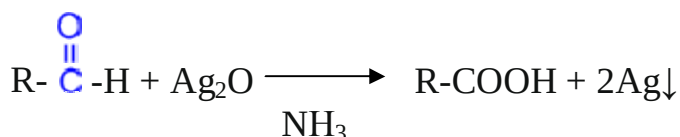
Уравнения реакций:



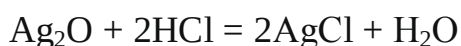
Ответ: 2,2-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$.

Задача 90. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

Решение: С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только альдегид:



Непрореагировавший Ag_2O перевели в AgCl действием избытка соляной кислоты:



$$\nu(\text{AgCl}) = 2,87/143,5 = 0,02 \text{ моль.}$$

В эту реакцию вступило $0,02/2 = 0,01$ моль Ag_2O , а всего было $5,8/232 = 0,025$ моль Ag_2O ; следовательно, в реакцию с альдегидом вступило $0,025 - 0,01 = 0,015$ моль Ag_2O .

$$\nu(\text{RCH=O}) = \nu(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,015 \text{ моль.}$$

Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида:

$$\nu(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0,015/3 = 0,005 \text{ моль.}$$

Масса пропанола-1 равна $0,005 \cdot 60 = 0,3$ г

Общая масса смеси - 1,17 г, следовательно, масса альдегида равна:

$$1,17 - 0,3 = 0,87 \text{ г.}$$

Молярная масса альдегида:

$$M(\text{RCH=O}) = 0,87/0,015 = 58 \text{ г/моль,}$$

что соответствует уксусному альдегиду



Глава 20

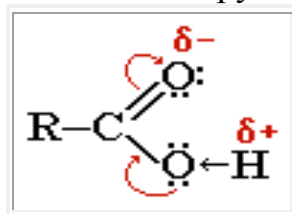
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

20.1. Классификация карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты и их производные относятся к наиболее распространённым в быту и в промышленности органическим соединениям. Уксусная кислота – одна из первых кислот, которая была известна человеку (в древности при скисании вина получали уксус, а из него – кислоту).

Карбоновыми кислотами называются производные углеводов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп –COOH.

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга:



Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи O–H.

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам:

1. По характеру углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, различают кислоты:

- предельные ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ масляная);
- непредельные ($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ акриловая);
- ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ бензойная).

2. По числу карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делят на:

- одноосновные (монокарбоновые)

$\text{H}-\text{COOH}$	CH_3-COOH
муравьиная	уксусная
кислота	кислота

- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
малоновая кислота

20.2. Одноосновные карбоновые кислоты.

Предельные одноосновные карбоновые кислоты (табл.48).

Общая формула: $C_nH_{2n+1}COOH$ или $C_nH_{2n}O_2$.

Таблица 48

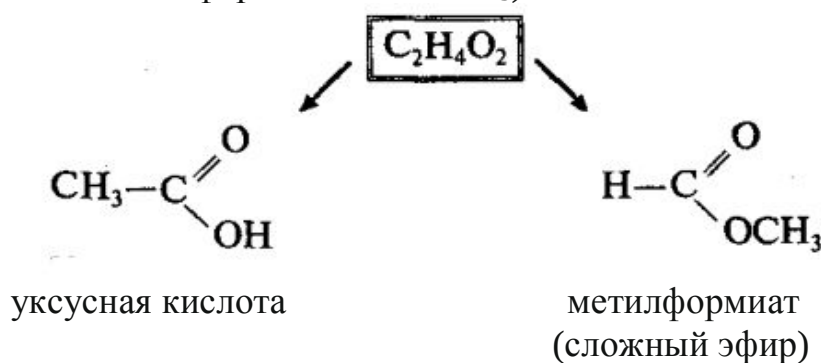
Предельные одноосновные карбоновые кислоты

Формула кислоты	Название		
	кислоты		солей (эфиров)
	тривиальное	систематическое	
$HCOOH$	муравьиная	метановая	формиаты
CH_3COOH	уксусная	этановая	ацетаты
CH_3CH_2COOH	пропионовая	пропановая	пропионаты
$CH_3(CH_2)_2COOH$	масляная	бутановая	бутираты
$CH_3(CH_2)_3COOH$	валериановая	пентановая	валеринаты
$CH_3(CH_2)_4COOH$	капроновая	гексановая	капронаты
$CH_3(CH_2)_5COOH$	энантовая	гептановая	гептанаты
$CH_3(CH_2)_6COOH$	каприловая	октановая	октанаты
$CH_3(CH_2)_7COOH$	пеларгоновая	нонановая	нонанаты
$CH_3(CH_2)_8COOH$	каприновая	декановая	капринаты
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	пальмитиновая	гексадекановая	пальмитаты
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	стеариновая	октадециловая	стеараты

20.2.1. Изомерия и номенклатура

Структурная изомерия.

1. Для алифатических кислот - **изомерия углеродного скелета** (начиная с $C_4H_8O_2$).
2. Для ароматических - **изомерия положения заместителя** при бензольном кольце.
3. Межклассовая изомерия **со сложными эфирами** (например, уксусная кислота CH_3COOH и метиловый эфир метановой кислоты или метилформиат $HCOOCH_3$).



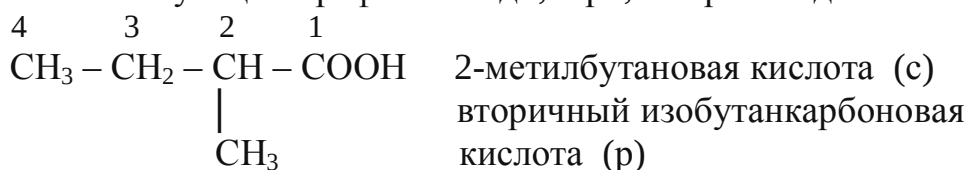
Оптическую изомерию проявляют карбоновые кислоты, в молекулах которых присутствует *асимметрический* атом углерода (sp^3 -атом, связанный с 4-мя различными заместителями).

Например, 2-метилбутановая кислота $C_2H_5CH(CH_3)COOH$ существует в виде двух оптических изомеров.

По рациональной номенклатуре – названия кислот производятся от названий углеводородов, соответствующих радикалам, с которыми связана карбоксильная группа, с прибавлением окончания карбоновая кислота

По систематической номенклатуре:

1. Главную цепь выбирают таким образом, чтобы атом углерода карбоксильной группы оказался в ней.
2. Нумерация атомов углерода главной цепи начинается с атома углерода карбоксильной группы.
3. Полное название данной кислоты образуется от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с добавлением «-овая кислота».
4. Если углеводородный радикал разветвлен, то сначала называют номер атома углерода, при котором находится радикал. Если с основной цепью соединены два различных радикала, то первым из них указывается наиболее простой. Если с основной цепью соединены два или более одинаковых радикалов, то их количество указывается с использованием соответствующих префиксов: -ди, -три, -тетра и т. д.



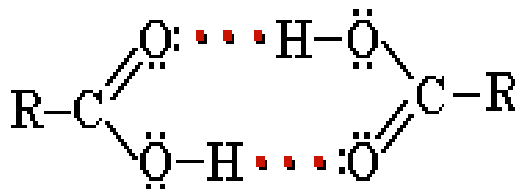
- Наиболее часто для карбоновых кислот применяются исторически возникшие название - **тривиальные**, связанные главным образом с природными источниками их получения. В этом случае атомы углерода в прямой цепи обозначают греческими буквами, начиная с атома углерода, соседнего с карбоксильной группой.

20.2.2. Физические свойства

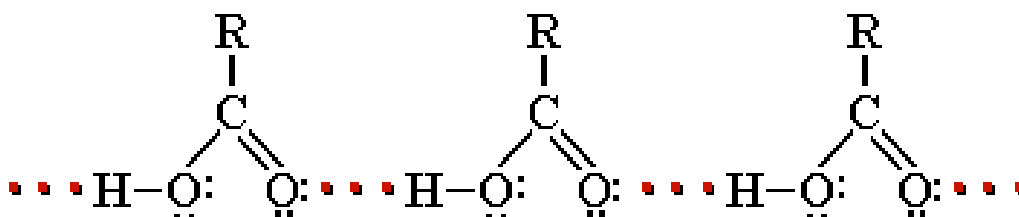
Низшие (C_1 – C_4) – жидкости с характерным острым запахом, хорошо растворимы в воде. С возрастанием относительной молекулярной массы растворимость уменьшается, а температура кипения повышается. С C_5 – C_6 – маслянистые жидкости с неприятным запахом, в воде растворяются ограниченно. Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой (нонановой) кислоты, – твёрдые вещества, без запаха, нерастворимы в воде, но растворяются в спирте, эфире, бензоле. Молекулы карбоновых кислот полярны и, подобно спиртам, могут образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами некоторых других веществ, например, воды.

Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается

Образование димеров карбоновых кислот



Ассоциация молекул карбоновых кислот



Физические свойства некоторых одноосновных карбоновых кислот представлены в табл.49

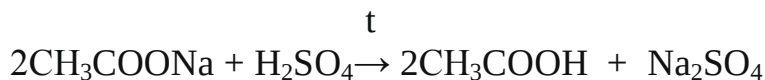
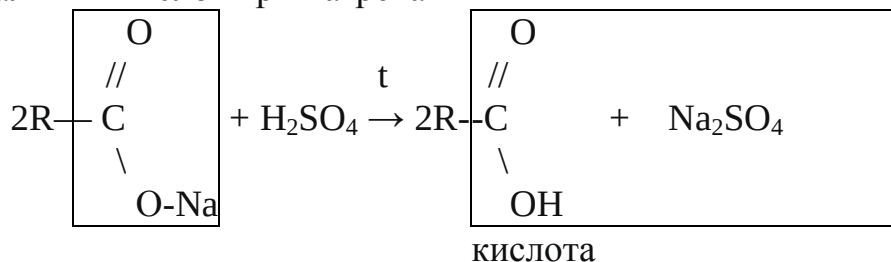
Таблица 49

Физические свойства некоторых предельных одноосновных карбоновых кислот

Название	Формула	$t^{\circ}_{\text{пл.}}$, $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{кип.}}$, $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
Муравьиная	HCOOH	+8,25	100,5	1,2322
Уксусная	CH_3COOH	+16,6	118,5	1,049
Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	-20,7	141,1	0,9916
Масляная	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	-3,11	163,25	0,959
Валериановая	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	-34,5	186,05	0,9391
Капроновая	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	-1,5	205,0	0,922
Энантовая	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	-10,5	223,0	0,9184
Каприловая	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	+16,2	237,5	0,910
Пеларгоновая	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$	+12,5	253,0	0,9057
Каприновая	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	+31,5	268,4	0,8858
Пальмитиновая	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	+62,6	271,5	0,849
Стеариновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	+69,4	287,0	0,848

20.2.3. Способы получения

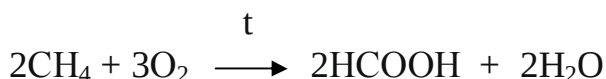
В лаборатории – из солей карбоновых кислот действием сильных минеральных кислот при нагревании



В промышленности:

1. Промышленный синтез муравьиной кислоты:

а) каталитическое окисление метана



б) нагреванием оксида углерода (II) с расплавом гидроксида натрия, давление 0,6÷0,8 МПа

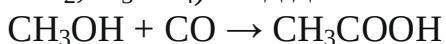


2. Промышленный синтез уксусной кислоты:

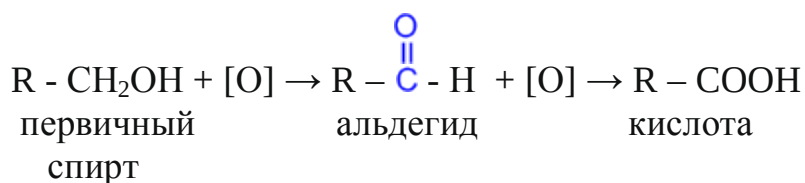
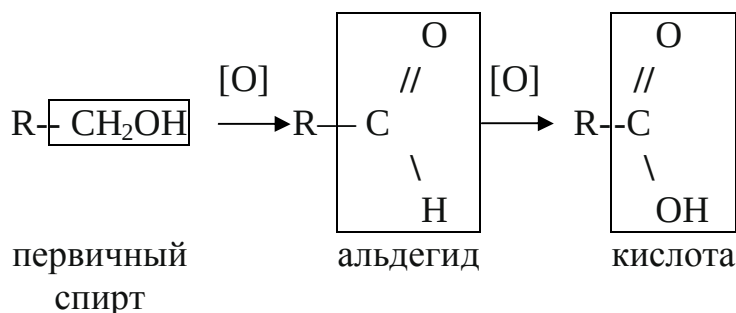
а) каталитическое окисление бутана кислородом воздуха:

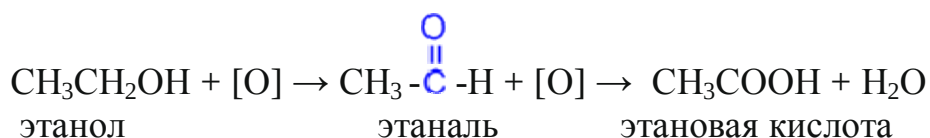


б) нагреванием смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе (ZnCl_2 , CuCl_2 , H_3PO_4) под давлением 0,1 МПа

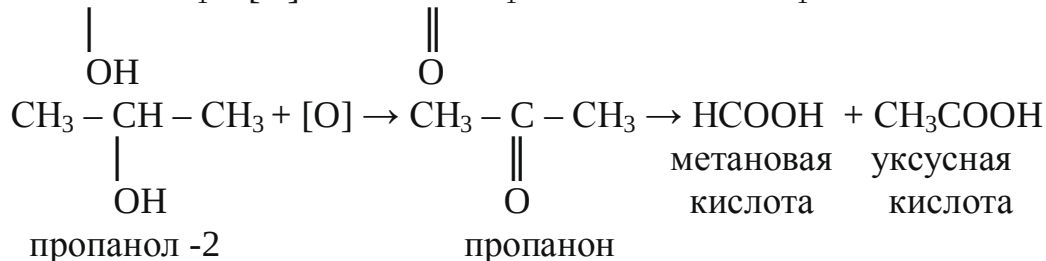


3. Окисление первичных спиртов и альдегидов (кислородом на катализаторе; KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), идёт ступенчато – сначала получается альдегид, потом кислота. Вторичные и третичные спирты образуют несколько кислот.

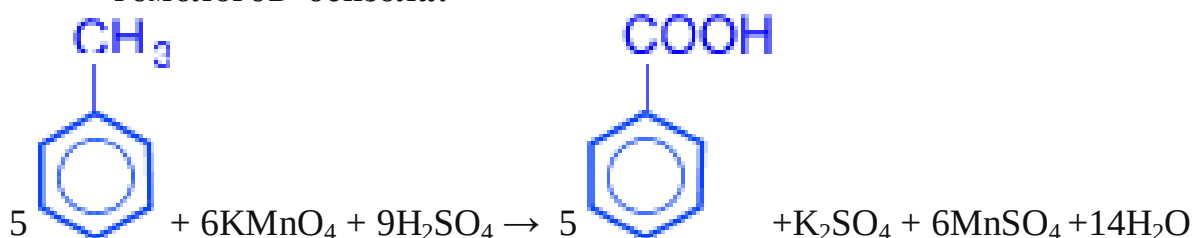




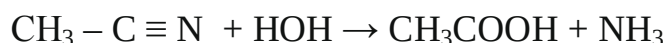
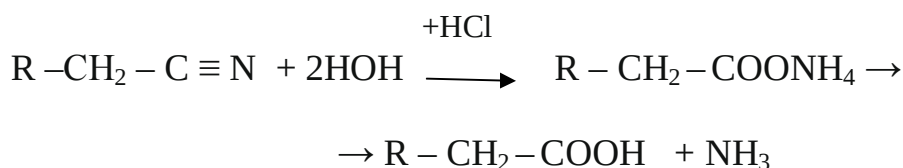
Вторичные и третичные спирты образуют несколько кислот



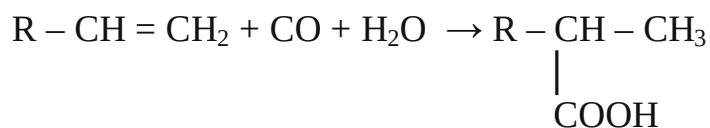
5. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола:



5. Гидролиз нитрилов кислот.



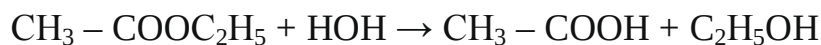
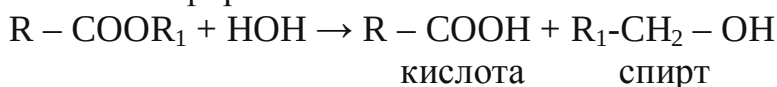
6. Синтез Реппе - взаимодействие непредельных углеводородов с CO и H₂O



Например, $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 t = 300 - 400⁰C, P = 100 кг/см², катализатор – H₃PO₄

7. Гидролиз функциональных производных:

- сложных эфиров



- трёхгалогенсодержащих

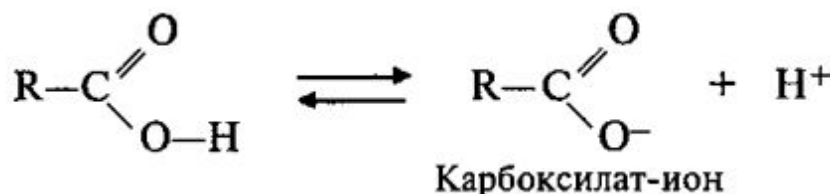


- ангидридов

- амидов

20.2.4. Химические свойства

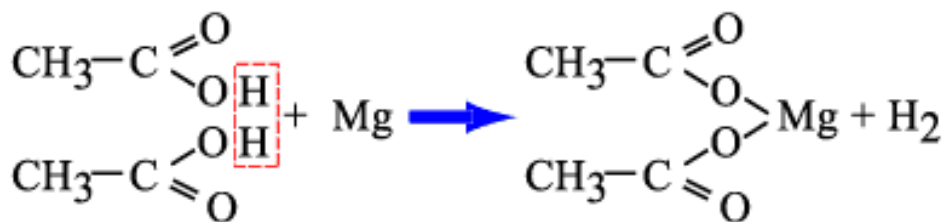
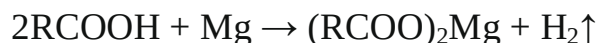
1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы О–Н к сильно поляризованной карбонильной группе С=О молекулы карбоновых кислот способны к электролитической диссоциации:



Сила карбоновых кислот в водном растворе невелика.

2. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных (неорганических) кислот. Они легко вступают в реакции:

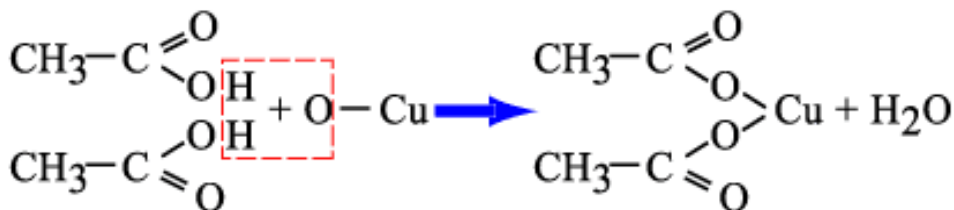
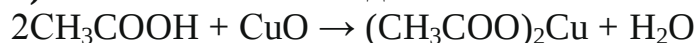
а) с активными металлами с выделением водорода, реагируют с основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями более слабых кислот (реакция ионного обмена).



уксусная кислота

ацетат магния

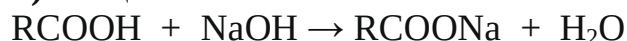
б) с основными оксидами:



уксусная кислота

ацетат меди (II)

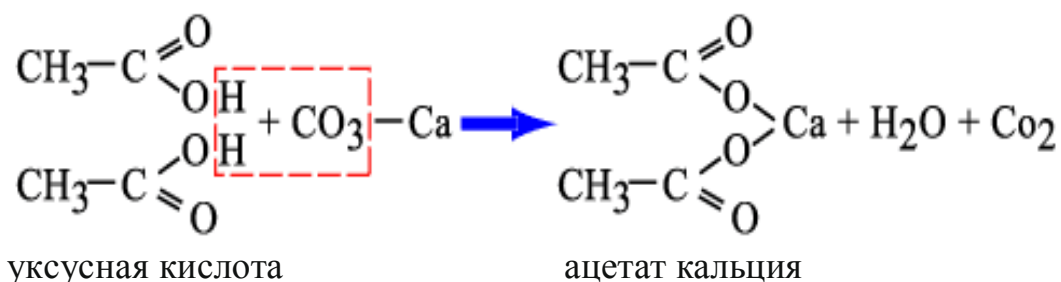
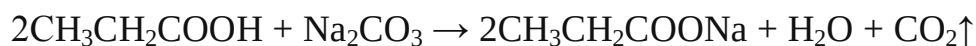
в) со щелочами:



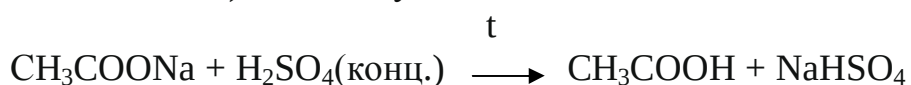
уксусная кислота

ацетат натрия

г) с солями слабых кислот:

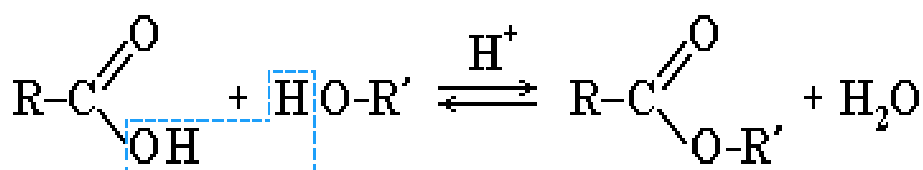


3. Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄ и т.д.) и поэтому вытесняются ими из их солей:



3. Образование функциональных производных:

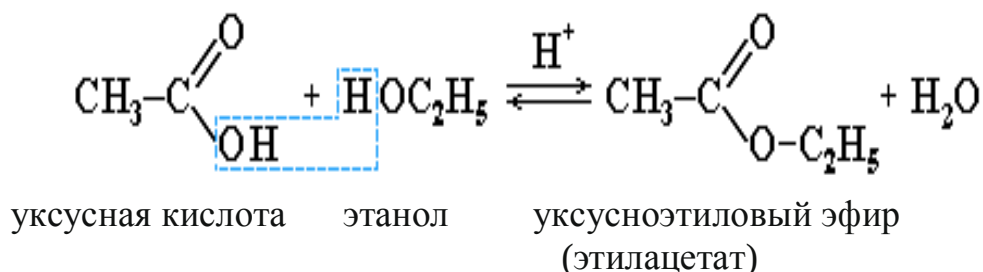
а) при взаимодействии со спиртами (в присутствии концентрированной серной кислоты H₂SO₄) образуются **сложные эфиры**. Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется **реакцией этерификации** (ether с латинского "эфир")



где R - радикал от кислоты, R' - радикал от спирта

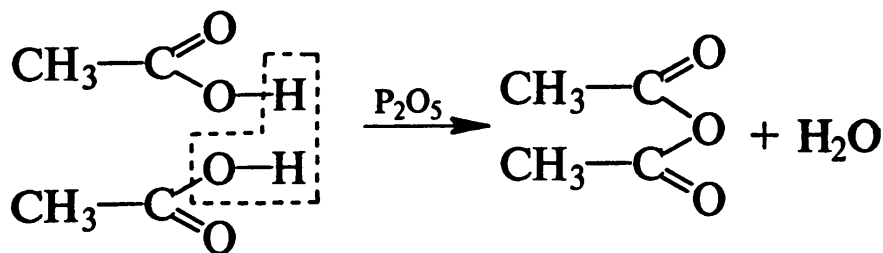
В сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах, радикалом R является атом водорода.

Например:



Реакция обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют гидролизом сложного эфира. Эта реакция называется *омылением* сложного эфира.

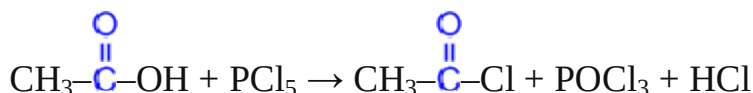
б) при воздействии водоотнимающих реагентов при температуре в результате **межмолекулярной дегидратации** образуются ангидриды (вещества – образующиеся при отщеплении воды от кислот):



уксусная кислота

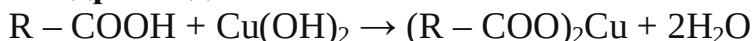
уксусный ангидрид

в) при обработке карбоновых кислот пятихлористым фосфором получают **хлорангидриды**

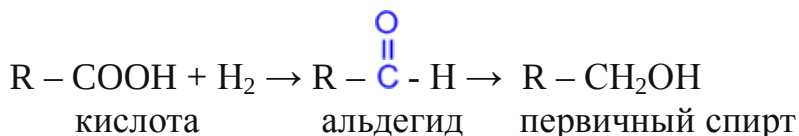


Гидролиз всех функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфиров и др.) приводит в кислой среде к исходным карбоновым кислотам, а в щелочной среде – к их солям.

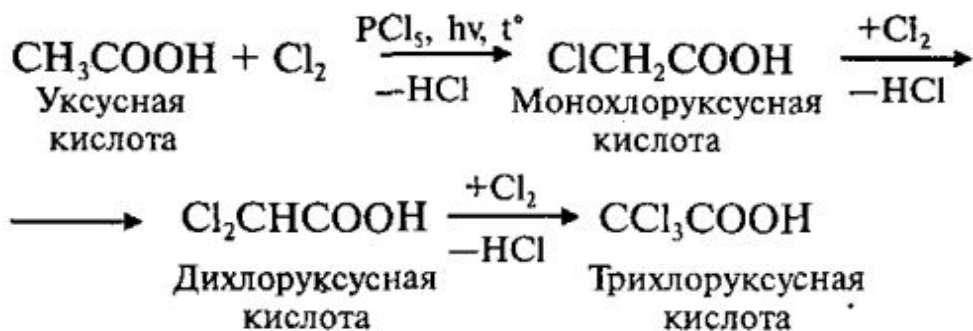
4. С гидроксидами тяжёлых металлов



5. Восстановление кислот



6. Реакции замещения (галогенирование). В предельных монокарбоновых кислотах атомы водорода у α-углеродного атома более подвижны, чем другие атомы водорода в радикале кислоты и могут замещаться на атомы галогена (в присутствии красного фосфора) с образованием α – галогенкарбоновых кислот:



α -галогензамещённые кислоты (в данном случае хлоруксусная кислота) сильнее соответствующих карбоновых кислот (уксусной), так как за счёт атома хлора происходит перераспределение электронной плотности в молекуле и водород в виде протона отщепляется легче, а, значит, кислота будет более активной. В гомологическом ряду карбоновых кислот их сила падает с увеличением углеводородного радикала, т.е. наиболее сильной является муравьиная кислота.



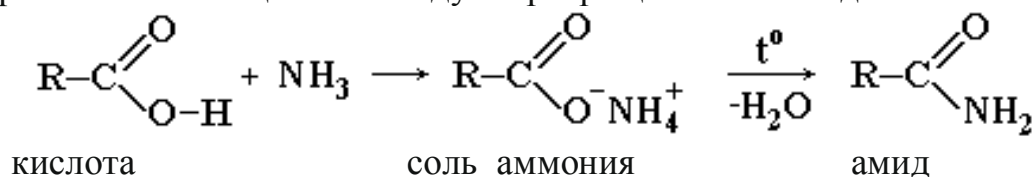
Если в непосредственной близости от карбоксильной группы углеводородный радикал содержит галоген, это увеличивает силу кислоты.

Уксусная кислота < монохлоруксусная кислота < дихлоруксусная кислота < трихлоруксусная кислота

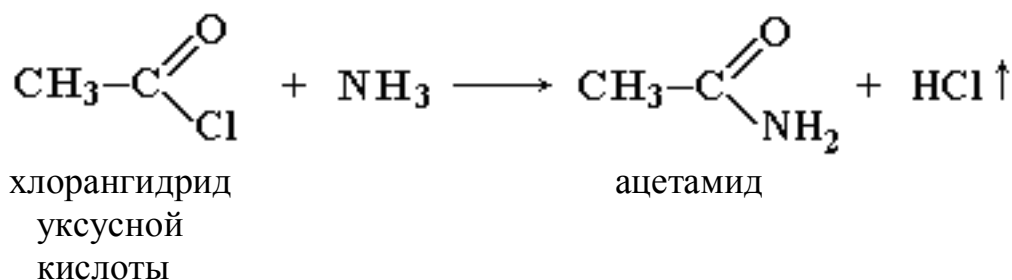
Трихлоруксусную кислоту можно отнести к сильным кислотам.

7. Реагируют с аммиаком на холоде с образованием солей аммония

Соли аммония карбоновых кислот термически неустойчивые соединения, при нагревании они отщепляют воду и превращаются в **амиды кислот**:



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:



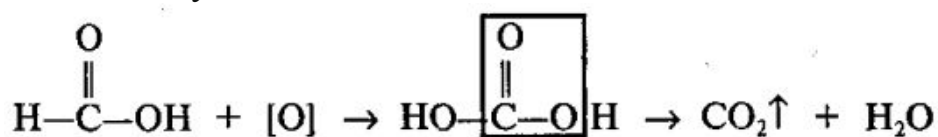
20.2.5. Отдельные представители

Муравьиная кислота – содержится в ядовитых выделениях желез рыжих муравьёв (лат. *formica rufa*), откуда она была впервые выделена и откуда получила своё название. Представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, кипящую при температуре 100,5⁰С), пары её сильно раздражают дыхательные пути, а сама она при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги. Этим объясняется раздражающее действие крапивы (в листьях которой она содержится) и укусов муравьёв.

Смешивается с водой в любых соотношениях. Более реакционноспособная, обладает восстанавливающим свойством.

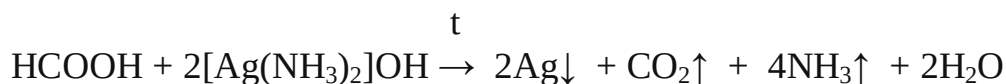
Муравьиная (метановая) кислота по своему строению и свойствам отличается от остальных членов гомологического ряда предельных монокарбоновых кислот.

1. В отличие от других карбоновых кислот в молекуле муравьиной кислоты функциональная карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода. По этой причине муравьиная кислота является наиболее сильной кислотой по сравнению с другими членами гомологического ряда.
2. В молекуле муравьиной кислоты наряду с карбоксильной можно выделить также альдегидную группу. Поэтому муравьиная кислота вступает в реакции, характерные как для кислот, так и для альдегидов. В частности, как и альдегиды, муравьиная кислота легко окисляется до угольной кислоты:

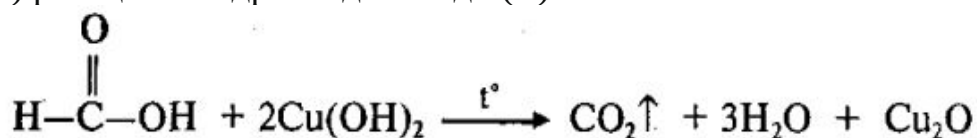


В роли окислителей могут выступать аммиачный раствор оксида серебра (I) Ag_2O и гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Таким образом, особенностью муравьиной кислоты является то, что для неё характерны качественные реакции на альдегиды:

а) Является хорошим восстановителем и даёт реакцию «серебряного зеркала»:

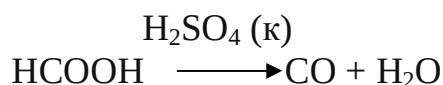


б) реакция с гидроксидом меди (II) :

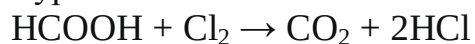


Cu_2O – осадок кирпично-красного цвета

в) Специфическим свойством муравьиной кислоты является также её способность разлагаться на оксид углерода (II) и воду под действием концентрированной серной кислоты (эта реакция – ещё одно доказательство того, что серная кислота является хорошим водоотнимающим агентом):



г) муравьиная кислота окисляется хлором:

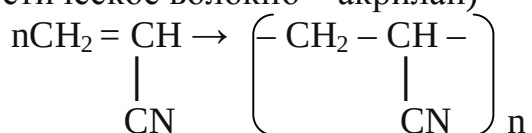


Применение важнейших насыщенных монокарбоновых кислот



Муравьиная кислота применяется при крашении тканей, в кожевенном производстве – при промывке шкур после обработки их известью, в консервном и пивоваренном производстве – для дезинфекции бродильных чанов, в пчеловодстве, в медицине, в органическом синтезе, при получении растворителей.

Большое значение имеет диметилформамид $\text{H}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. В качестве растворителя его применяют при производстве волокна – **нитрон** (синтетическое волокно – акрилан)



Уксусная кислота (греч. «оксос» - кислый) – одно из первых органических соединений, известных в чистом виде ещё в IX веке. В обычных условиях при температуре $18\div 20^\circ\text{C}$ бесцветная жидкость с резким запахом, кипящую при $118,5^\circ\text{C}$. При температуре ниже $+16,6^\circ\text{C}$ (температура плавления) безводная затвердевает в виде кристаллов, похожих на лёд: вследствие этого безводная уксусная кислота получила название ледяной уксусной кислотой.

Смешивается с водой во всех соотношениях. Ледяная кислота – прекрасный растворитель для многих органических веществ. Разбавленный

раствор (3÷5%) кислоты используется как пищевой уксус, пищевая кислота (уксусная эссенция, 70÷80%). Ледяная и концентрированная кислоты вызывают ожоги на коже. Применяется при крашении, ситцепечатании, в кожевенном производстве, в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров). Если потребуется отвинтить ржавую гайку, рекомендуется положить на неё тряпку, смоченную в уксусной кислоте.

Масляная кислота – бесцветная жидкость с острым запахом, при большом разбавлении для неё характерен неприятный запах старого сливочного масла. Масляную кислоту используют в органическом синтезе для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

Стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$ – твёрдые кристаллические вещества, нерастворимые в воде, без вкуса и запаха. В виде сложных эфиров с глицерином входят в состав жиров. Представляет интерес соли щелочных металлов этих кислот. Натриевые и калиевые соли обладают моющим действием и составляют основную часть **мыла**. Твёрдые мыла – натриевые соли, жидкие – калиевые (медицинские). Эти мыла растворимы в воде, хорошо «мылятся». Пальмитиновая кислота в виде эфиров составляет главную часть пчелиного воска. Применяются также в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

20.3. Двухосновные предельные карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты, имеющие в своей молекуле две карбоксильные группы ($-COOH$), называются двухосновными или дикарбоновыми кислотами. Дикарбоновые кислоты, как и многие карбоновые, могут быть предельного или непредельного ряда. Общая формула предельных двухосновных кислот: $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

Номенклатура.

Дикарбоновые кислоты также чаще всего называют исторически сложившимися названиями.

По рациональной номенклатуре их названия производят от названий углеводородов, остатки которых входят в состав кислот, с прибавлением слов дикарбоновая кислота.

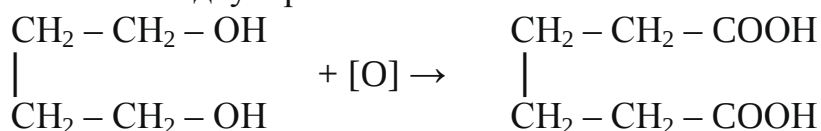
Важные представители предельных двухосновных карбоновых кислот представлены в табл. 50

Некоторые представители предельных двухосновных карбоновых кислот

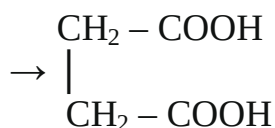
Формула кислоты	Название
HOOC - COOH	щавелевая кислота (т) этандиовая кислота (с) дикарбоновая кислота (р)
HOOC - CH ₂ - COOH	малоновая (т) метандикарбоновая (р) пропандиовая (с)
HOOC - (CH ₂) ₂ - COOH	янтарная (т) этандикарбоновая (р) бутандиовая (с)
HOOC - (CH ₂) ₃ - COOH	глутаровая (т) пентандиовая (с) пропандикарбоновая (р)
HOOC - (CH ₂) ₄ - COOH	адипиновая (т) гександиовая (с) бутандикарбоновая (р)

Способы получения

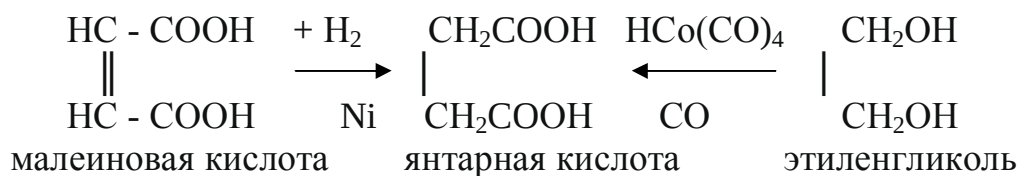
1. Окисление двупервичных гликолей



2. Гидролиз (омыление) нитрилов



3. В промышленности янтарную кислоту получают гидрированием малеиновой кислоты и карбонилированием этиленгликоля.



а) Взаимодействие азота с углеродом в электрической дуге:



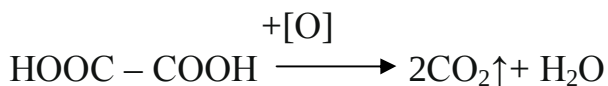
Для дикарбоновых кислот характерны все реакции, свойственные одноосновным кислотам. Они могут образовывать два ряда производных в зависимости от того, участвуют ли в реакции одна или две карбоксильные группы:

$\text{NaOOC} - \text{COONa}$ полная натриевая соль щавелевой кислоты

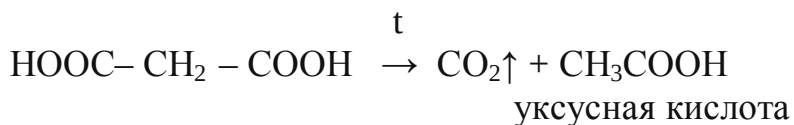
$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \xrightarrow{\text{t}} \text{CO}_2\uparrow + \text{НСООН}$$

муравьиная
кислота

Реакция окисления щавелевой кислоты:



Разложение малоновой кислоты:



Отдельные представители:

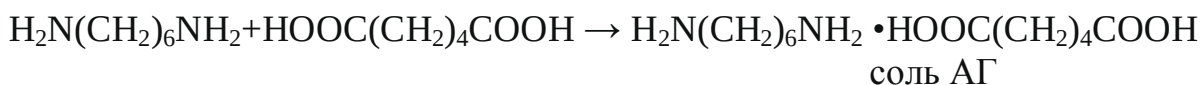
Щавелевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 189⁰С. Растворяется в воде и спиртах, трудно растворима в углеводородах. В виде солей (оксалатов) щавелевая кислота широко распространена в природе. Встречается во многих растениях (щавель, кислица). Способная окисляться, щавелевая кислота идёт на очистку металлов от ржавчины (металлургическая промышленность - удаление окалины), накипи. Используют щавелевую кислоту в качестве протравы при крашении тканей.

Малоновая кислота - бесцветное кристаллическое вещество, температура плавления 134⁰С (с разложением), растворяется в воде. Малоновую кислоту используют в органическом синтезе для получения аминокислот, лекарственных веществ.

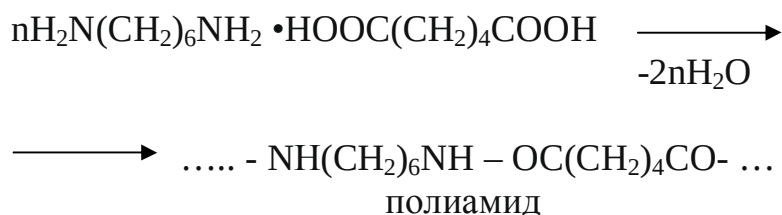
Янтарная кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 183⁰С, растворяется в воде и спиртах. Янтарная кислота найдена в природных продуктах (буром угле, янтаре). Янтарная кислота и её сложные эфиры широко используются в органическом синтезе и полимерной промышленности.

Глутаровая кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 97,5⁰С, легко растворяется в воде и спиртах. Встречается в природных продуктах, например, в свекловичном соке. Глутаровую кислоту используют в органическом синтезе для получения некоторых аминокислот.

Адипиновая кислота - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 149⁰С, мало растворима в воде, лучше в спиртах, растворима в горячей воде. Содержится в продуктах окисления жиров. Является важным исходным веществом для производства синтетического волокна - **найлона**. Волокно найлон (анид) получается из полиамида – продукта поликонденсации так называемой соли АГ (гексаметилендиаминадипинат). Соль АГ получается взаимодействием адипиновой кислоты с гексаметилендиамином в метаноле:



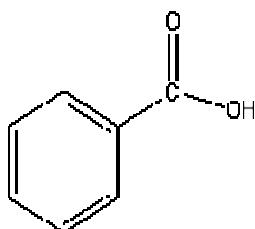
Поликонденсация проводится в автоклаве при $275 \div 280^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота:



20.4. Ароматические карбоновые кислоты

Одноосновные кислоты ряда бензола.

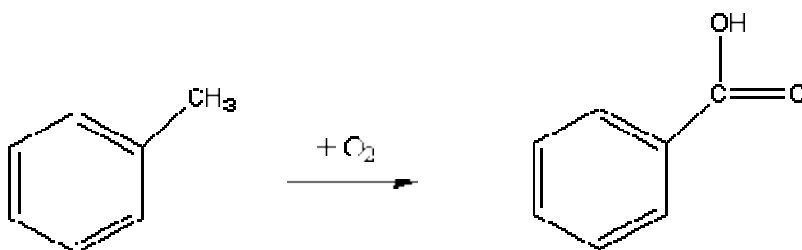
Простейшим представителем одноосновных ароматических карбоновых кислот является **бензойная кислота** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ - великолепный консервант.



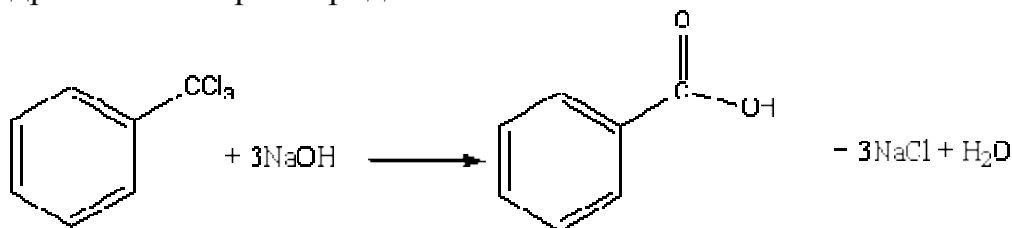
Бензойная кислота распространена в природе в растительном мире: в бальзамах, ладане, эфирных маслах. В животных организмах она содержится в продуктах распада белковых веществ. Это кристаллическое вещество, температура плавления $122,4^{\circ}\text{C}$, без запаха, легко возгоняется. В холодной воде растворяется плохо. Хорошо растворяется в спирте и эфире

Получение:

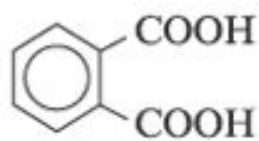
1. В промышленности получают окислением толуола кислородом воздуха:



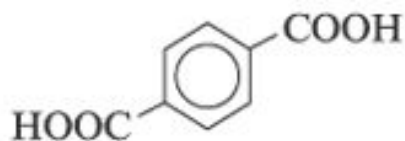
2. Гидролиз бензотрихлорида:



Двухосновные ароматические кислоты



фталевая кислота



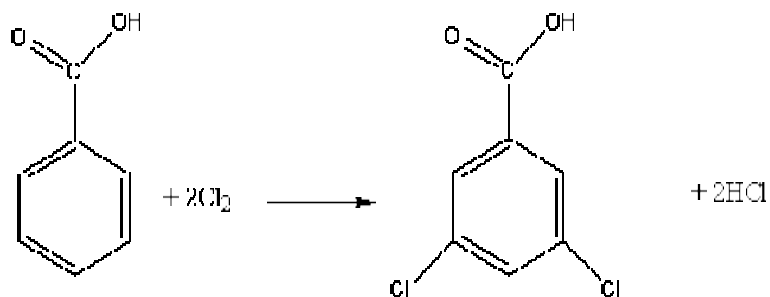
терефталевая кислота

Фталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 200°C , мало растворяется в воде. Широкое практическое применение имеют фталевый ангидрид и сложные эфиры фталевой кислоты – фталаты.

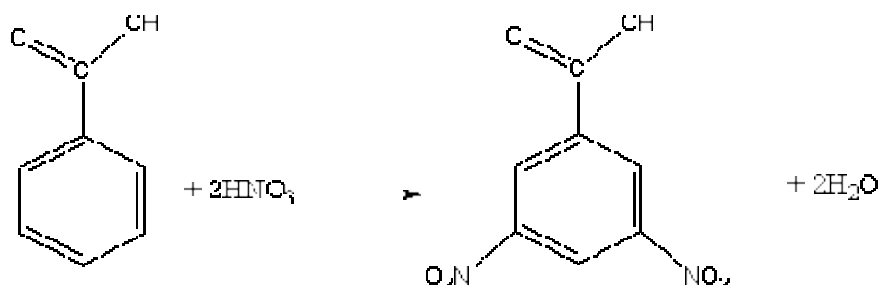
Терефталевая кислота – представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, при температуре 300°C она возгоняется, в запаянном капилляре плавится при 425°C . Мало растворима в воде и органических растворителях. Главным промышленным методом получения терефталевой кислоты является каталитическое окисление *p*-ксилола кислородом воздуха в жидкой фазе. Используется в производстве синтетического волокна (лавсана)

Химические свойства

- 1) Свойства, типичные для карбоновых кислот
- 2) Реакции замещения в ядро:
 - а) галогенирование:



- б) нитрование:



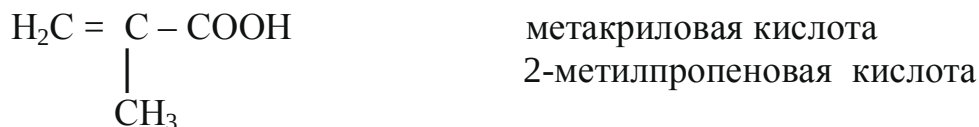
20.5. Непредельные карбоновые кислоты

К непредельным карбоновым кислотам относятся органические соединения, содержащие карбоксильную группу, соединённую с непредельным углеводородным радикалом (алкеном). Общая формула гомологического ряда $C_nH_{2n-1}COOH$.

Первым представителем класса является:



Следующий представитель этого ряда, содержащий 4 атома углерода, может существовать уже в трёх изомерных формах:



Положение двойной связи в непредельных кислотах по отношению к карбоксильной группе обозначается буквами греческого алфавита, указывающими места атомов углерода, между которыми находится двойная связь, с добавлением слов непредельная кислота. Так, например, винилуксусная кислота является β , γ - непредельной кислотой, а акриловая и метакриловая – α , β - непредельными кислотами.

Из структурных формул этил кислот видно, что изомерия непредельных кислот зависит от разветвлённости цепи углеродных атомов и положения двойной связи.

Для непредельных кислот характерна **геометрическая изомерия** (или *цис*- и *транс* – изомерия).



цис- изомер

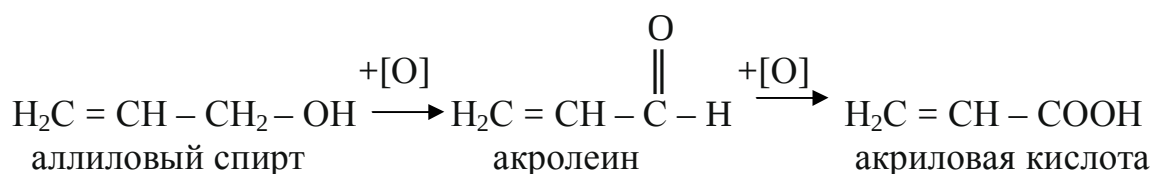
(изокротоновая кислота)

транс- изомер

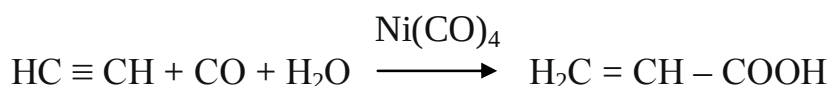
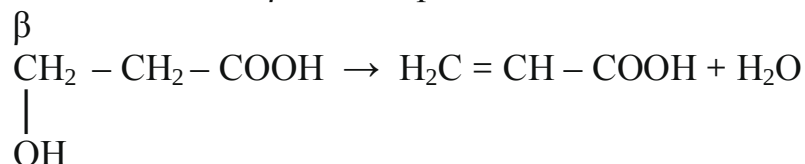
(кротоновая кислота)

Кротоновая кислота (*транс*-изомер) представляет собой твёрдое вещество с температурой плавления $72^\circ C$; изокротоновая кислота (*цис*- изомер) – при обычных условиях жидкость с температурой плавления $16^\circ C$.

Способы получения непредельных кислот аналогичны способам получения предельных кислот. Так, например, непредельные кислоты получают при осторожном окислении соответствующих непредельных спиртов и альдегидов:



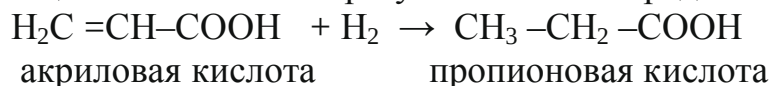
Один из методов синтеза акриловой кислоты основывается на отщеплении воды от β – оксипропионовой кислоты:



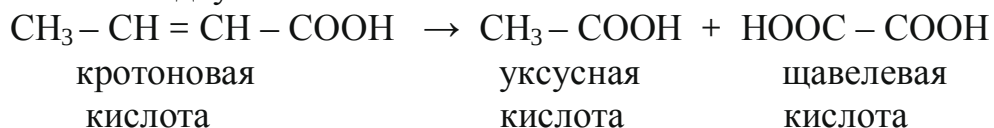
Свойства. Низшие представители непредельных кислот – жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в воде. Высшие непредельные кислоты – твёрдые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Для непредельных кислот характерно большинство реакций кислот предельного ряда (образование солей, сложных эфиров, ангидридов, галогидпроизводных и т.д.) и, кроме того, ряд реакций, свойственных непредельным углеводородам.

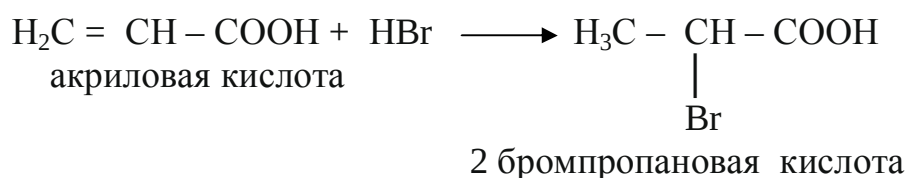
При присоединении водорода в присутствии катализаторов из ненасыщенной кислоты образуется кислота предельного ряда:



При энергичном окислении углеродная цепь непредельной кислоты разрывается по месту двойной связи, и получаются обычно две кислоты – одноосновная и двухосновная:

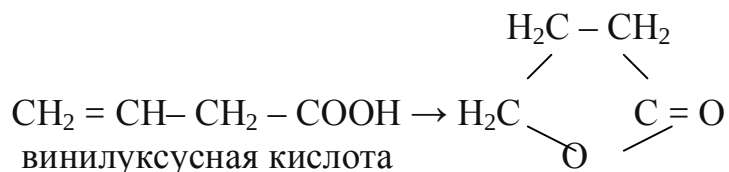


Присоединение галогеноводородов (свойства, типичные для алкенов):



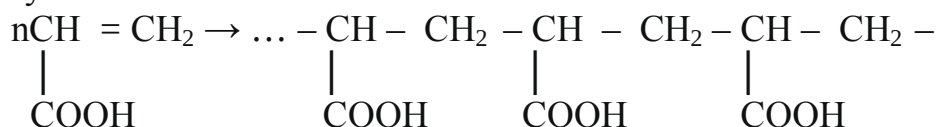
При нагревании α,β -непредельных кислот с разбавленными минеральными кислотами образуются так называемые лактоны – внутренние циклические эфиры оксикислот.

Например, из винилуксусной кислоты в этих условиях образуется γ -бутиролактон:



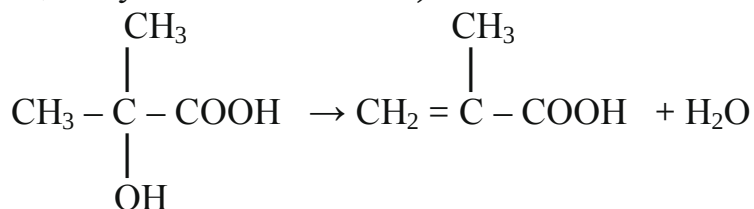
Отдельные представители.

Акриловая (пропеновая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, тяжелее воды; температура плавления 13°C , температура кипения 140°C , смешивается с водой во всех соотношениях. Широко используется для получения различных полимеров. Акриловая кислота легко полимеризуется, давая высокомолекулярную полиакриловую кислоту:



Полимерные эфиры акриловой кислоты применяются для получения плёнообразующих веществ, связующих веществ и пластстических масс.

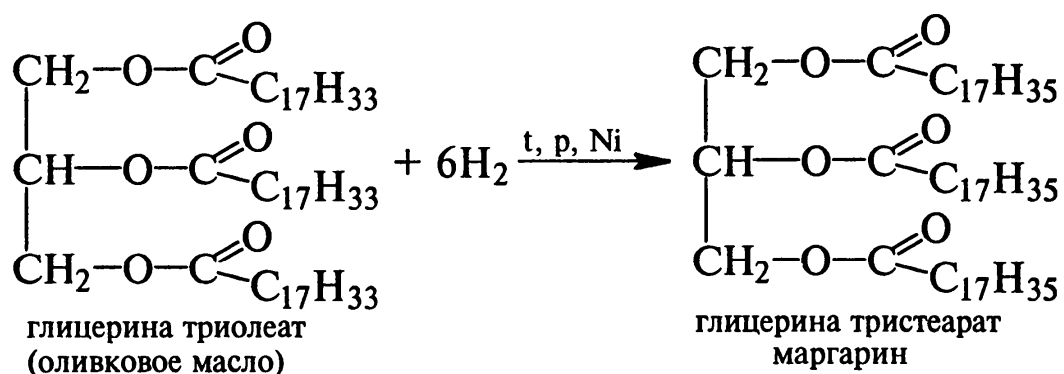
Метакриловая кислота (α -метилакриловая кислота) – бесцветная жидкость (температура плавления 16°C , температура кипения $160,5^\circ\text{C}$). Получается отщеплением воды от α -оксиизомасляной кислоты (которая в свою очередь, получается из ацетона).



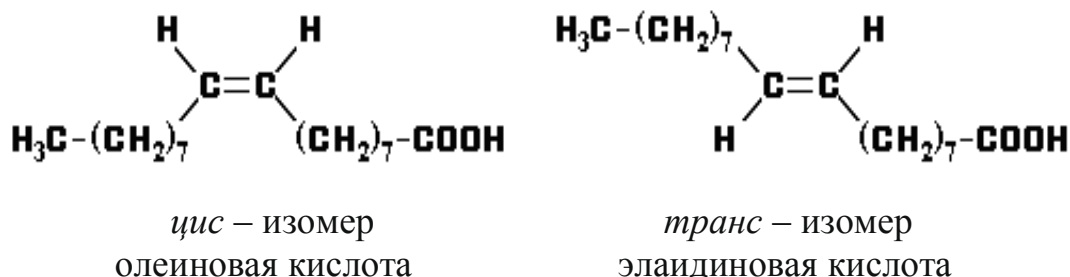
Метакриловая кислота легко полимеризуется. Высокомолимерные сложные эфиры метакриловой кислоты применяются для производства прозрачных стекловидных пластических масс – органического стекла (плексиглас).

Олеиновая кислота $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – представляет собой маслянистую бесцветную жидкость (плотность $0,9 \text{ г/см}^3$), без запаха, температура плавления 16°C , температура кипения 225°C . Олеиновая кислота распространена в природе в виде сложных эфиров глицерина, она входит в состав растительных масел. Олеиновая кислота в особенно больших количествах входит в состав оливкового, миндального и подсолнечного масел.

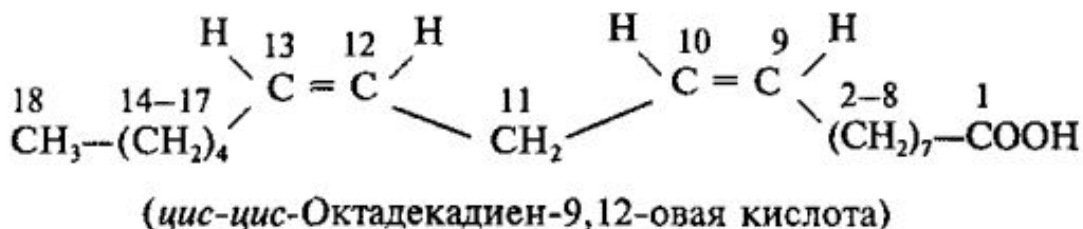
При восстановлении водородом в присутствии катализаторов превращается в кислоту предельного ряда - стеариновую. Этот процесс играет важную роль при производстве маргарина.



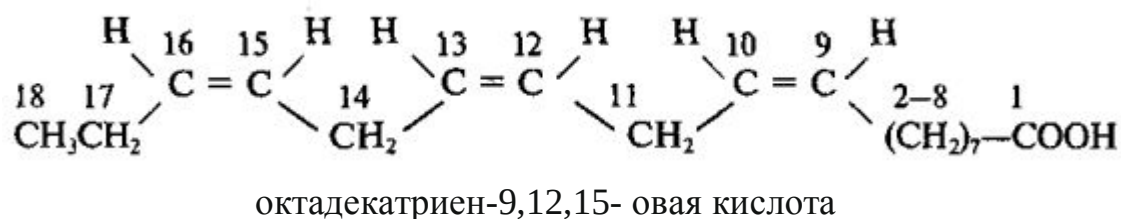
При действии небольших количеств азотистой кислоты олеиновая кислота превращается в твёрдый изомер – элаидиновую кислоту.



Линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ - светло-жёлтая маслянистая жидкость, температура плавления ($-5^{\circ}C$), температура кипения $230^{\circ}C$. В виде сложных эфиров глицерина входит в состав соевого и конопляного масел.

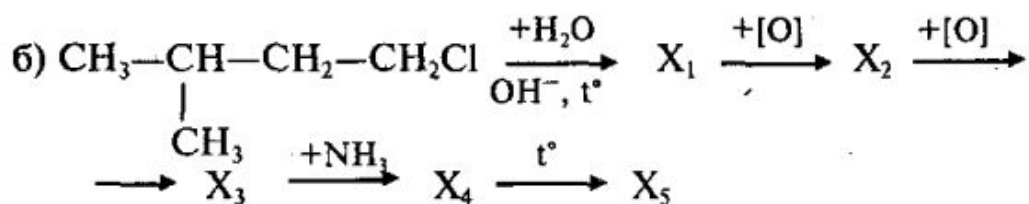
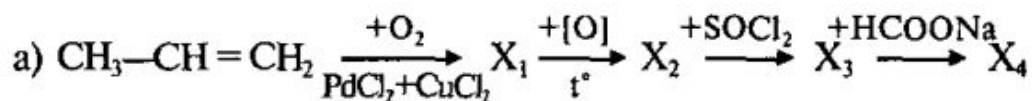


Линоленовая кислота $C_{17}H_{29}COOH$ – маслянистая жидкость светло-жёлтого цвета, нерастворимая в воде и хорошо растворимая в органических растворителях. Вместе с линолевой кислотой относятся к незаменимым жирным кислотам. Сложные эфиры этих кислот используют в производстве лаков, красок, эмалей (высыхающие масла).



Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какова общая формула одноосновных карбоновых кислот?
2. По каким признакам классифицируются карбоновые кислоты?
3. Каковы тривиальные названия первых семи гомологов предельных одноосновных карбоновых кислот?
4. Какие виды изомерии характерны для предельных одноосновных карбоновых кислот?
5. Каковы особые свойства муравьиной кислоты?
6. Напишите уравнение этерификации уксусной кислоты с изоамиловым спиртом
7. Применение высших карбоновых кислот
8. Напишите структурные формулы изомеров гексановой кислоты и назовите по систематической и рациональной номенклатуре
9. Приведите примеры двухосновных карбоновых кислот. В какие химические свойства вступают двухосновные карбоновые кислоты?
10. Сколько миллилитров уксусной кислоты (пл. 1,064) с массовой долей 60% надо взять для приготовления 0,02М раствора объемом 5 л?
11. Выведите формулу карбоновой кислоты, имеющей следующий состав: С (62,0%), О (27,6%), Н (10,4%). Плотность вещества по водороду равна 58. Напишите структурные формулы изомеров этой предельной одноосновной кислоты и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
12. Напишите структурные формулы следующих карбоновых кислот:
 - а) 2 - метилбутановая кислота
 - б) 2,2 - диметилпропановая кислота
 - в) 2,4,4 - триметилгексановая кислота
 - г) 2,2,4,4-тетраметил-3,5-диэтилгептановая кислотаНазовите их по рациональной номенклатуре
13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
 - б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
14. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



ТЕСТЫ К 20 ГЛАВЕ:

1. Какое соединение вступает в реакцию этерификации с уксусной кислотой?
А) бутаналь
В) бутанол
С) бутанон
D) ацетон
2. При восстановлении какого вещества образуется альдегид?
А) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COH}$
В) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
С) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
D) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}$
3. Сколько σ - и π – связей содержится в молекуле уксусной кислоты?
А) 7 σ
В) 6 σ и 1 π
С) 1 σ и 6 π
D) 7 σ и 1 π
4. Как называется реакция взаимодействия карбоновой кислоты и спирта в присутствии концентрированной серной кислоты?
А) реакция замещения
В) реакция этерификации
С) реакция ионного обмена
D) окислительно – восстановительная реакция
5. Какая кислота является двухосновной?
А) уксусная кислота
В) янтарная кислота
С) пальмитиновая кислота
D) стеариновая
6. Какая группа является функциональной для карбоновых кислот?
А) гидроксильная
В) карбоксильная
С) карбонильная
D) нитрогруппа
7. Какая из кислот придаёт прогорклый вкус долго хранившему маслу?
А) бутановая кислота
В) пальмитиновая кислота
С) стеариновая кислота
D) пропановая кислота
8. С какими из приведённых веществ муравьиная и уксусная кислота по-разному вступают во взаимодействие?
А) гидроксид калия

- В) карбонат кальция
С) раствор оксида серебра (I) в аммиаке
D) магний
9. Укажите название изомера масляной кислоты
А) валериановая кислота
В) пентановая кислота
С) 2-метилпропановая кислота
D) щавелевая кислота
10. Как называется кислота следующего строения?
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$
А) 1,2 - диметилбутановая кислота
В) 2, 3 - диметилпентановая кислота
С) 3, 4 - диметилгексановая кислота
D) Изовалериановая кислота
11. Какие виды изомерии присущи карбоновым кислотам?
А) изомерия кратных связей
В) изомерия углеродного скелета
С) изомерия положения функциональной группы
D) межклассовая изомерия с альдегидами
12. Какая из перечисленных кислот самая сильная?
А) муравьиная
В) уксусная
С) пропановая
D) хлоруксусная
13. Какая кислота обладает хорошим консервирующим действием и используется для получения красителей?
А) валериановая
В) кротоновая
С) бензойная
D) масляная
14. Реакция этерификации – это взаимодействие карбоновых кислот:
А) со щелочами
В) со спиртами
С) с галогенами
D) с солями
15. Какое соединение получится при восстановлении водородом олеиновой кислоты?
А) масляная кислота
В) адипиновая кислота
С) янтарная кислота
D) стеариновая кислота

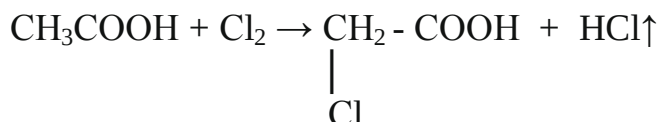
16. Определите одноосновную карбоновую кислоту, содержащую 54,55% углерода
A) муравьиная
B) уксусная
C) масляная
D) валериановая
17. Укажите многоосновные карбоновые кислоты
1) уксусная
2) бензойная
3) щавелевая
4) стеариновая
5) адипиновая
6) олеиновая
7) янтарная
8) акриловая
A) 1,2,4
B) 2,5,8
C) 3,5,7
D) 2,6,7
18. Укажите степень окисления и тип гибридизации атома углерода в муравьиной кислоте
A) 0; sp^2
B) +2; sp^2
C) +1; sp
D) +1; sp^3
19. Массовая доля кислорода в уксусной кислоте составляет:
A) 36,4%
B) 49,8%
C) 53,3%
D) 26,6%
20. Какая из кислот является капроновой?
A) CH_3COOH
B) C_3H_7COOH
C) C_4H_9COOH
D) $C_5H_{11}COOH$

Примеры решения задач

Задача 91. Каким образом можно осуществить реакции: ацетат натрия $\rightarrow$ уксусная кислота $\rightarrow$ хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.

Решение. Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют её из её солей: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.

Уксусная кислота на свету реагирует с хлором:

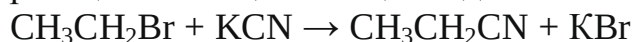


Задача 92. Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

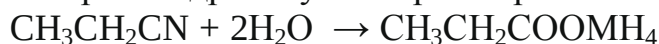
Решение. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

В молекуле пропионовой кислоты содержится три атома углерода, а в молекуле бромэтана — два.

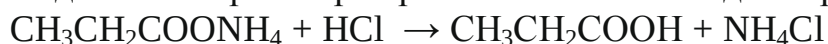
Дополнительный атом углерода можно ввести в состав молекулы, используя реакцию замещения с цианидом калия:



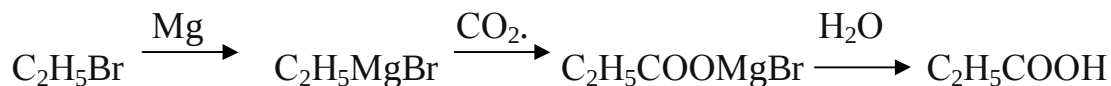
В этой реакции образуется нитрил пропионовой кислоты (этилцианид), который гидролизуеться при нагревании с образованием пропионата аммония:



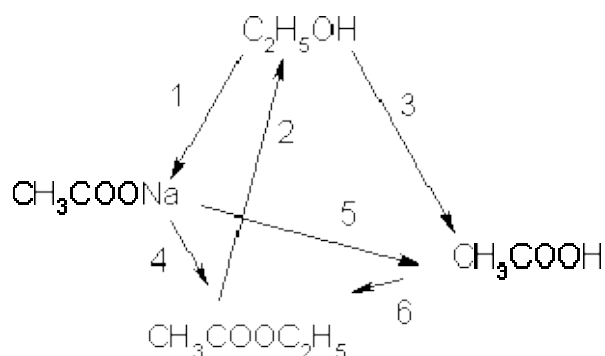
Подкисление раствора пропионата аммония дает пропионовую кислоту:



Другой способ решения этой задачи связан с использованием магнийорганических соединений и может быть проиллюстрирован схемой:



Задача 93. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Решение.

- 1) Этанол окисляется до ацетата натрия хроматом натрия в щелочном растворе:

$$3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 7\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COONa} + 4\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6].$$
- 2) Этилацетат гидролизуетея под действием щелочей:

$$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$
- 2) Этанол окисляется до уксусной кислоты дихроматом калия в кислом растворе:

$$5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}.$$
- 4) Этилацетат можно получить из ацетата натрия действием этилиодида:

$$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}.$$
- 5) Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов:

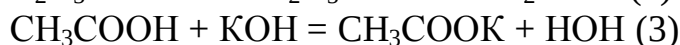
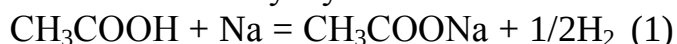
$$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$$
- 6) Сложный эфир образуется при нагревании уксусной кислоты с этанолом в присутствии серной кислоты:



Задача 94. На нейтрализацию 26,6 г смеси уксусной кислоты, ацетальдегида и этанола израсходовано 44,8 г 25%-го раствора гидроксида калия. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком металлического натрия выделилось 3,36 л газа при н.у. Вычислите массовые доли веществ в данной смеси.

Решение.

С металлическим натрием Na будут реагировать уксусная кислота и этанол, а с KOH – только уксусная кислота. Составим уравнения реакций:



Найдем количества веществ исходных реагентов и проведем расчеты по уравнениям реакций:

$$\nu(\text{KOH}) = 44,8 \cdot 0,25 / 56 = 0,2 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \cdot 60 = 12 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = (12/26,6) \cdot 100 = 45,11\%.$$

Количество вещества водорода, выделившегося в двух реакциях:

$$\nu(\text{H}_2) = 3,36 / 22,4 = 0,15 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2), \text{ выделившегося в реакции (1),} - 0,1 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2) \text{ в реакции (2):}$$

$$0,15 - 0,1 = 0,05 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \cdot 46 = 4,6 \text{ г}$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 17,29\%.$$

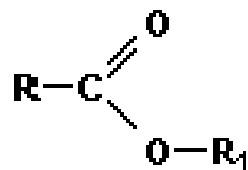
$$\omega(\text{CH}_3\text{CHO}) = 100 - 45,11 - 17,29 = 37,6\%.$$

Глава 21

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ И МЫЛА

21.1. Сложные эфиры. Номенклатура и изомерия

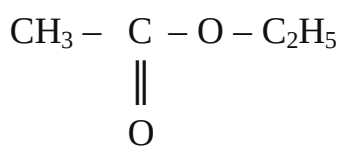
Среди функциональных производных карбоновых кислот особое место занимают **сложные эфиры**. Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, у которых атом водорода в карбоксильной группе замещён на углеводородный радикал. Общая формула сложных эфиров:



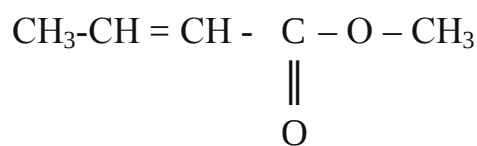
где R - радикал от кислоты, R' – радикал от спирта

В сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах, радикалом R является атом водорода.

Названия сложных эфиров производят от названия, углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания "-овая кислота" используют суффикс "ат", например:



этилацетат

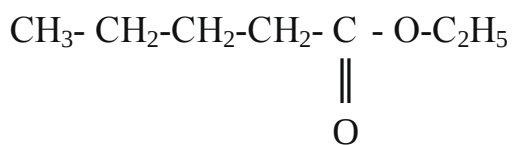


метилбутен-2 -ат

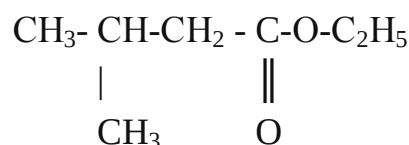
Часто сложные эфиры называют по тем остаткам кислот и спиртов, из которых они состоят. Так, рассмотренные выше сложные эфиры могут быть названы: этановоэтиловый эфир, кротоновометиловый эфир.

Для сложных эфиров характерны **три вида изомерии**:

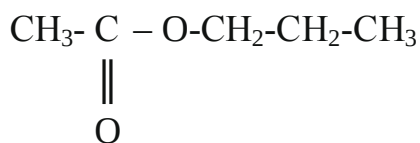
1. Изомерия углеродной цепи, начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта, например:



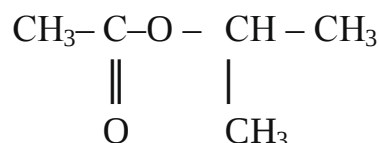
этилбутират



этилизобутират

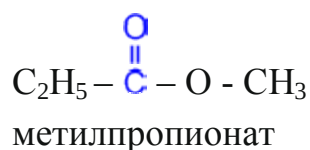
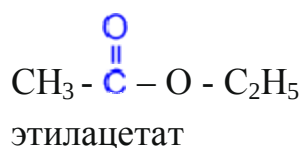


пропилацетат

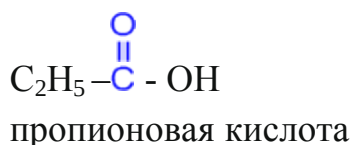
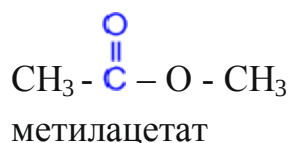


изопропилацетат

2. Изомерия положения сложноэфирной группировки -CO-O-. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах которых содержится не менее 4 атомов углерода, например:



3. Межклассовая изомерия с карбоновыми кислотами, например:



Для сложных эфиров, содержащих неперекисную кислоту или неперекисный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и цис-транс-изомерия.

21.1.1. Физические свойства

Сложные эфиры низших предельных карбоновых кислот и спиртов представляют собой летучие, малорастворимые или практически нерастворимые в воде жидкости. Многие из них имеют приятный запах. Так, например, бутилбутират имеет запах ананаса, изоамилацетат — запах груши и т.д. Поэтому многие сложные эфиры применяются для изготовления «фруктовых эссенций».

Сложные эфиры имеют, как правило, более низкую температуру кипения, чем соответствующие им кислоты. Например, стеариновая кислота кипит при 232⁰С (p=15 мм рт. ст.), а метилстеарат — при 215⁰С (p =15 мм рт. ст.). Объясняется это тем, что между молекулами сложных эфиров отсутствуют водородные связи. Физические свойства некоторых алкилацетатов показаны в табл. 51.

Таблица 51

Физические свойства некоторых алкилацетатов

Название	Формула	t _{кип.} , °С	Плотность, г/см ³
Метилацетат	CH ₃ COOCH ₃	57	0,9317
Этилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77	1,3723
Пропилацетат	CH ₃ COOC ₃ H ₇	102	1,3843
Изопропилацетат	CH ₃ COOCH ₂ (CH ₃) ₂	89	1,3775
Бутилацетат	CH ₃ COOC ₄ H ₉	126	1,3948
Изоамилацетат	CH ₃ COOCH ₂ (CH) ₂ (CH ₃) ₂	142	1,4008

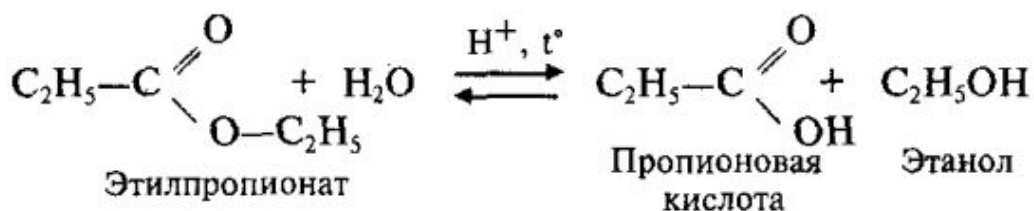
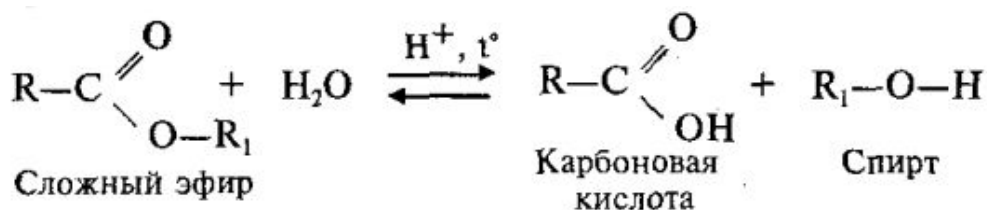
Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов — воскообразные вещества, не имеют запаха, в воде не растворимы, хорошо растворимы в органических растворителях (спирте и диэтиловом эфире)

Пчелиный воск представляет собой в основном мирицилпальмитат ($C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$).

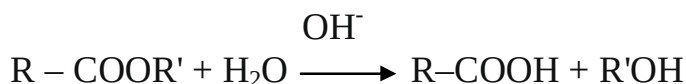
21.1.2. Химические свойства

1. Гидролиз (омыление)

Как уже было сказано выше, реакция этерификации является обратимой, поэтому в присутствии кислот будет протекать обратная реакция, называемая гидролизом, в результате которой образуются исходные жирные кислоты и спирт:



Реакция гидролиза катализируется и щелочами; в этом случае гидролиз необратим:



так как получающаяся карбоновая кислота со щелочью образует соль:

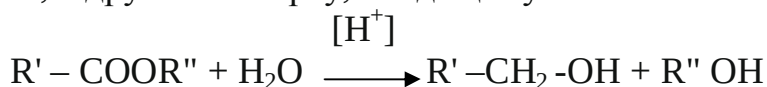


2. Присоединение.

Сложные эфиры, имеющие в своем составе непредельную кислоту или спирт, способны к реакциям присоединения. Например, при каталитическом гидрировании они присоединяют водород.

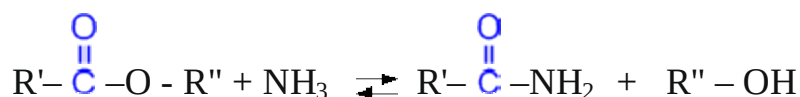
3. Восстановление.

Восстановление сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов: один из них по числу углеродных атомов соответствует исходной кислоте, а другой — спирту, входящему в состав сложного эфира:



4. Образование амидов кислот

Под действием аммиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты:



21.1.3. Важнейшие представители.

Этилацетат - бесцветная жидкость с приятным запахом, температура кипения 77⁰С, умеренно растворим в воде. Применяют в качестве растворителя для растворения нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и других полимерных материалов. Используют также и в пищевой промышленности, и в парфюмерии.

Амилацетаты также хорошие растворители для нитроцеллюлозы. Изоамилацетат – используется в пищевой промышленности (грушевая эссенция)

Акрилаты и полиакрилаты. *Метилакрилат* $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом. Температура кипения 80⁰С. Получают из ацетилена, СО и метанола в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Легко полимеризуется в присутствии инициаторов свободных радикалов и образует бесцветную эластичную массу – полиметилакрилат, используют для производства плёнок, листов органического стекла и клеев.

Метилметалакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ – для изготовления органического стекла.

Полиэфиры – полимеры, которые получают из дикарбоновых кислот или их ангидридов и многоатомных спиртов (гликолей и глицерина). Из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля получают полиэфир полиэтилентерефталат. Применяют этот полимер для изготовления синтетического волокна – *лавсана*, которое широко применяется в текстильной промышленности.

Применение



21.2. Жиры

Жиры широко распространены в природе. Наряду с углеводами и белками они входят в состав всех животных и растительных организмов и составляют одну из основных частей нашей пищи.

Жиры – это смесь сложных эфиров, образованных трёхатомным спиртом глицерином и высшими жирными карбоновыми кислотами.

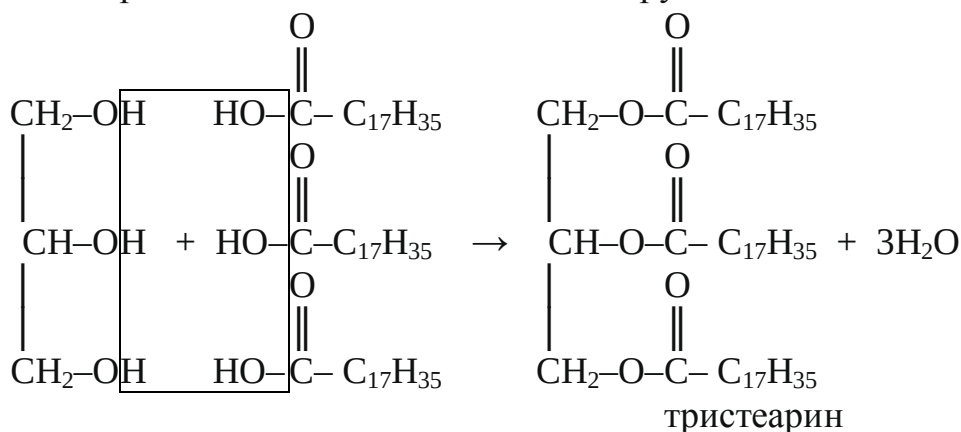


R_1, R_2, R_3 – углеводородные радикалы высших жирных кислот, могут быть одинаковыми или разными.

Общее название таких соединений - **триглицериды** или триацилглицерины, где ацил - остаток карбоновой кислоты $-\text{C}(\text{O})\text{R}$.

В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и ненасыщенных (олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевой $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, линоленовой $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$).

При нагревании жиров с водой (в щелочной среде) французский учёный Шеврель Мишень Эжен установил, что жиры расщепляются и образуют глицерин и различные карбоновые кислоты. Французский химик М.Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс – он синтезировал жир, нагревая глицерин со стеариновой кислотой в запаянных трубках:



По происхождению **жиры** подразделяют на **животные** и **растительные**. К животным жирам относят свиной и говяжий жиры, барсучье сало, жиры млекопитающих, рыбий жир.

Жиры животного происхождения обычно твердые и содержат преимущественно насыщенные (предельные) жирные кислоты ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ пальмитиновая, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеариновая). Исключение жидкий рыбий жир.

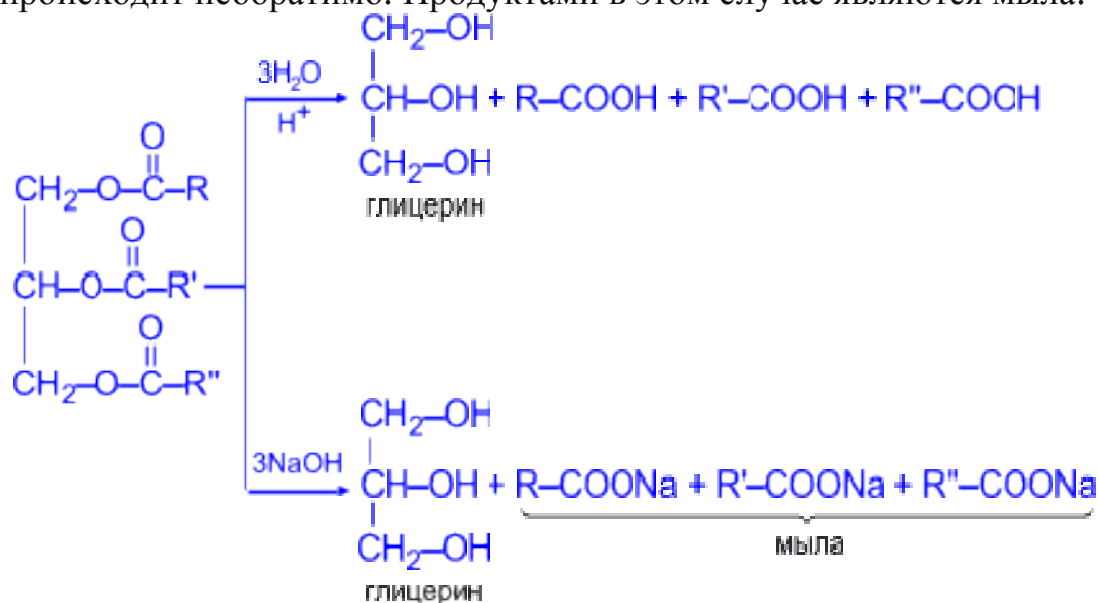
Растительные жиры (масла) обычно содержат ненасыщенные жирные кислоты в цис-форме относительно двойной связи. Двойных связей может быть одна в олеиновой кислоте $C_{17}H_{33}COOH$ (кукурузное масло), две в линолевой кислоте $C_{17}H_{31}COOH$ (хлопковое масло), три в линоленовой кислоте $C_{17}H_{29}COOH$ (льняное масло) (исключение – кокосовое масло). Исключением составляет пальмовое масло.

21.2.1. Физические свойства

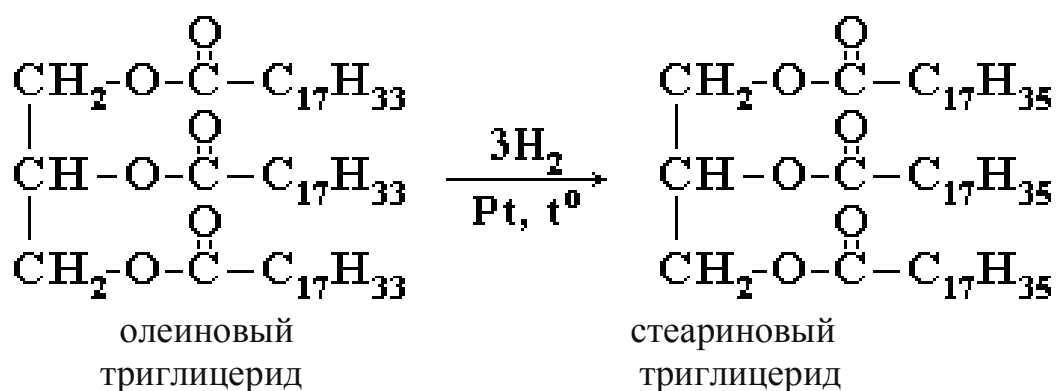
Жиры (триглицериды), добываемые из семян и плодов растений, часто называют растительными маслами. Жиры, образованные предельными кислотами, – твёрдые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтаноле и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются маслами. Твёрдые жиры (говяжий, бараний, свиной) состоят из триглицеридов предельных (твёрдых) кислот, жидкие (подсолнечное масло, оливковое масло, льняное масло) состоят из триглицеридов непредельных (жидких) кислот. Гусиный жир легко плавится, он относится к жирам промежуточного состояния.

20.2.2. Химические свойства

1. Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция *гидролиза*, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются мыла.



2. **Гидрогенизация (гидрирование)** – процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твёрдые жиры.



Этот продукт - искусственное сало, саломас. Он идёт на изготовление маргарина и других продуктов питания.

Маргарин – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

3. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число, которое показывает, сколько граммов йода может присоединиться по двойным связям к 100 г жира. При контакте с воздухом происходит прогоркание жиров, в основе которого лежит окисление по двойным связям (образуются альдегиды и кислоты с короткой цепью) и гидролиз под действием микроорганизмов.

20.2.3. Применение

Жиры широко используются в промышленности (получение глицерина, жирных кислот, мыла). Льняное масло, сваренное с PbO, называется **олифой**, которая применяется для приготовления масляных красок.

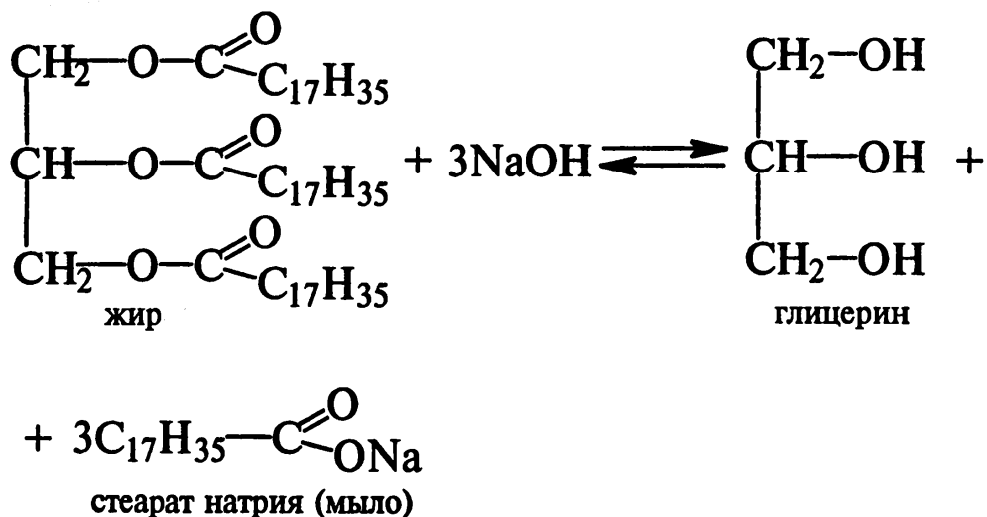
Жиры выполняют в организме различные функции:

1. Строительная
2. Энергетическая (с жирами организм получает большое количество энергии, при полном расщеплении 1г жира до CO₂ и H₂O освобождается 38,9 кДж энергии)
3. Защитная (жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы)
4. Запасаящая (после приёма в пищу жиров долго сохраняется ощущение сытости).

Жиры обеспечивают 50% энергии, требуемой человеку, поэтому человеку необходимо потреблять 70÷80 г жиров в день. В кишечнике под влиянием ферментов жиры подвергаются гидролизу на глицерин и органические кислоты. Многие животные и человек используют жир в качестве теплоизолирующей оболочки, например, у некоторых морских животных толщина жирового слоя достигает одного метра.

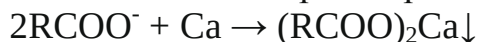
20.3. Мыла и моющие средства

Мыла - это соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов. Обычные мыла состоят главным образом из смеси пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Мыла получают при гидролизе жиров в присутствии щелочей:



Отсюда реакция, обратная этерификации получила названия **реакции омыления**. Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*.

Обычное мыло плохо стирает в жёсткой воде и совсем не стирает в морской воде, так как содержащие в ней ионы кальция и магния дают с высшими кислотами нерастворимые в воде соли:



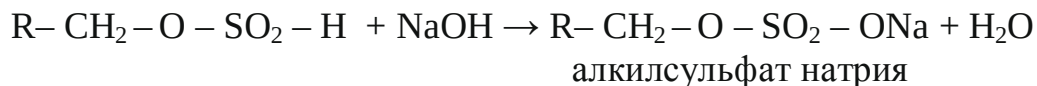
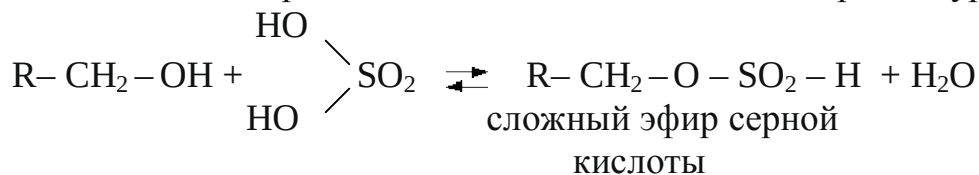
Омыление жиров может протекать и в присутствии серной кислоты (кислотное омыление). При этом получают глицерин и высшие карбоновые кислоты. Последние действием щелочи или соды переводят в мыла.

Исходным сырьем для получения мыла служат растительные масла (подсолнечное, хлопковое и др.), животные жиры, а также гидроксид натрия или кальцинированная сода. Растительные масла предварительно подвергаются гидрогенизации, т. е. их превращают в твердые жиры. Применяются также заменители жиров - синтетические карбоновые жирные кислоты с большой молекулярной массой.

Производство мыла требует больших количеств сырья, поэтому поставлена задача получения мыла из непищевых продуктов. 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 атома углерода, - хозяйственное мыло и мыло для технических целей. Как синтетическое мыло, так и мыло, получаемое из жиров, плохо моет в жесткой воде. Поэтому наряду с мылом из синтетических кислот производят моющие

средства из других видов сырья, 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 свойствами. 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.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Укажите физические свойства, химические свойства и биологическое значение жиров
- Составьте уравнение гидролиза сложного эфира, образованного глицерином и масляной кислотой
- Напишите формулу жидкого мыла
- Напишите реакцию получения мыла в лабораторных условиях
- Напишите структурную формулу сложного эфира, образованного глицерином с пальмитиновой, стеариновой кислотами
- Сколько граммов кислоты и спирта получится в результате гидролиза метилпропионата массой 80 г?
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$
 - б) $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- Напишите структурные формулы ряда эссенций, образующихся в реакциях этерификации между:
 - а) масляной кислотой и этиловым спиртом (ананасовая эссенция),
 - б) изовалериановой кислотой и амиловым спиртом (апельсиновая эссенция),
 - в) изовалериановой кислотой и изоамиловым спиртом (яблочная эссенция).
- Напишите развёрнутую структурную формулу сложного эфира: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$. Назовите по рациональной и систематической номенклатуре

ТЕСТЫ К 21 ГЛАВЕ:

1. К какому классу органических соединений относятся жиры?
А) углеводы
В) сложные эфиры
С) простые эфиры
D) многоатомные спирты
2. Какова функция липидов в клетке?
А) каталитическая
В) транспортная
С) информационная
D) энергетическая
3. В состав жидких жиров входит остаток:
А) стеариновой кислоты
В) пальмитиновой кислоты
С) олеиновой кислоты
D) капроновой кислоты
4. В процессе обмена веществ, при гидролизе жира образуются:
А) глицерин и жирные кислоты
В) глюкоза
С) крахмал
D) фруктоза
5. Какой постоянный продукт входит в состав различных жиров и выделяется при их гидролизе?
А) карбоновые кислоты
В) глицерин
С) стеариновая кислота
D) линолевая кислота
6. Из каких веществ образованы твёрдые жиры?
1 - стеариновая кислота, 2 - уксусная кислота
3 - пальмитиновая кислота 4 – линолевая кислота
5 – масляная кислота 6 – олеиновая кислота
7 – глицерин 8 - гликоль
А) 2,5,8 В) 1,3,7 С) 2,3,4 D) 1,6,7
7. Какие из следующих веществ могут образовываться при гидролизе масел?
1 – бутановая кислота, 2 - глицерин
3 - стеариновая кислота 4 – пальмитиновая кислота
5 – олеиновая кислота 6 – линолевая кислота
7 – линоленовая 8 - этиленгликоль
А) 1,2,3,4
В) 1,3,5,7
С) 2,4,6,7
D) 2,5,6,7

8. Сколько граммов стеариновой кислоты образуется при гидролизе 296,7 г тристеарата?
(Относительная молекулярная масса тристеарата равна 890, стеариновой кислоты - 284)
A) 250
B) 266
C) 278
D) 284
9. При расщеплении из 1 г жира выделяется количество энергии (кДж):
A) 9,2
B) 17,6
C) 9,3
D) 8,1
10. Мыло образуется при взаимодействии жира:
A) со щелочью
B) со спиртом
C) с серной кислотой
D) с поваренной солью
11. Жиры растворяются в:
A) воде
B) кислоте
C) ацетоне
D) водном растворе соды
12. Взрослому человеку в сутки необходимо жира (г):
A) 50
B) 100
C) 20
D) 10
13. Первые исследователи по выявлению химического строения жиров провели:
A) К.В.Шееле и М.Э.Шеврель
B) М.Бертло
C) А.Вюрц
D) А.Л.Лавуазье
14. Какой многоатомный спирт получается при гидролизе жиров?
A) этиленгликоль
B) этанол
C) пропиленгликоль
D) глицерин

Примеры решения задач

Задача 95. Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава $C_3H_6O_2$. Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н.у.) оксида углерода (IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль кислоты.

Решение. Известно, что оксид углерода (IV) выделяется при взаимодействии карбоната натрия с кислотой. Кислота состава $C_3H_6O_2$ может быть только одна - пропионовая, CH_3CH_2COOH . $C_2H_5COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_2H_5COONa + CO_2 \uparrow + H_2O$. По условию, выделилось 22,4 л CO_2 , что составляет 1 моль, значит кислоты в смеси также было 1 моль. Молярная масса исходных органических соединений равна: $M(C_3H_6O_2) = 74$ г/моль, следовательно 148 г составляют 2 моль.

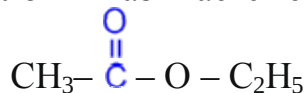
Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит это - сложный эфир: $RCOOR' + NaOH \rightarrow RCOONa + R'OH$.

Составу $C_3H_6O_2$ отвечают два сложных эфира: этилформиат $HCOOC_2H_5$ и метилацетат CH_3COOCH_3 . Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат. Поскольку в смеси было по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

Ответ: 50% CH_3CH_2COOH , 50% CH_3COOCH_3 .

Задача 96. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

Решение. Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, $C_nH_{2n}O_2$. Значение n можно определить из плотности по водороду: $M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88$ г/моль, откуда $n = 4$, то есть эфир содержит 4 атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два. Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:



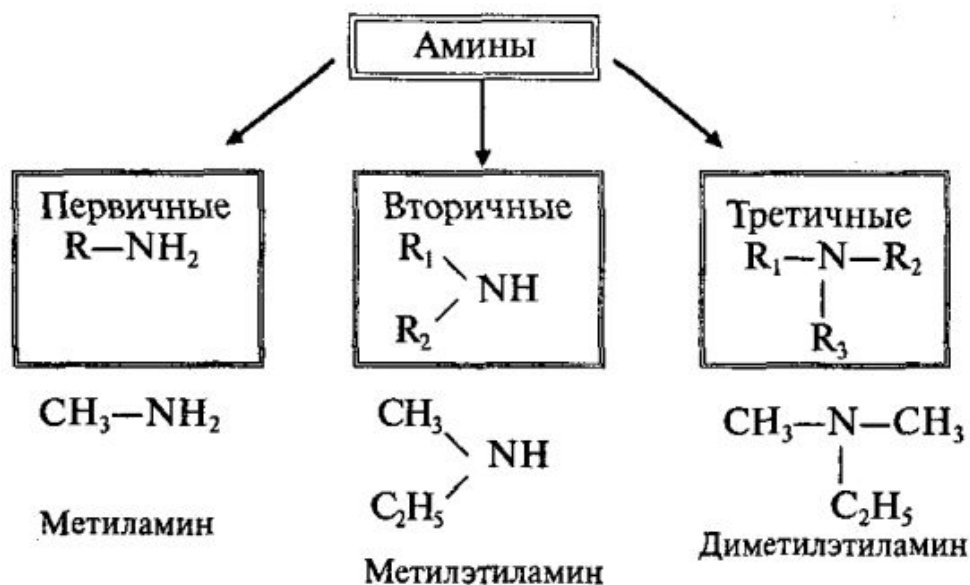
Ответ: этилацетат $CH_3COOC_2H_5$.

Глава 22

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

22.1. Аминосоединения, классификация.

Амины – это органические соединения, которые рассматривают как производные аммиака (NH_3), в молекуле которого атомы водорода (один, два или три) замещены углеводородными радикалами:



Группа $-\text{NH}_2$ называется аминогруппой.

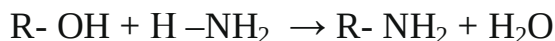
Амины классифицируют по двум структурным признакам:

1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
2. По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

Амины	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ трифениламин
Смешанные	-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3$ метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ диметилфениламин

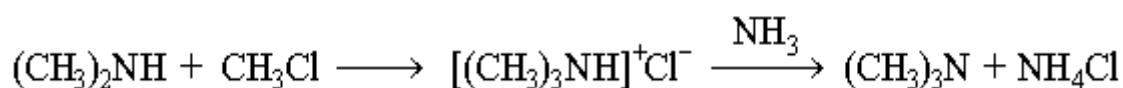
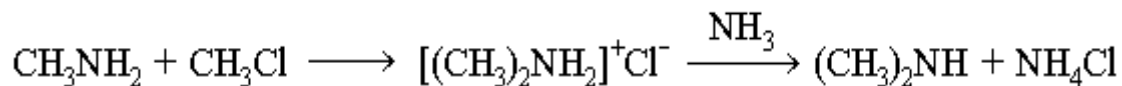
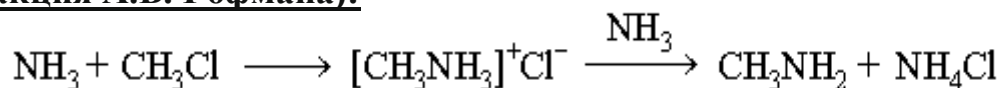
22.1.2. Способы получения

1. Пропусканием паров спиртов и аммиака при 300⁰С над катализатором Al₂O₃



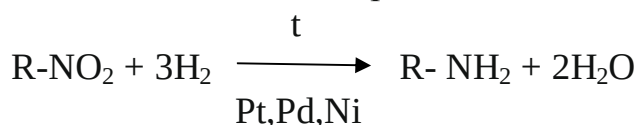
2. Нагревание алкилгалогенидов с аммиаком приводит к образованию смеси первичных, вторичных и третичных аминов, которые дегидрогалогенируются при действии оснований

(реакция А.В. Гофмана):



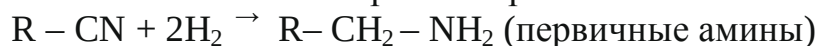
В основе этих превращений лежит реакция нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах. Роль нуклеофила играют молекулы аммиака и аминов, имеющие неподелённую пару электронов на атоме азота.

3. Восстановление нитросоединений – получают первичные амины.

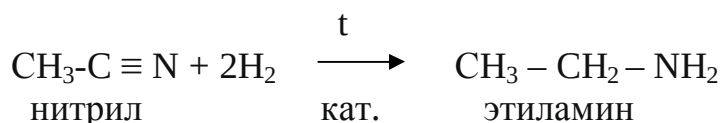
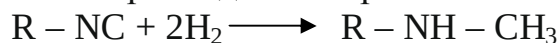


Для восстановления можно использовать цинк в кислой среде или алюминий в щелочной среде.

4. Восстановление нитрилов карбоновых кислот



Изонитрилы дают вторичные амины:



уксусной кислоты

22.1.3. Физические свойства

При обычной температуре только низшие жирные первичные амины – метиламин, диметиламин, триметиламин – газообразные вещества, имеют запах аммиака. Хорошо растворяются в воде. Средние члены алифатического ряда – жидкости; с резким запахом гниющей рыбы, высшие – твёрдые вещества без запаха. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов увеличиваются t°кип. и t°пл., растворимость в воде уменьшается. Физические свойства некоторых алкиламинов представлены в табл. 52.

Физические свойства некоторых алкиламинов

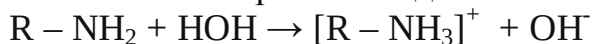
Название амина	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	Плотность, г/см ³
Аммиак	NH ₃	-77,7	-33,0	
Метиламин	CH ₃ -NH ₂	-93,5	- 6,3	0,769
Этиламин	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	-81,0	16,5	0,706
Диметиламин	CH ₃ -NH-CH ₃	-96,0	7,4	0,680
Триметиламин	(CH ₃) ₃ -N	-124,0	3,5	0,662
Пропиламин	C ₃ H ₇ NH ₂	-83,0	47,8	0,7173
Дипропиламин	(C ₃ H ₇) ₂ NH	-39,6	110,7	0,738
Трипропилметан	(C ₃ H ₇) ₃ N	-93,5	156,0	0,757
Диэтиламин	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-50,0	55,5	0,706
Триэтиламин	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114,8	89,5	0,723

Связь N-H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O-H). Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой.

22.1.4. Химические свойства

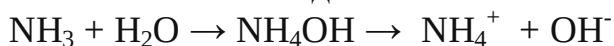
Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему свойства. Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподелённую пару электронов, поэтому алифатические амины подобно аммиаку проявляют **основные свойства**, причем они являются более сильными основаниями, чем аммиак. Это объясняется тем, что радикалы CH₃-, C₂H₅- увеличивают электронную плотность на атоме азота, а фенильный радикал C₆H₅- уменьшает её.

1. Щелочная реакция растворов аминов объясняется образованием гидроксильных ионов при взаимодействии аминов с водой:

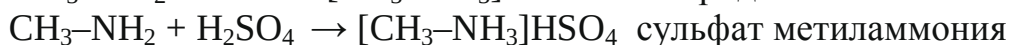
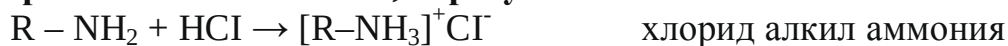


гидроксид алкиламмония

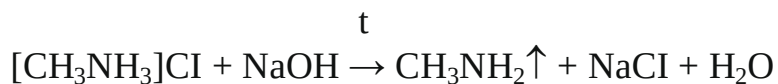
аналогично взаимодействию аммиака с водой



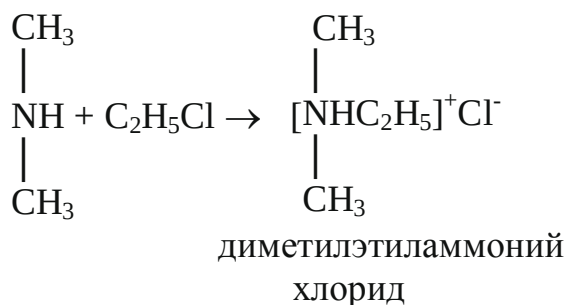
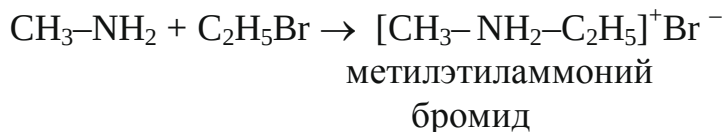
2. Амины в чистом виде или в растворах **взаимодействуют с минеральными кислотами, образуя соли**:



Соли аминов - твёрдые вещества, хорошо растворимые в воде. При действии на соли аминов щелочей при нагревании выделяются свободные амины:

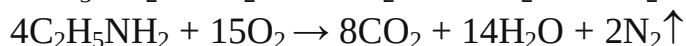


3. Алкилирование аминов галогеналканами приводит к солям аммония.



4. Горение аминов.

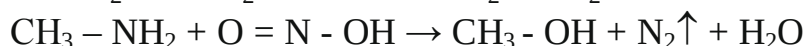
Амины, особенно ароматические, легко окисляются на воздухе. В отличие от аммиака, они способны воспламеняться от открытого пламени, образуя азот, углекислый газ и воду:



5. Взаимодействие с азотистой кислотой.

Характерной реакцией, позволяющей различать первичные, вторичные, третичные амины, является действие азотистой кислоты на амины:

● **Первичные** алифатические амины с HNO_2 образуют *спирты, алкены или другие вещества и выделяют азот*:



● **Вторичные амины** (алифатические и ароматические) под действием HNO_2 превращаются в **нитрозосоединения**

● Реакции с **третичными аминами** приводит к образованию неустойчивых солей и не имеет практического значения.

22.1.5. Применение

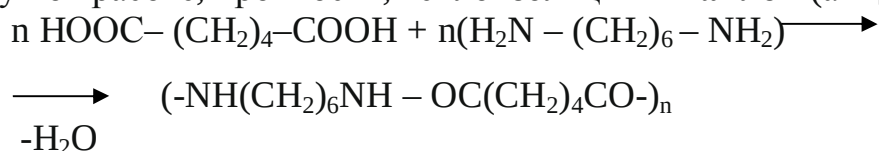
Амины, обладающие запахом рыбы, служат приманкой в борьбе с полевыми грызунами. Некоторые амины применяются как растворители для извлечения урана из сернокислотных растворов.

Метиламин применяется в органическом синтезе для получения лекарственных веществ, красителей и поверхностно-активных веществ.

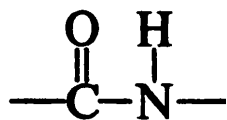
Диметиламин используют в синтезе лекарственных веществ и растворителей (диметилформамид), триэтиламин используют в органическом синтезе в качестве исходного вещества, растворителя и основного катализатора.

Этилендиамин является важным исходным сырьём для синтеза аналитических реагентов. Соли этилендиамина с высшими карбоновыми кислотами применяются в текстильной промышленности в качестве умягчителей.

Поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (твёрдое вещество, температура плавления равна 42⁰С) получают полиамиды с высокой температурой плавления, способные в размягчённом состоянии вытягиваться в прочные нити - синтетическое волокно, близкое к натуральному шёлку по красоте, прочности, теплоизоляции – **найлон** (анид).



продукт поликонденсации



амидная или пептидная группа, характерная для белков

22.2. Ароматические амины

Ароматические амины являются производными аммиака, в которых группа **-NH₂** связана непосредственно с углеродом бензольного кольца. В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с азотом группы NH₂ ароматические амины бывают первичные, вторичные и третичные. Могут существовать и жирно-ароматические амины, т.е. амины, в состав которых входят не только ароматические, но и жирные радикалы.

Ароматические амины с аминогруппой в ядре:

По рациональной номенклатуре - от названия заместителей у атомов азота и названия ароматического радикала. Положение заместителей в бензольном кольце обозначается или цифрами или (если их не более двух) названиями изомеров - орто, мета, пара.

C₆H₅-NH₂
аминобензол
фениламин
(анилин)

C₆H₅ - NH - C₆H₅
дифениламин
фениламинобензол

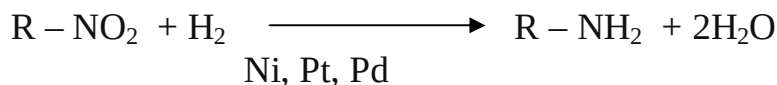
Ароматические амины, производные толуола называются толуидинами, ксилола - ксилидинами

В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с азотом группы **-NH₂**, ароматические амины бывают первичными, вторичными и третичными. Могут существовать и жирно- ароматические.

22.2.1. Способы получения

Первичные амины - общая формула **Ar-NH₂**:

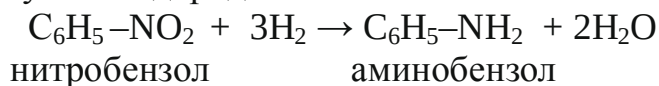
1. Восстановление нитросоединений:



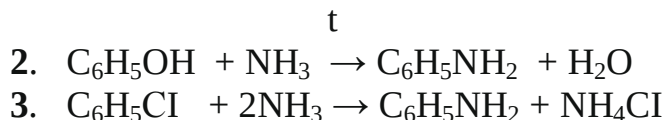
Важнейший ароматический амин – **анилин**. Впервые анилин получен в 1826 г. в результате перегонки индиго с известью. В 1842 г. его **получил Н.Н.Зинин** – при восстановлении нитробензола сульфидом аммония:



В настоящее время в лаборатории в качестве восстановителя используется водород:



В промышленности идёт аналогичная реакция на платиновом катализаторе.



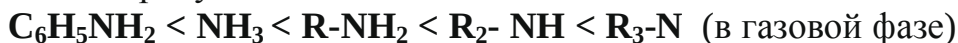
22.2.2. Физические и химические свойства

Физические свойства

Это жидкости или твёрдые вещества с характерным запахом. Сильно токсичны. В воде малорастворимы, плотность около 1.

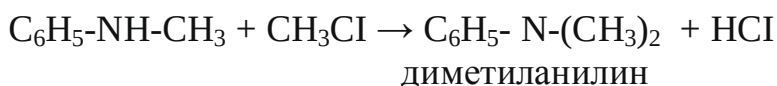
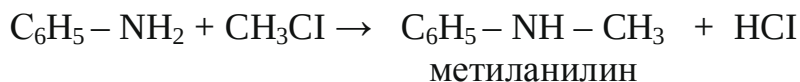
Химические свойства

1. Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак и жирные амины, поскольку неподелённая пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами. Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет. Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:

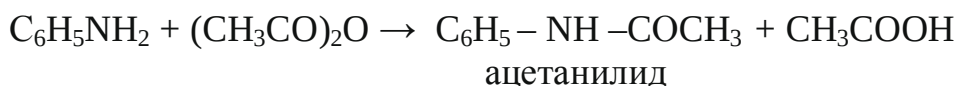


2. Замещение атомов водорода аминогруппы:

а) *алкильными остатками* – реакция получения вторичных и третичных аминов.

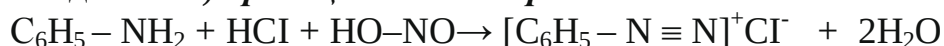


б) *ацильными остатками*



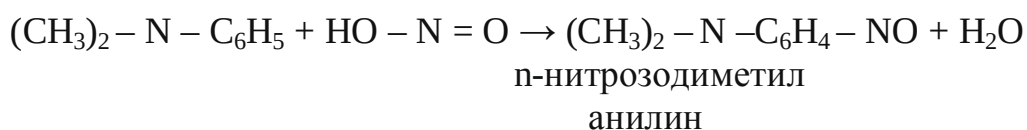
3. Большое значение имеет реакция ароматических аминов с азотистой кислотой.

а) *Первичные* ароматические амины дают *соли диазония* (диазосоединения) - *реакция диазотирования*.



б) *вторичные* ароматические амины дают *нитрозоамины*.

в) *третичные* амины - дают *п- нитрозосоединения*



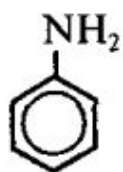
4. Замещение атомов водорода в ароматическом кольце:

Аминогруппа оказывает существенное влияние на бензольное кольцо, вызывая увеличение подвижности водородных атомов по сравнению с бензолом, причем, вследствие сопряжения неподеленной электронной пары с π -электронной ароматической системой, увеличивается электронная плотность в орто- и пара- положениях.

а) *галогидирование*, б) *сульфирование*, в) *нитрование*

5. Окисление аминов - легко окисляются, благодаря чему при хранении они обычно приобретают темную окраску.

Отдельный представитель – **анилин** - важнейший из ароматических аминов, находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

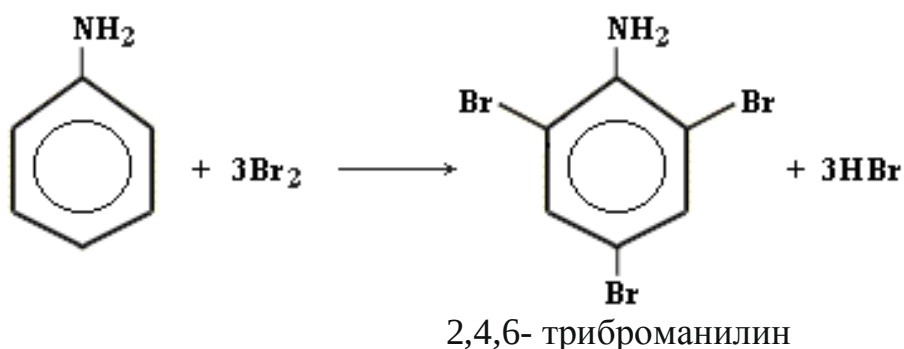


Аминобензол (как производное бензола),
фениламин (как производное аммиака)

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, малорастворимую в воде. Хорошими растворителями для него являются спирт, эфир и бенол. Анилин затвердевает при -6°C и кипит при 174°C . Вследствие окисления на воздухе он быстро темнеет, пары его ядовиты.

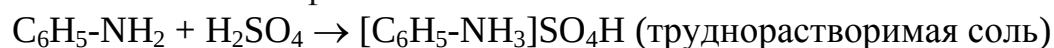
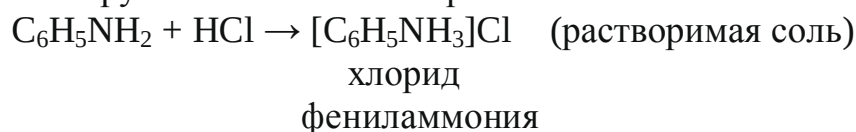
Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы и бензольного ядра. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов.

1. Энергично участвует в реакциях замещения, например, реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6- триброманилина (белый осадок):

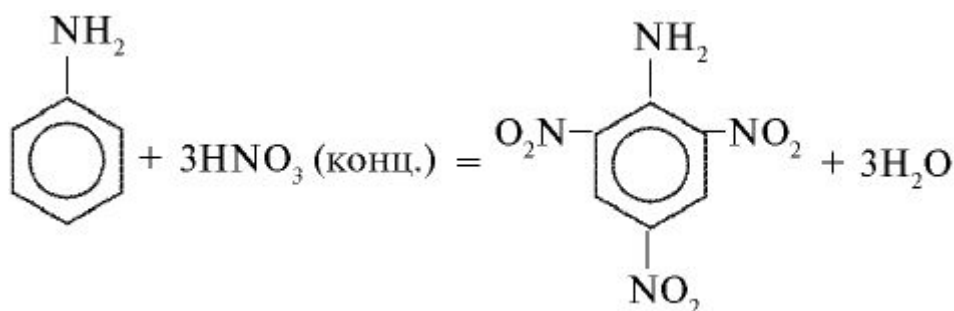


Аминогруппа - заместитель I- рода (активирующий орто-пара- ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре)

2. Реагирует с кислотами с образованием солей:

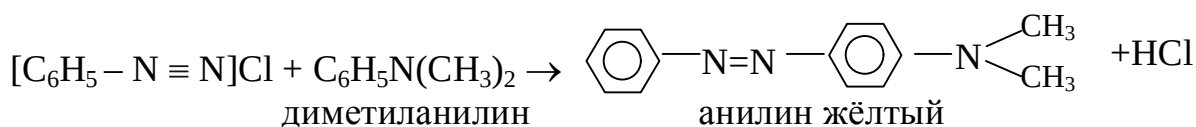
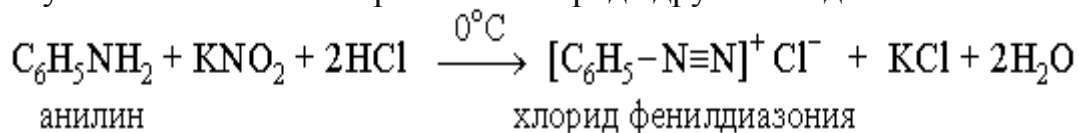


Реакция взаимодействия анилина с концентрированной азотной кислотой:

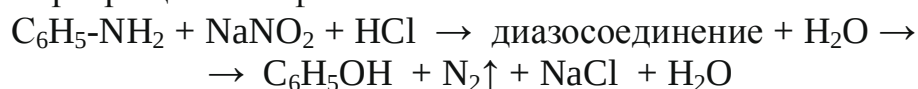


2,4,6-тринитроанилин

Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0°C). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



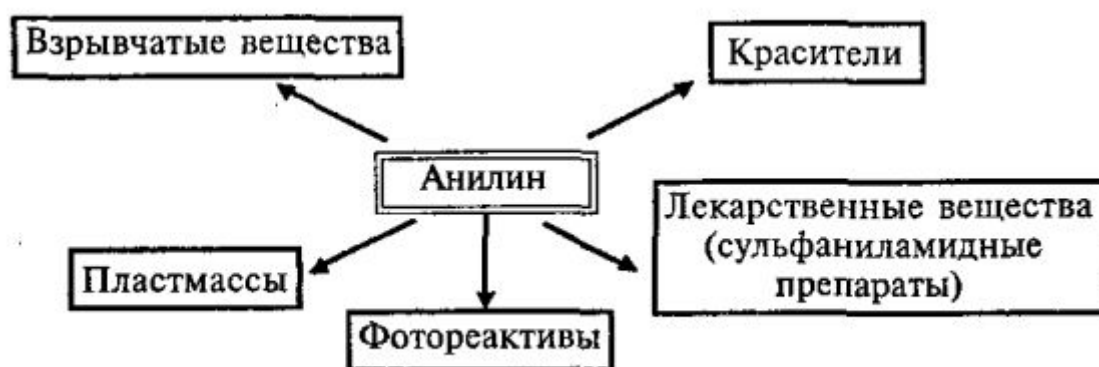
При более высокой температуре реакция идёт с выделением азота и анилин превращается в фенол:



Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины. Анилин - гораздо более слабое основание, чем алифатические амины. С хлорной известью CaOCl_2 даёт характерное фиолетовое окрашивание. Это одна из наиболее чувствительных качественных реакций на анилин.

Основная масса анилина используется для производства красителей. Окислением анилина хромовой смесью ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) получают краситель для ткани "Анилиновый черный".

Применение анилина

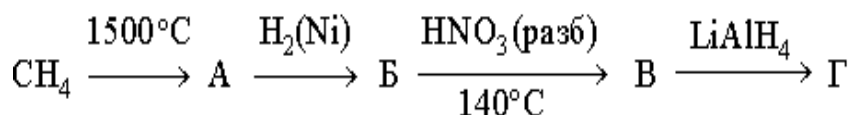


Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какие соединения называются аминами? Какова их классификация?
2. Чем объяснить сходство аминов с аммиаком, какими свойствами они обладают?
3. Какие продукты образуются при восстановлении нитросоединений?
4. К какой группе относится анилин? При восстановлении 250 г нитробензола получили 150 г анилина. Вычислите, сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом.
5. Напишите структурные формулы всех аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ (без учёта аминов циклического строения). Назовите их. Сколько среди этих изомеров первичных, вторичных, третичных.

ТЕСТЫ К 22 ГЛАВЕ

1. Вещество $\text{CH}_3\text{-NH-CH(CH}_3)_2$ относится к ряду ...
 А) фенолов
 Б) ароматических аминов
 В) алифатических аминов
 Г) нитросоединений
2. Вещество, формула которого имеет вид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$, называется ...
 А) анилин
 Б) диметилфениламин
 В) диметилфенол
 Г) диметилнитробензол
3. Какую реакцию на индикатор показывают амины жирного ряда?
 А) кислотную
 Б) нейтральную
 В) щелочную
 Г) не действуют на индикатор
4. Характерной химической реакцией аминов, обусловленной наличием в их молекулах аминогруппы, является ...
 А) радикальное замещение
 Б) взаимодействие с кислотами с образованием солей
 В) электрофильное присоединение
 Г) нуклеофильное присоединение
5. Какие реакции характерны для анилина?
 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$
 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$
 А) 1,2 Б) 1,3 В) 2,4 Г) 1,4
6. В приведенной схеме превращений соединением, относящимся к классу аминов, является ...



- А) А Б) Б В) В Г) Г
7. С помощью какой реакции из нитробензола можно получить анилин?
 А) окисления
 Б) нитрования
 В) восстановления
 Г) полимеризации

8. В результате какой реакции образуется анилин?
А) реакции Зинина
В) реакции Вюрца
С) реакции Кучерова
D) реакции дегидратации
9. Какое соединение проявляет более сильные основные свойства?
А) вода В) метиламин С) анилин D) аммиак
10. Какой из аминов легче взаимодействует с соляной кислотой?
А) этиламин В) метиламин С) анилин D) изопропиламин
11. Из-за прохождения какой реакции анилин при стоянии обретает тёмный цвет?
А) присоединения
В) окисления
С) замещения
D) восстановления
12. Укажите вторичный амин
А) вторизобутиламин
С) триметиламин
В) третизобутиламин
D) диизопропиламин
13. Укажите третичное аминосоединение
А) диэтиламин
В) этиламин
С) триэтиламин
D) этилендиамин
14. Восстановлением какого вещества получается анилин?
А) толуола
В) ксилола
С) нитробутана
D) нитробензола
15. Начиная с какого члена гомологического ряда, проявляется явление изомерии?
А) метиламина
В) этиламина
С) пропиламина
D) бутиламина
16. Какую массу нитробензола необходимо взять в реакцию для получения 186 г анилина, если выход продукта восстановления составляет 75% от теоретического?
А) 185 г
В) 246 г
С) 328 г
D) 372 г

Примеры решения задач.

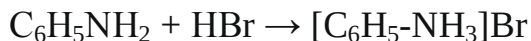
Задача 97. Каким образом можно осуществить превращения:
нитробензол $\rightarrow$ анилин $\rightarrow$ бромид фениламмония?
Приведите уравнения реакций.

Решение.

Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например сульфида аммония (реакция Зинина):



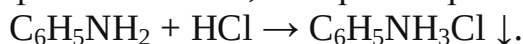
Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония:



Задача 98. Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение.

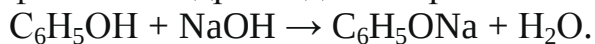
При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях:



$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 2,59/129,5 = 0,02$ моль, следовательно,

$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02$ моль, $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02 \cdot 93 = 1,86$ г.

Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло за счет реакции фенола с гидроксидом натрия:



Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия.

$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 4,7$ г.

Масса бензола в смеси составляет $10 - 4,7 - 1,86 = 3,44$ г.

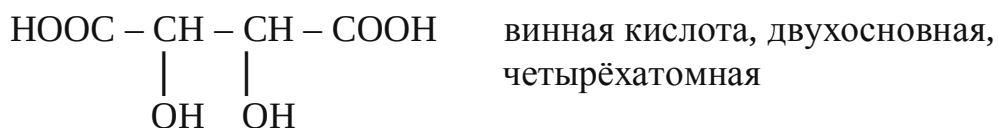
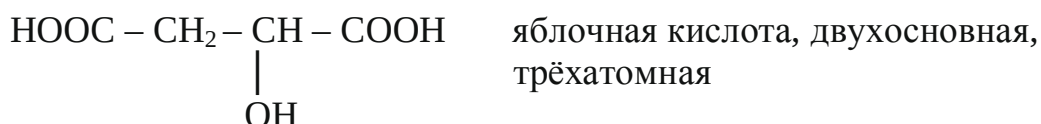
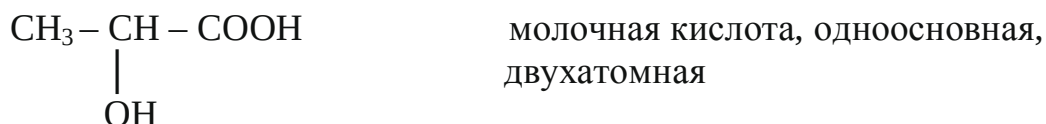
Ответ: 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

Глава 23

ОКСИКИСЛОТЫ

23.1. Классификация. Номенклатура и изомерия

Органические соединения, содержащие две (или более) различные функциональные группы, называются соединениями со смешанными функциями. **Оксикислотами** называют органические соединения, молекулы которых содержат, кроме карбоксильных групп, одну или несколько гидроксогрупп. По числу карбоксильных групп определяют **основность** (одно-, двух- и т.д.), а по количеству всех функциональных групп, входящих в состав молекулы оксикислот, определяют **атомность** оксикислот. Например:



Одноосновные двухатомные оксикислоты

Простейшие оксикислоты обычно называют по их природным источникам (молочная и т.д.)

По рациональной номенклатуре их называют как оксипроизводные соответствующих карбоновых кислот, взаимное положение гидроксо- и карбоксильных групп обозначают буквами греческого алфавита.

По систематической номенклатуре названия оксикислот производят от названия карбоновых кислот, причём к этому названию прибавляется приставка – **окси**. Нумерация начинается от карбоксильной группы.

Изомерия оксикислот зависит от изомерии углеродного скелета и положения гидроксогруппы. Кроме того, для оксикислот характерна оптическая изомерия.

Гомологический ряд одноосновных оксикислот:

1.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	оксимуравьиная кислота или угольная H_2CO_3
2.	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -оксиуксусная кислота (р) 2-оксиэтановая кислота (с) гликолевая кислота (т)
3.	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α – оксипропионовая кислота (р) 2-оксипропановая кислота (с) молочная кислота (т)
4.	$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β – оксипропионовая кислота (р) 3 оксипропановая кислота (с) молочная кислота (т)

Первая и вторая оксикислоты не имеют структурных изомеров, у третьей- молочной кислоты два изомера. Кислота с четырьмя атомами углерода может существовать в виде пяти структурных изомеров

$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -оксимасляная кислота (р) 2- оксибутановая кислота (с)
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β - оксимасляная кислота (р) 3-оксибутановая кислота (с)
$\begin{array}{c} \gamma \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	γ - оксимасляная кислота (р) 4-оксибутановая кислота (с)

Эти три оксикислоты можно рассматривать как производные нормальной масляной кислоты, они являются изомерами по положению гидроксогрупп. Две другие отличаются строением “углеродного скелета”

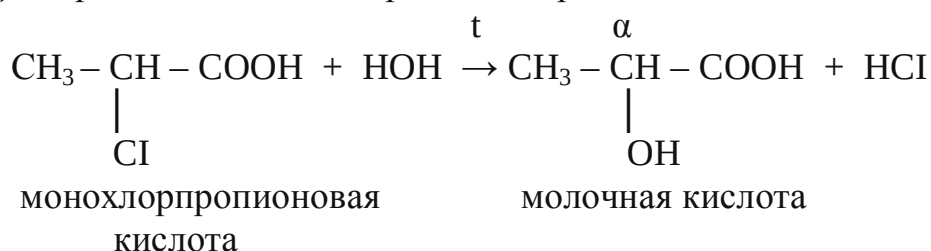
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-2-оксипропановая кислота (с) α-оксиизомасляная кислота (р)
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-3-оксипропановая кислота (с) β-оксиизомасляная кислота (р)

23.2. Получение

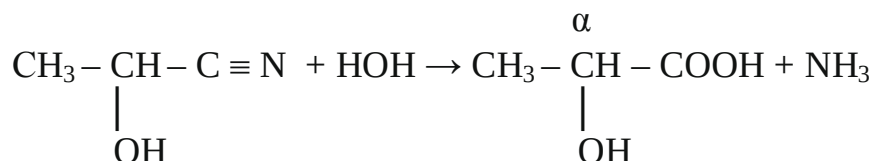
Кроме угольной кислоты, которая отличается от других гомологов.

1. α - оксикислоты:

а) гидролиз галогеносодержащих карбоновых кислот



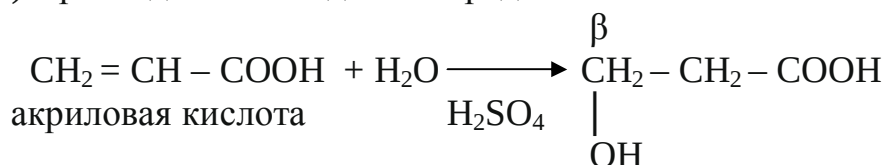
б) омыление оксинитрилов



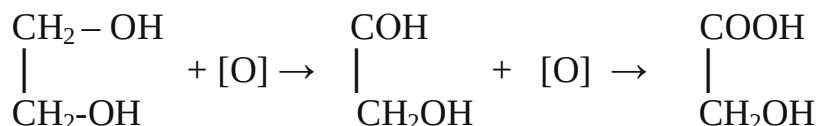
2. β -оксикислоты:

а) Из эфиров галогенозамещённых кислот по реакции Реформатского - действие цинка на смесь эфира галогензамещённой кислоты и альдегида или кетона

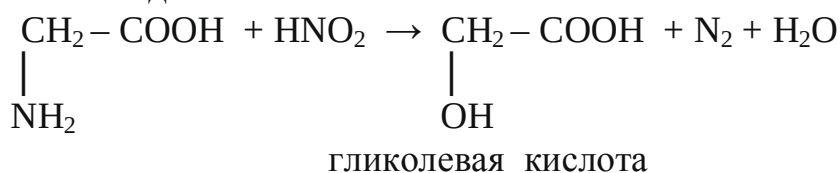
б) Присоединение воды к непредельным кислотам



3. Окисление гликолей



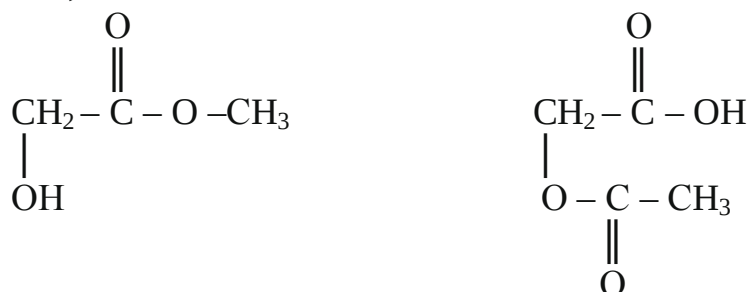
4. Взаимодействие аминокислот с азотистой кислотой



23.3. Физические и химические свойства

Простейшие оксикислоты представляют собой либо вязкие жидкости, либо кристаллические вещества, легко растворимые в воде. Растворимость их лучше, чем растворимость соответствующих карбоновых кислот, не содержащих гидросогруппу. Низшие оксикислоты смешиваются с водой в любых соотношениях.

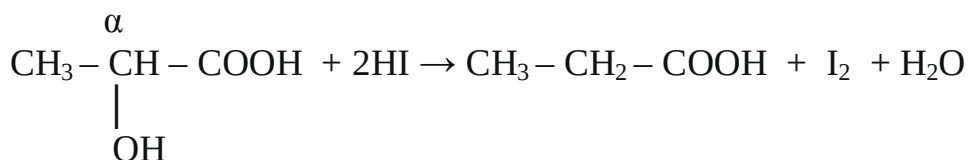
Оксикислоты вступают во все реакции, характерные для кислот и для спиртов. Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется выбором реагента и условиями реакции. Так, при действии галогеноводородов замещается галогеном только спиртовой гидроксил, а при действии пятихлористого фосфора - и кислотный и спиртовой. Оксикислоты образуют соли, простые эфиры, амиды и нитрилы кислот, галогенангидриды и т.п. При действии щелочей в первую очередь получаются соли кислот, затем-алкоголяты. Оксикислоты могут образовывать сложные эфиры, как со спиртами, так и с кислотами:



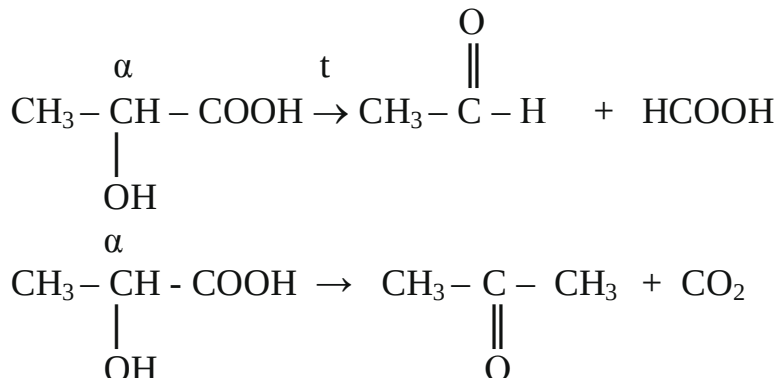
Кроме того, оксикислоты вступают в некоторые специфические реакции.

23.4. Специфические свойства

1. α - оксикислоты восстанавливаются в карбоновые кислоты

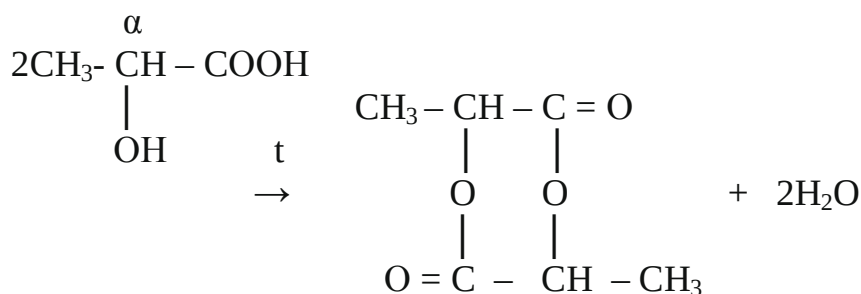


2. При нагревании в присутствии разбавленных минеральных кислот α -оксикислоты расщепляются на соответствующий альдегид (кетон) и муравьиную кислоту

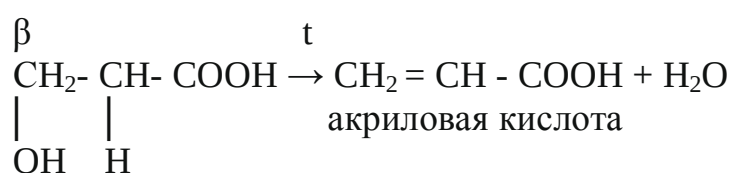


3. Реакции отщепления воды позволяют различить α , β , γ - оксикислоты.

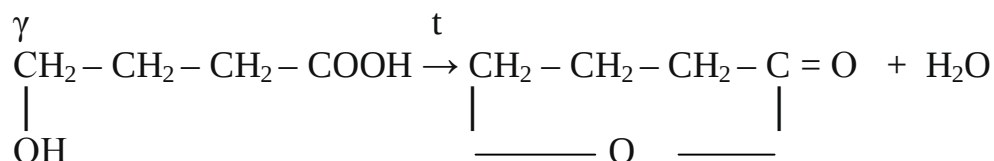
α -оксикислоты при нагревании отщепляют воду с образованием **лактидов**, т.е. циклических сложных эфиров, построенных из двух молекул кислоты:



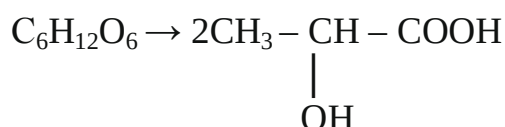
β -оксикислоты – при нагревании образуют **непредельные кислоты**



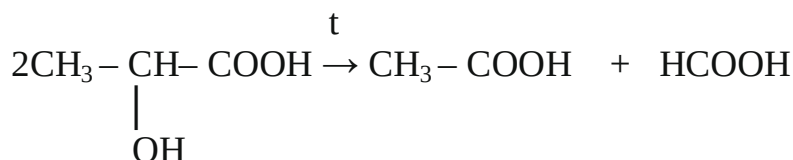
γ -оксикислоты - дают **лактоны**, т.е. внутренние сложные кислоты (реакция Зайцева)



В технике молочная кислота получается при молочнокислом брожении сахаристых веществ (например, глюкозы)

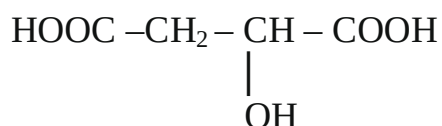


При нагревании с разбавленными минеральными кислотами молочная кислота распадается на уксусный альдегид и муравьиную кислоту.

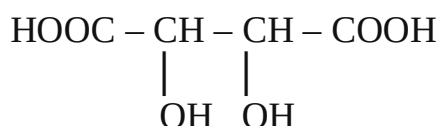


Молочная кислота применяется в текстильной промышленности и в кожевенном производстве, а также в медицине.

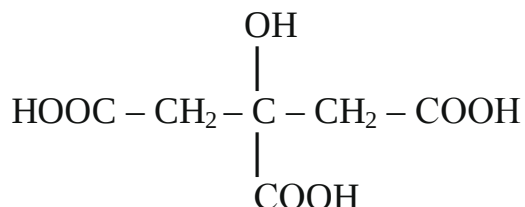
23.5. Двухосновные и трёхосновные оксикислоты.



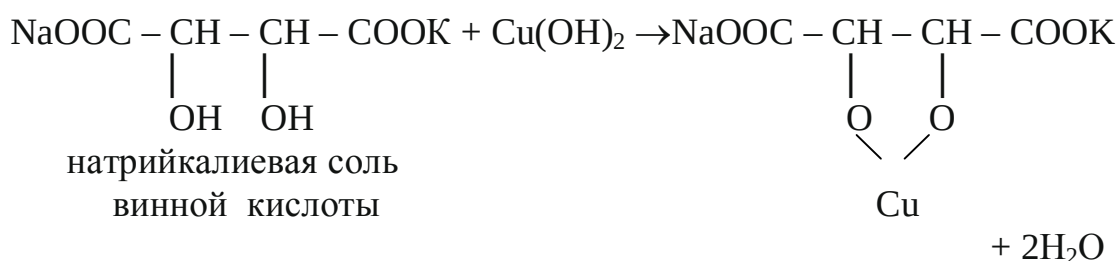
яблочная кислота
(двухосновная трёхатомная)



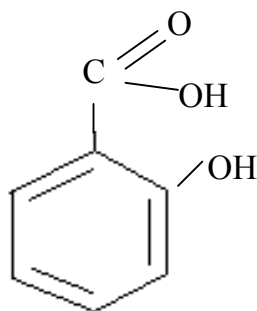
винная кислота
(двухосновная четырёхатомная)



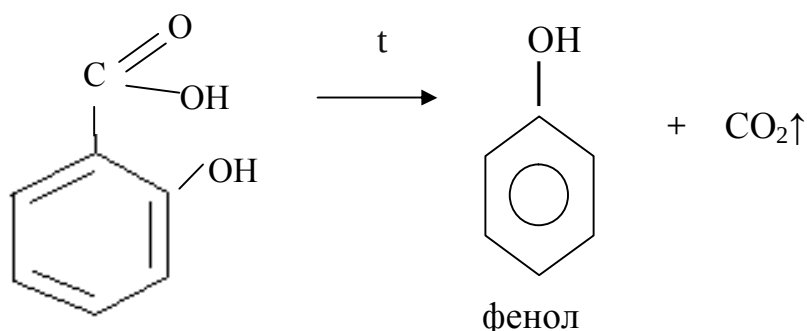
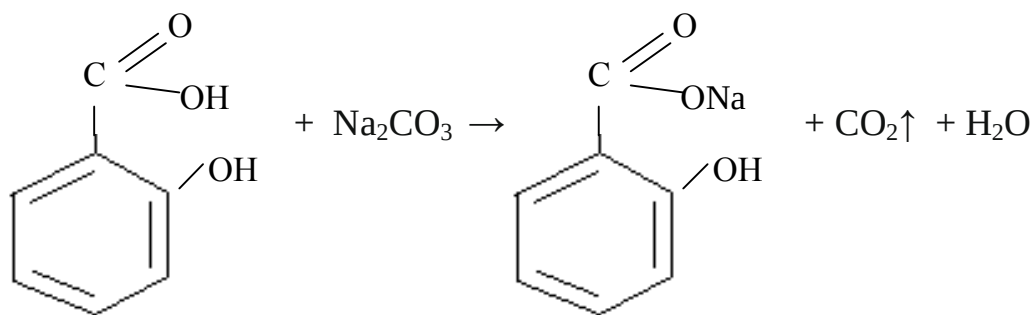
Лимонная кислота (трёхосновная, четырёхатомная)



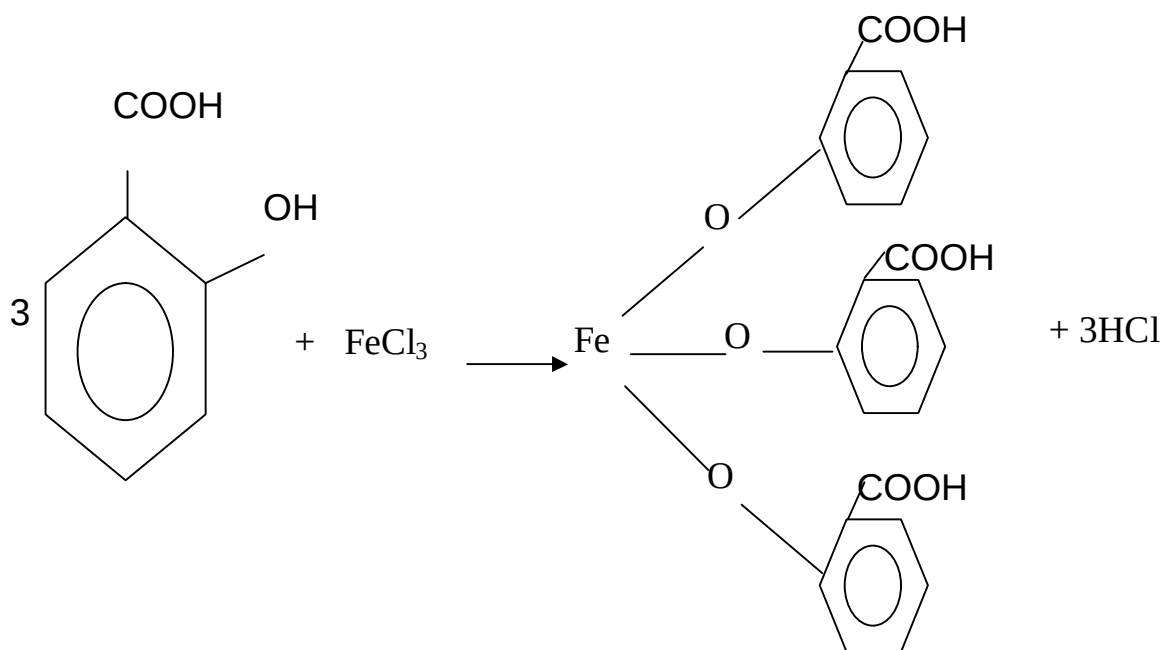
23.6. Ароматическая оксикислота о-оксибензойная кислота салициловая кислота (т) 2-гидроксибензойная кислота (с)



Кристаллическое вещество с температурой плавления $159,5^{\circ}\text{C}$, температура кипения 211°C . В холодной воде труднорастворима. Легко растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, плохо-в CS_2 . В природе салициловая кислота встречается в растениях главным образом в виде гликозида ее метилового эфира. Салициловая кислота в виде солей применяется в медицине в качестве жаропонижающего и протиревматического средства. Широкое применение в медицине имеют производные салициловой кислоты: ацетилсалициловая кислота – аспирин (в качестве жаропонижающего средства) и фенольный эфир салициловой кислоты салол (в качестве дезинфицирующего средства при кишечных заболеваниях).



Для качеств, определения салициловой кислоты используют реакцию с водным р-ром CuSO_4 (зеленое окрашивание) или раствором FeCl_3 (фиолетовое окрашивание, переходящее в бурое при добавлении ацетата Na).



Применение

В пищевой, текстильной промышленности. Салициловую кислоту и её производные используют в медицине, например, ацетилсалициловая кислота (аспирин), метиловый эфир салициловой кислоты (противоревматическое средство).

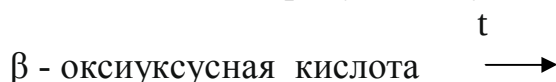
Амид угольной кислоты - мочевины (карбамид), в моче человека около 2% - как продукт распада белковых тел.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какие вещества называются оксикислотами?
2. Какая изомерия характерна для оксикислот?
3. Классификация, номенклатура и изомерия оксикислот.
4. Какими свойствами обладают оксикислоты?
5. Что получается при нагревании α, β, γ -оксикислот? Напишите уравнения реакции
6. Напишите структурные формулы изомеров оксикислоты с пятью атомами углерода и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре
7. Напишите структурные формулы следующих оксикислот: молочной, яблочной, винной, лимонной. Определите их основность и атомность.

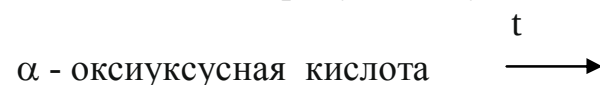
ТЕСТЫ К 23 ГЛАВЕ:

1. Как называется продукт, полученный по данной реакции?



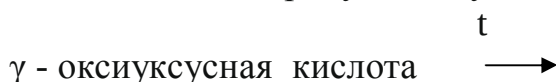
- A) сложный эфир
- B) лактид
- C) кетон
- D) непредельная кислота

2. Как называется продукт, полученный по данной реакции?



- A) сложный эфир
- B) лактид
- C) кетон
- D) непредельная кислота

3. Как называется продукт, полученный по данной реакции?



- A) сложный эфир
- B) лактид
- C) кетон
- D) непредельная кислота

4. Дайте тривиальное название α -оксипропионой кислоты

- A) глицин
- B) молочная кислота
- C) уксусная кислота
- D) гликолевая кислота

5. Дайте тривиальное название α -оксибензойной кислоты

- A) аспирин
- B) молочная кислота
- C) салициловая кислота
- D) гликолевая кислота

6. Какая изомерия характерна для оксикислот?
А) изомерия углеродного скелета, положения гидроксогруппы, оптическая изомерия
В) изомерия кратной связи
С) изомерия положения карбоксильной группы
D) изомерия углеродного скелета
7. Назовите двухосновную трёхатомную оксикислоту
А) салициловая кислота
В) молочная кислота
С) яблочная кислота
D) винная кислота
8. Назовите двухосновную четырёхатомную оксикислоту
А) гликолевая кислота
В) молочная кислота
С) яблочная кислота
D) винная кислота
9. Какой реактив доказывает наличие в салициловой кислоте фенольного гидроксила?
А) BaCl_2 В) FeCl_3 С) AgNO_3 D) NaOH
10. Что получается при гидролизе аспирина?
А) молочная и метановая кислоты
В) стеариновая и олеиновая кислоты
С) салициловая и уксусная кислоты
D) винная и уксусная кислоты
11. Назовите одноосновную двухатомную оксикислоту
А) винная кислота
В) янтарная кислота
С) яблочная кислота
D) гликолевая кислота
12. Оксикислоты относятся к классу соединений...
А) карбоновые кислоты
В) со смешанными функциями
С) спирты
D) сложные эфиры
13. В технике молочная кислота получается с помощью молочнокислого брожения сахаристого вещества...
А) глюкозы В) сахарозы С) целлюлозы D) фруктозы
14. Как называются соли винных кислот?
А) стеараты В) сахараты С) ацетаты D) тартраты
15. Какое из веществ получается в результате нагревания салициловой кислоты?
А) бензол В) фенол С) кумол D) ацетон
16. Какая из кислот получается в результате гидролиза аспирина?
А) муравьиная В) бензойная С) уксусная D) пропионовая

Глава 24

УГЛЕВОДЫ

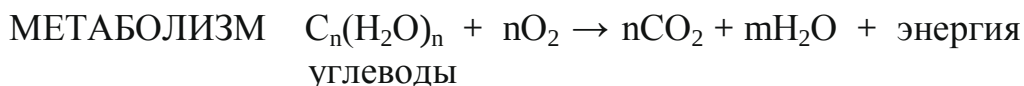
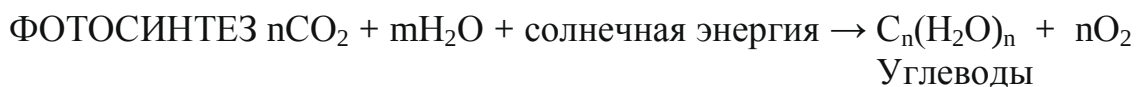
24.1. Классификация углеводов

Углеводы (или сахара) – распространённые природные соединения. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле (до 80% - в растениях, 20% - в организме человека и животных). Они играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов.

К углеводам относятся соединения, в состав молекул которых входят карбонильная и спиртовые группы. Спиртовых групп в молекуле углеводов бывает несколько. Углеводы имеют сходное строение и свойства, состав большинства которых отражает формула $C_n(H_2O)_m$, где $n, m > 3$. Это полиспирты, содержащие в своём составе альдегидную

$\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—H} \end{smallmatrix}$ или кетонную $>\text{C}=\text{O}$ группировку.

Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.



Для сахаров характерна довольно высокая растворимость в воде и способность кристаллизоваться. Некоторые из них обладают сладким вкусом. Глюкозу называют виноградным сахаром, лактозу - молочным, мальтозу - солодовым, сахарозу - тростниковым или свекловичным сахаром (в быту известен под названием сахар).

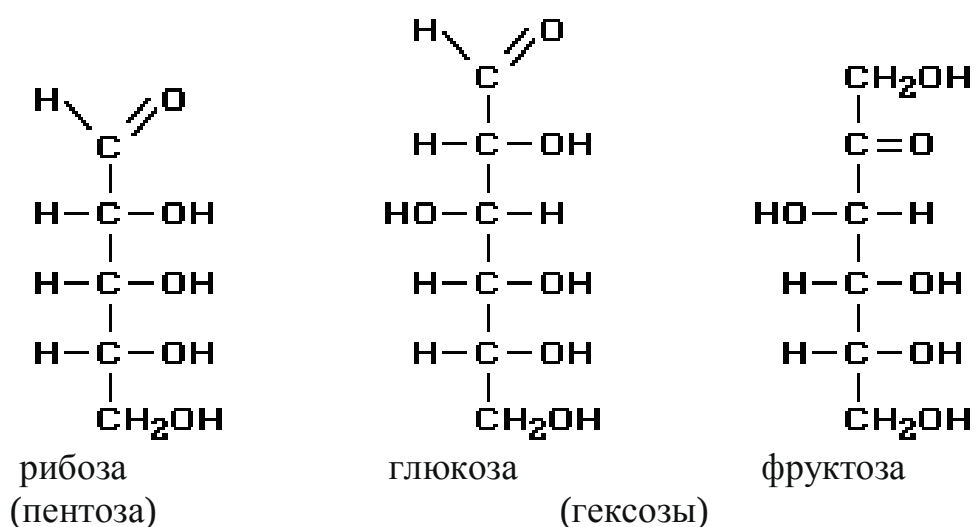
Углеводы делятся на две большие группы – простые (моносахариды) и сложные (табл. 53).

Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах - от 10 до 3000÷5000.

У Г Л Е В О Д Ы			
Простые (негидролизующиеся)		Сложные (гидролизующиеся)	
Моносахариды или монозы		Олигосахариды (сахароподобные)	Полисахариды (несахароподобные)
альдозы	кетозы		
$C_6H_{12}O_6$ глюкоза	$C_6H_{12}O_6$ фруктоза	$C_{12}H_{22}O_{11}$ сахароза (дисахарид)	$(C_6H_{10}O_5)_n$ крахмал клетчатка (целлюлоза)
$C_5H_{10}O_5$ рибоза		$C_{12}H_{22}O_{11}$ лактоза	гликоген
$C_5H_{10}O_4$ дезоксирибоза		молочный сахар	

24.2. Моносахариды (монозы)

В природе наиболее распространено два вида моноз: пентозы (моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов) и гексозы (содержащие шесть атомов углерода). Моносахариды-гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксигрупп. Например:



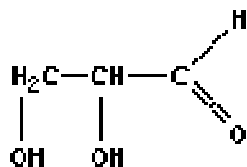
Таким образом, моносахариды - это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза) или полигидроксикетоны (фруктоза).

По числу атомов углерода моносахариды делятся на триозы, тетрозы, пентозы и гексозы. В табл. 53 приведены первые четыре типа моносахаридов.

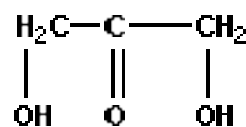
Таблица 53

	триозы $C_3H_6O_3$	тетрозы $C_4H_8O_4$	пентозы $C_5H_{10}O_5$	гексозы $C_6H_{12}O_6$
альдозы	$ \begin{array}{c} 1 \\ \\ H-C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1 \\ \\ H-C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1 \\ \\ H-C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $ рибоза	$ \begin{array}{c} CHO \\ \\ H-C-OH \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} $ глюкоза
кетозы	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ C=O \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} $ фруктоза

Простейшие моносахариды триозы:



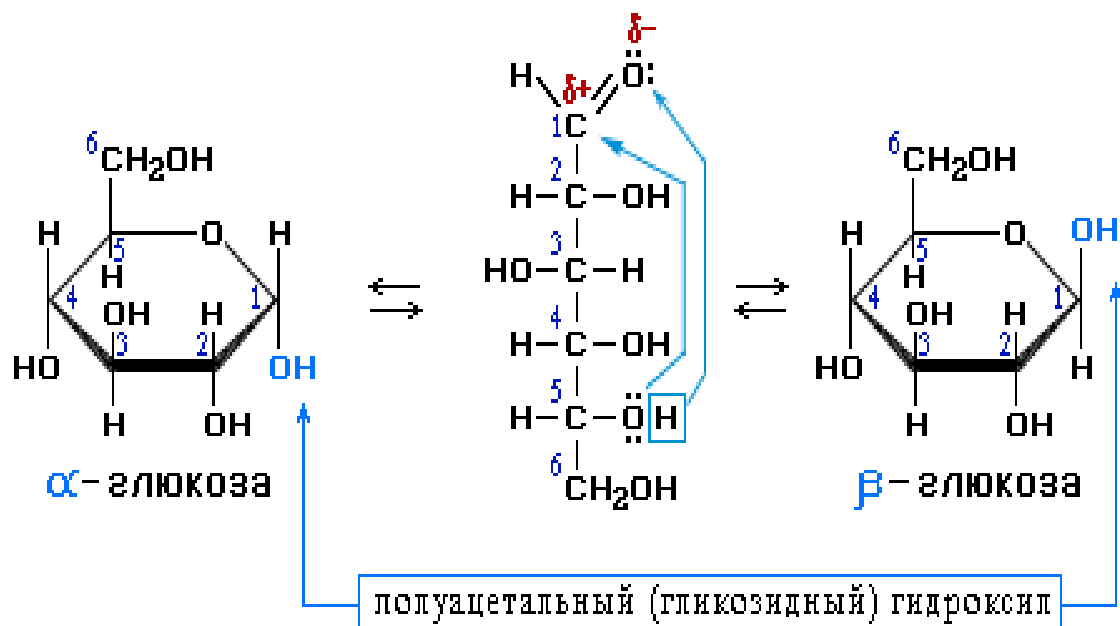
глицериновый альдегид (альдотриоза)



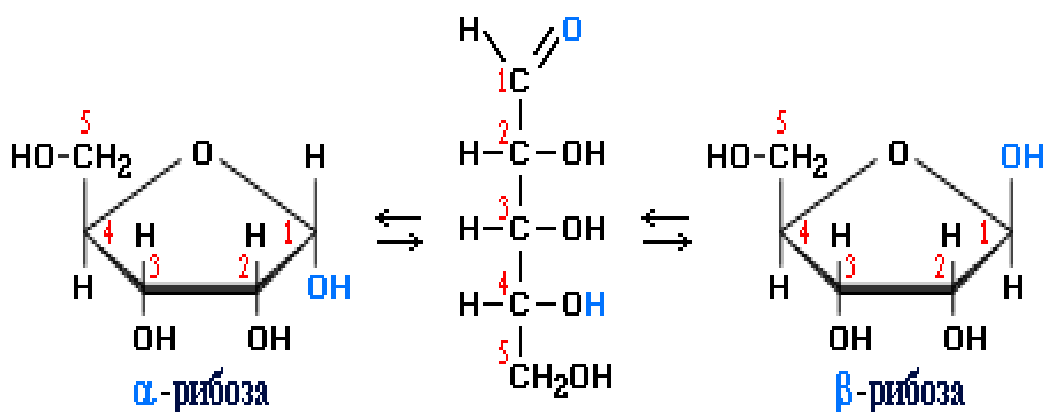
дигидроксиацетон (кетотриоза)

Строение. Молекула глюкозы могут существовать в линейной и циклических формах. В линейной форме глюкоза представляет собой альдегидоспирт с пятью гидроксигруппами. Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксила относительно плоскости кольца. Как правило, происходит взаимодействие карбонильной группы с гидроксильной группой при четвёртом или пятом углеродном атоме (нумерация начинается с

карбонильного углерода или ближайшего к нему конца цепи). В α -глюкозе этот гидроксил находится в *цис*-положении к гидроксилу при C_2 , в β -глюкозе - в *транс*-положении.



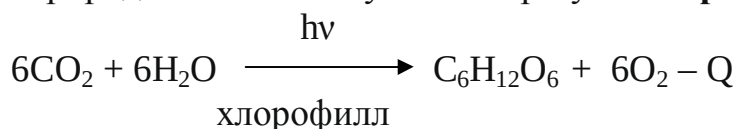
Аналогичные процессы происходят и в растворе рибозы:



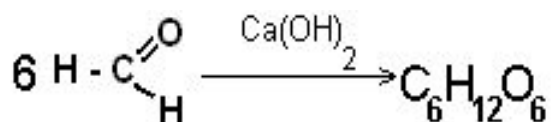
24.2.1. Получение

В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза. Она же является структурной единицей многих полисахаридов. Другие моносахариды в свободном состоянии встречаются редко и в основном известны как компоненты олиго- и полисахаридов.

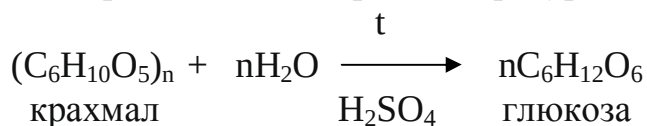
1. В природе глюкоза получается в результате **реакции фотосинтеза**:



2. Впервые глюкоза получена в 1811 году русским химиком Г.Э.Кирхгофом **при гидролизе крахмала**. Позже синтез моносахаридов из формальдегида в щелочной среде предложен А.М.Бутлеровым в 1861 г.: основан на взаимодействии нескольких молекул формальдегида между собой в присутствии катализатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



3. В промышленности α -глюкозу получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты при температуре, давлении:



При гидролизе целлюлозы получают β – глюкозу.

24.2.2. Химические свойства

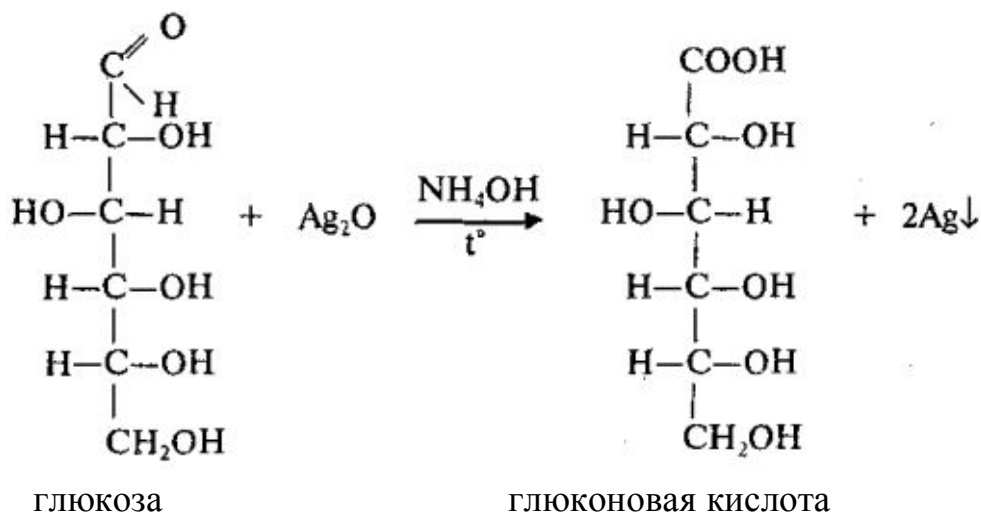
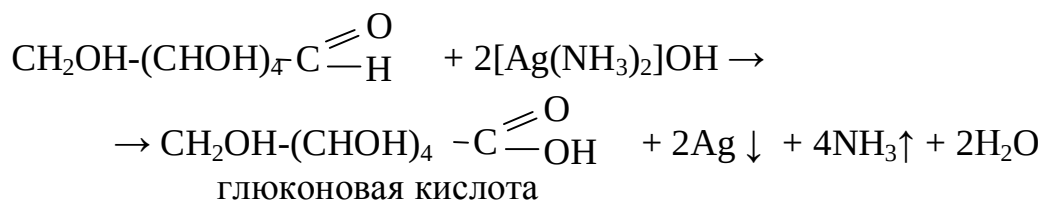
Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп двух видов. Моносахариды проявляют свойства спиртов и карбонильных соединений.

Глюкоза.

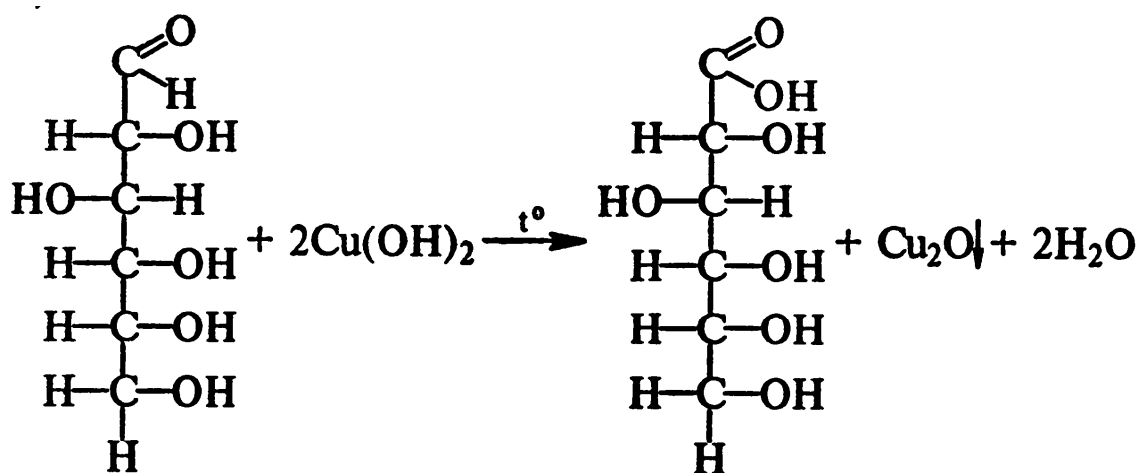
I. Реакции по карбонильной группе

1. Окисление.

- а) Как и у всех альдегидов, окисление моносахаридов приводит к соответствующим кислотам. Так, при окислении глюкозы аммиачным раствором гидрата окиси серебра образуется глюконовая кислота (реакция "серебряного зеркала").



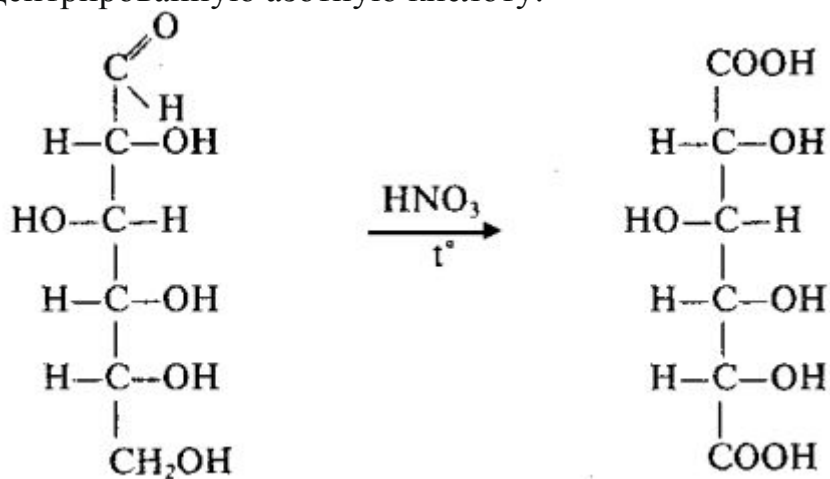
- б) Реакция моносахаридов с гидроксидом меди при нагревании так же приводит к альдоновым кислотам.



ГЛЮКОЗА

ГЛЮКОНОВАЯ КИСЛОТА

в) Более сильные окислительные средства окисляют в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы, приводя к двухосновным сахарным (альдаровым) кислотам. Обычно для такого окисления используют концентрированную азотную кислоту.

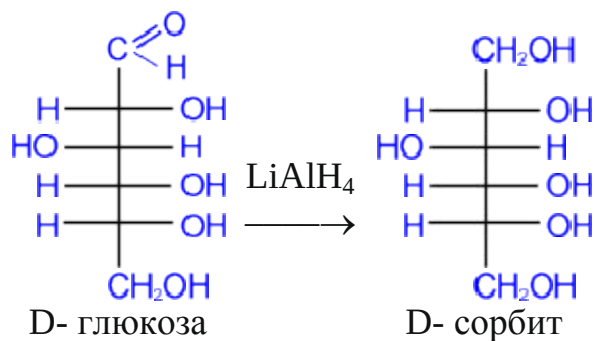


ГЛЮКОЗА

ГЛЮКАРОВАЯ КИСЛОТА
(САХАРНАЯ КИСЛОТА)

2. Восстановление.

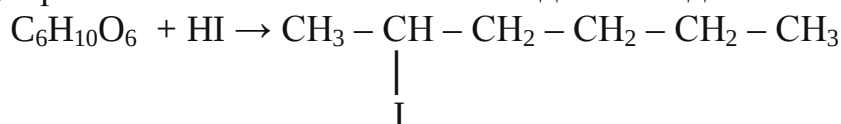
а) Восстановление сахаров приводит к многоатомным спиртам. В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, алюмогидрид лития и др. Глюкоза восстанавливается в шестиатомный спирт - **сорбит**.



D- ГЛЮКОЗА

D- СОРБИТ

б) При восстановлении HI глюкоза даёт 2-йодгексан:



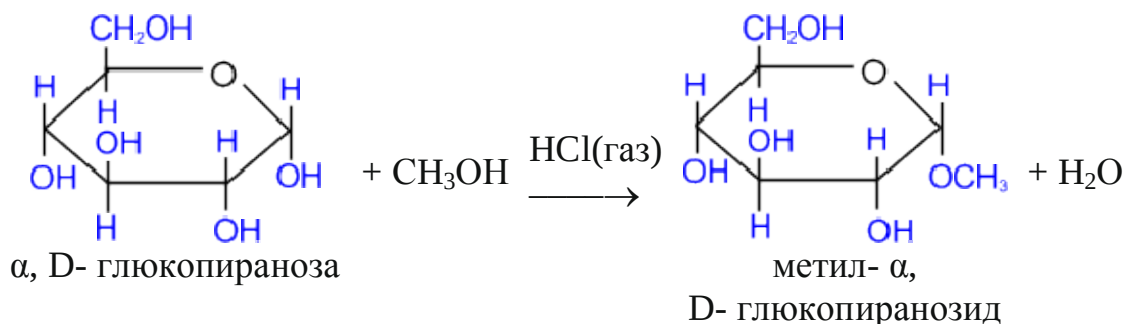
Это говорит о том, что никаких разветвлений в её углеродном скелете нет (нормальная углеродная цепь)

3. Реакции по гидроксильным группам

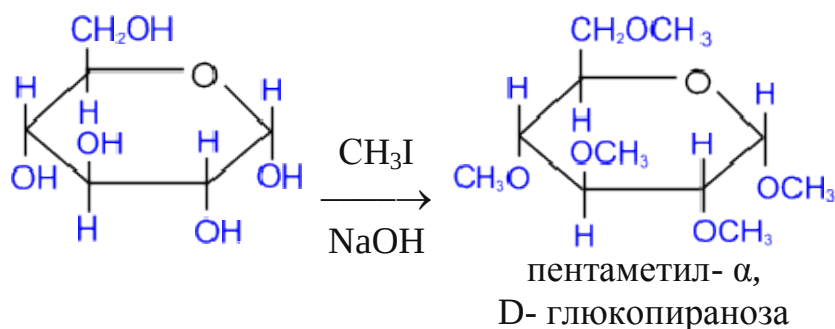
Реакции по гидроксильным группам моносахаридов осуществляются, как правило, в полуацетальной (циклической) форме.

а) Алкилирование (образование простых эфиров).

При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу.

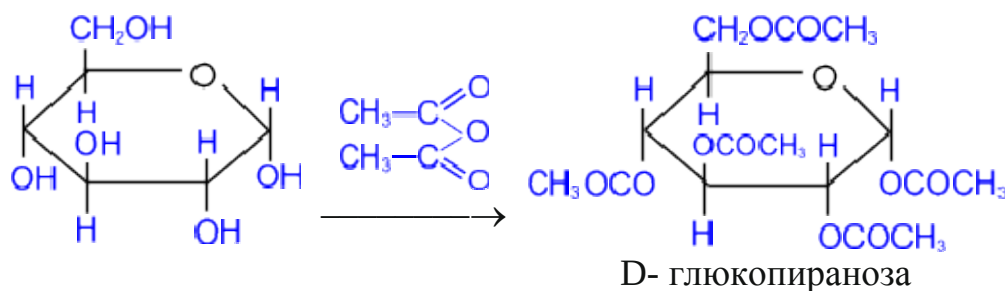


При использовании более сильных алкилирующих средств, каковыми являются, например, йодистый метил или диметилсульфат, подобное превращение затрагивает все гидроксильные группы моносахарида.

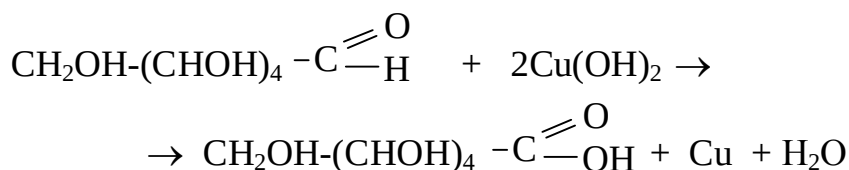


б) Ацилирование (образование сложных эфиров)- доказывает наличие пяти гидроксогрупп.

Под действием на глюкозу уксусного ангидрида все пять групп (-OH) в молекуле глюкозы замещаются на группу: (-O-CO-CH₃), образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза.

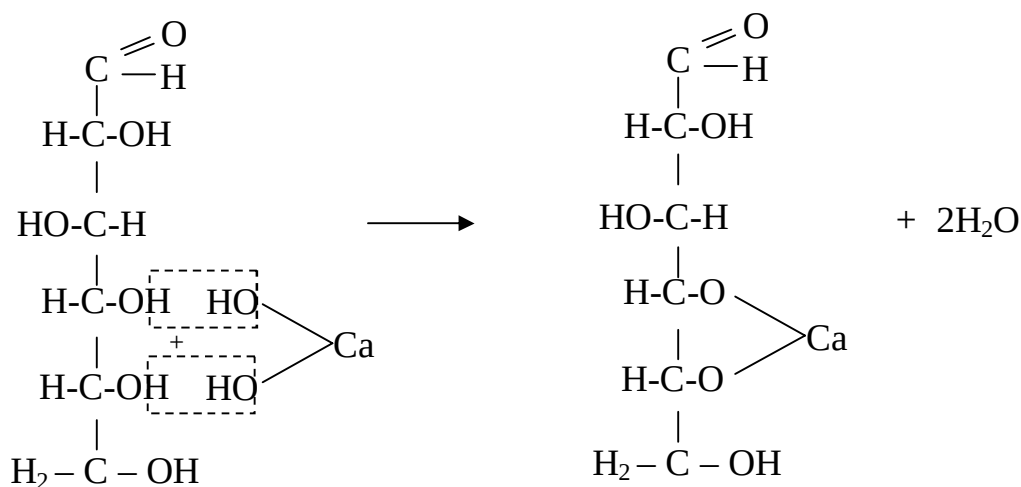


в) Как многоатомный спирт, глюкоза реагирует с гидроксидом меди (II) с образованием алкоголята меди, получается интенсивное синее окрашивание (качественная реакция).



с) Несмотря на схожесть химических свойств моносахаридов с альдегидами, глюкоза не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

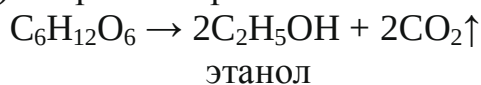
4. Получение глюконата кальция



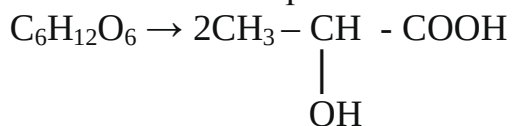
5. Специфические свойства:

Практическое значение имеют **реакции брожения** - это процесс расщепление глюкозы под действием различных микроорганизмов. Брожению подвергаются в основном гексозы в присутствии ферментов, выделяемых дрожжевыми грибами, бактериями или плесневелыми грибами. В зависимости от природы фермента различают:

а) спиртовое брожение



б) молочнокислое брожение



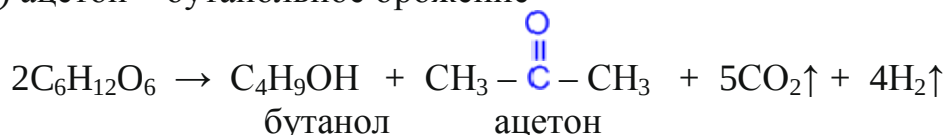
молочная кислота

в) маслянокислое брожение

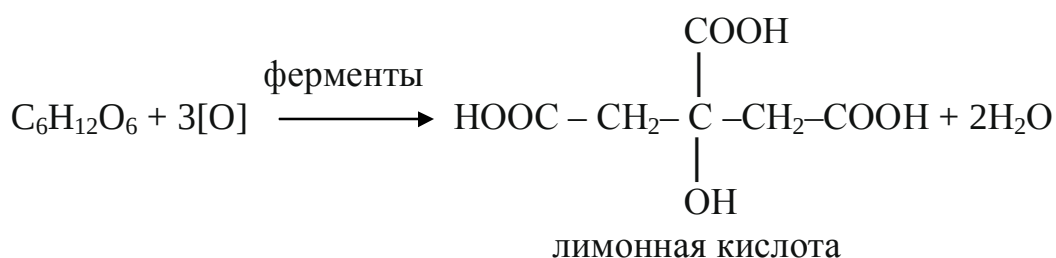


масляная кислота

г) ацетон – бутанольное брожение



д) лимонно-кислое брожение



Глюкоза является ценным питательным продуктом. В живом организме в процессе метаболизма окисляется с выделением большого количества энергии, необходимой для нормальной жизнедеятельности организмов.



Так как глюкоза легко усваивается организмом, её используют в медицине в качестве укрепляющего лечебного средства - препарата внутривенного вливания. Широко применяют глюкозу в кондитерском деле (изготовление мармелада, карамели, пряников и т.д.), в производстве зеркал, при крашении тканей, кож.

Получение и применение глюкозы

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала и целлюлозы.

Производство аскорбиновой кислоты (витамин С)

Глюконовая кислота

Сорбит (заменитель сахара для больных сахарным диабетом)

Глюкоза

Пищевая промышленность

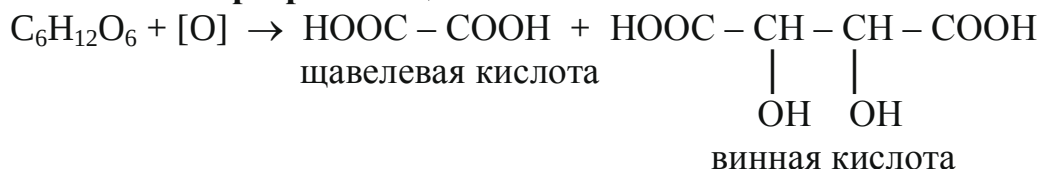
Текстильное производство (восстановитель)

Раствор глюкозы используется для внутривенных инъекций

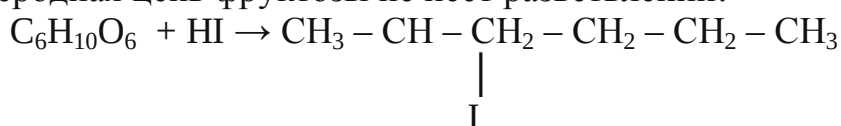
Аналогично ведут себя в химических реакциях и другие моносахариды.

Фруктоза – это изомер глюкозы. Как и глюкоза, она может существовать в линейной и циклической формах. В линейной форме она представляет собой кетон-спирт с пятью гидросогруппами. Фруктоза слаще глюкозы и сахарозы, иначе называется плодовым сахаром. Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов, но, в отличие от глюкозы, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Гидролизу не подвергается, образует сложные эфиры.

1. Окисление с разрывом цепи

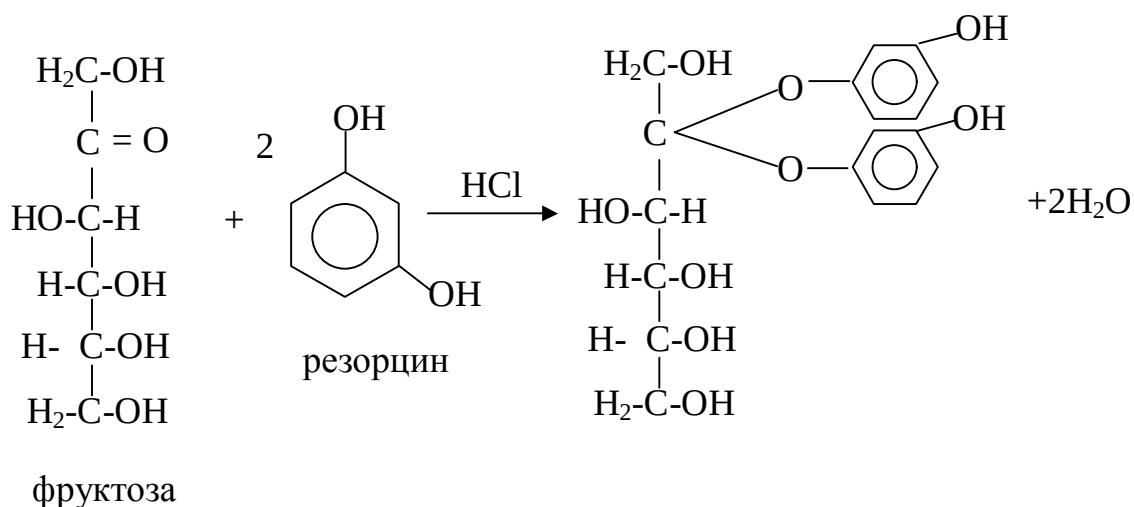


2. Образование йодгексана при действии HI указывает на то, что углеродная цепь фруктозы не имеет разветвлений:

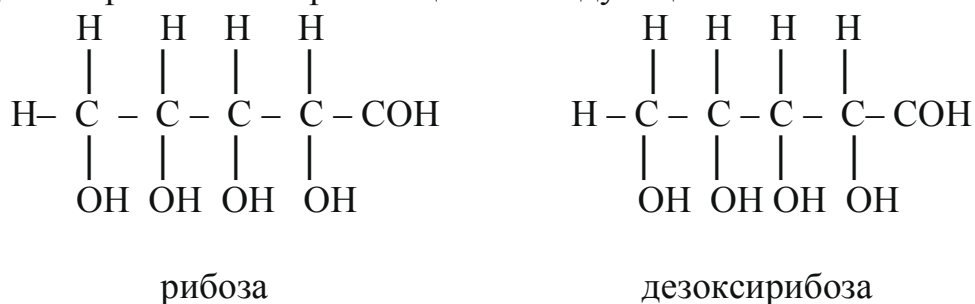


3. Как и глюкоза, фруктоза реагирует с пятью молекулами уксусного ангидрида и, следовательно, имеет пять гидросогрупп.

4. Качественная реакция на фруктозу – реакция с реактивом Селиванова (смесь резорцина с соляной кислотой HCl), при нагревании раствор окрашивается в красный цвет.



Из пентоз большой интерес представляют рибоза и дезоксирибоза, ибо они входят в состав нуклеиновых кислот. Структурные формулы рибозы и дезоксирибозы с открытой цепью следующие:

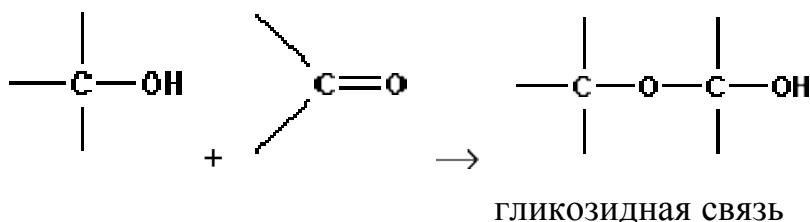


Название дезоксирибоза показывает, что по сравнению с рибозой в её молекуле на одну группу -ОН меньше.

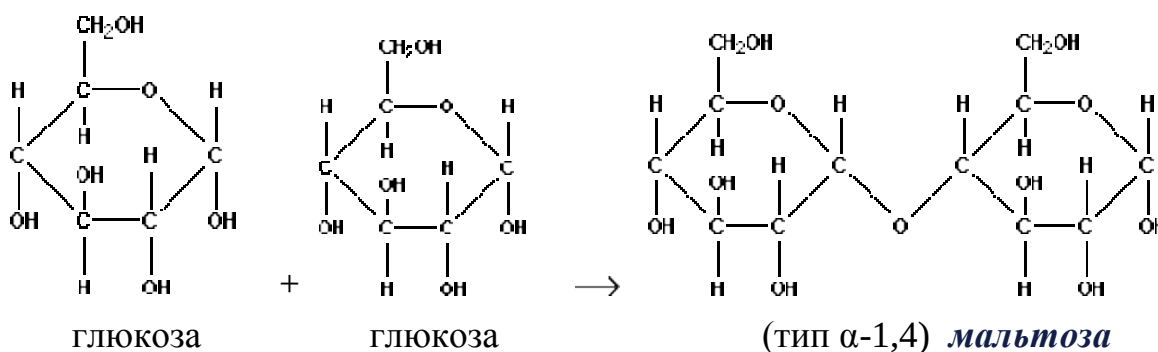
Как и глюкоза, молекулы рибозы и дезоксирибозы могут иметь и циклическое строение

24.3. Дисахариды

Дисахариды - это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединённых друг с другом за счёт взаимодействия гидроксогрупп. При связывании двух моносахаридов по реакции конденсации образуются дисахариды с возникновением *гликозидной связи*:



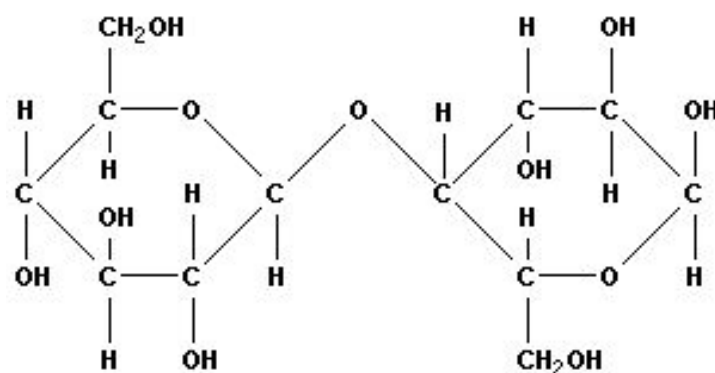
В зависимости от места образования гликозидной связи различают несколько дисахаридов: тип сахарозы (α -1,2-связь), тип мальтозы (α -1,4-связь), тип лактозы (β -1,4-связь):



К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, **мальтоза** (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

Мальтоза составлена из двух остатков D- глюкопиранозы, которые связаны (1–4) -гликозидной связью, т.е. в образовании простой эфирной связи участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил при четвертом атоме углерода другой молекулы моносахарида. Аномерный атом углерода (C_1), участвующий в образовании этой связи, имеет α - конфигурацию, а аномерный атом со свободным гликозидным гидроксилом (обозначен красным цветом) может иметь как α -(α - мальтоза), так и β - конфигурацию (β -мальтоза).

Мальтоза представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус, однако значительно меньше, чем у сахара (сахарозы).



остаток глюкозы

остаток глюкозы

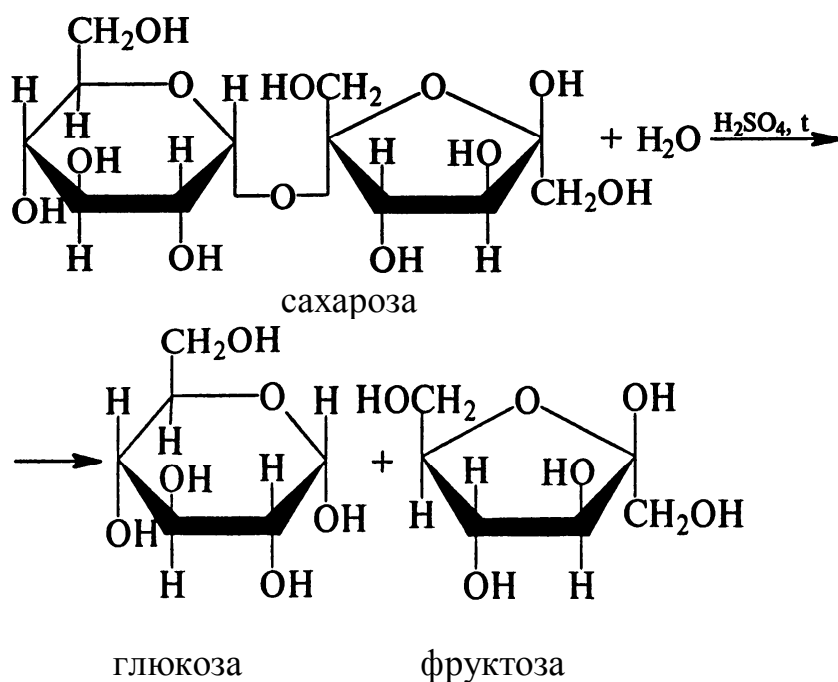
(тип β -1,4)

лактоза (молочный сахар)

К невосстанавливающим дисахаридам относится **сахароза** (свекловичный или тростниковый сахар). Сахароза входит в состав сока сахарной свеклы (16-20%) и сахарного тростника (14-26%). В небольших количествах она содержится вместе с глюкозой в плодах и листьях зелёных растений. Образуется при конденсации глюкозы и фруктозы.

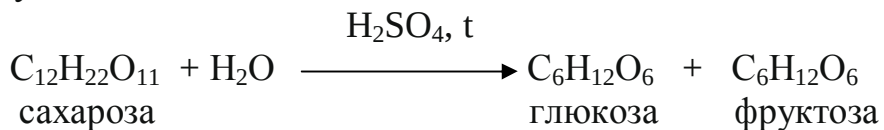
В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимо в воде. Для сахарозы характерны реакции по гидроксогруппам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена.



Химические свойства:

1. Важнейшее химическое свойство сахарозы – способность в присутствии минеральных кислот и при повышенной температуре подвергаться гидролизу:



Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить реакцией «серебряного зеркала» или при взаимодействии её с гидроксидом меди (II).

2. Сахароза реагирует с гидроксидом кальция с образованием сахарата кальция.

3. Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму, поэтому её называют невосстанавливающим сахаром, т.е. не способным окисляться.

Применение. Сахароза в основном используется в качестве продукта питания и в кондитерской промышленности. Путём гидролиза из неё получают искусственный мёд.

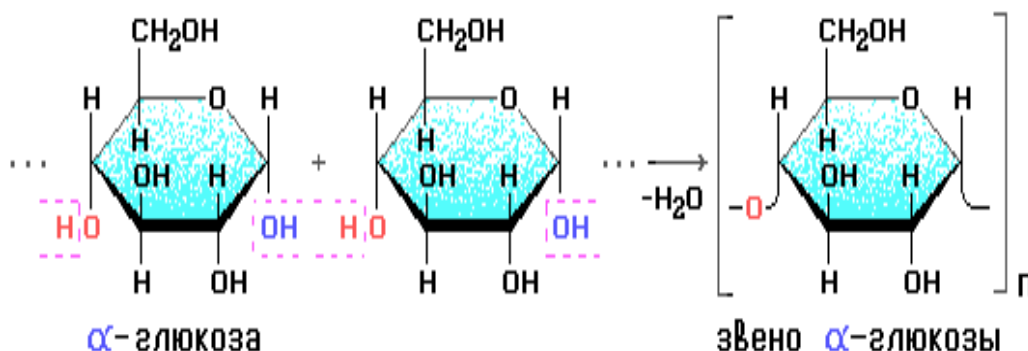
24.4. Полисахариды

Полисахариды - высокомолекулярные соединения общей формулы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов, где n - несколько тысяч

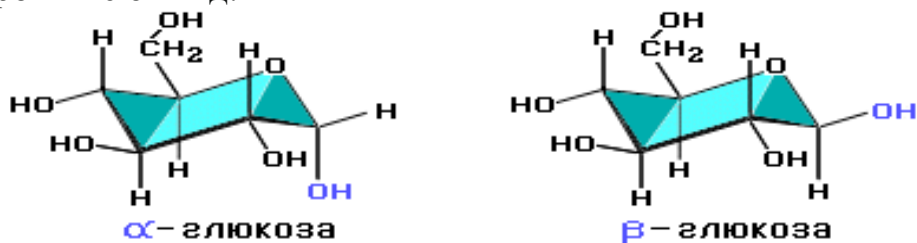
Важнейшими представителями этих высших **полиоз** являются крахмал, гликоген, целлюлоза. Основные представители - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - **глюкозы**. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, но совершенно разные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал представляет собой белый аморфный порошок, гигроскопичный, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает и образует клейстер.

Строение. Крахмал - полимер растительного происхождения. Его молекулы состоят из линейных и разветвлённых цепей, содержащих остатки **α -глюкозы**. Структура молекулы крахмала:



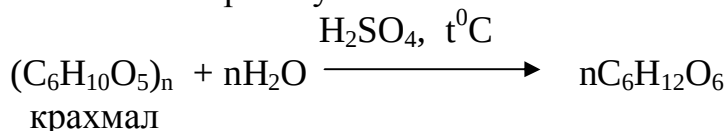
С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Крахмал широко распространён в природе, содержится: в рисе – до 86%, пшенице – до 75%, кукурузе – до 72%, картофеле – до 25%. Подвергается гидролизу. Энергетическая ценность около 16,8 кДж/г.

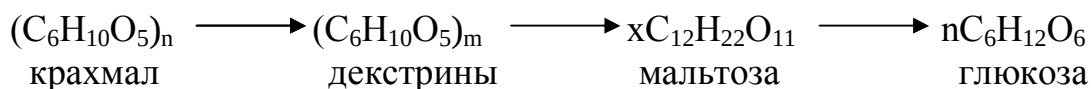
Химические свойства.

1. В промышленности крахмал путём гидролиза превращают в патоку и глюкозу. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, избыток которой затем нейтрализуют мелом.



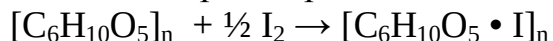
Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, раствор упаривают, и выделяют глюкозу. Если гидролиз крахмала не доводить до конца, то образуется смесь декстринов с глюкозой - патока, которую применяют в кондитерской промышленности. Получаемые с помощью крахмала декстрины используются в качестве клея, для загустения красок при нанесении рисунков на ткань.

В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием различных промежуточных продуктов.



Происходит постепенное расщепление молекул.

2. Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с **йодом. При этом наблюдается интенсивное синее окрашивание.** Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода.



Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала".

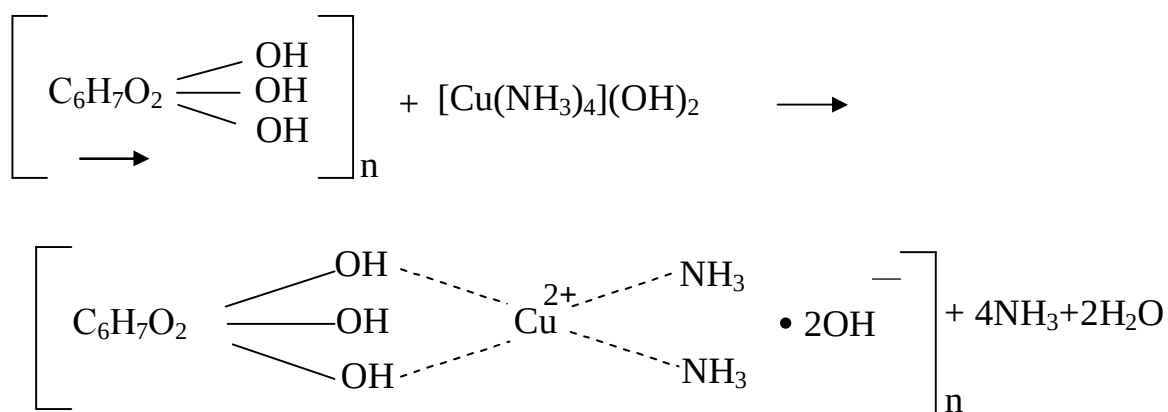
Применение крахмала. Крахмал применяют для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом происходит частичный гидролиз крахмала и превращение его в декстрины. Последние образуют на ткани плотную пленку, которая придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения.

Крахмал является ценным питательным продуктом. Для облегчения его усвоения, продукты, содержащие крахмал, подвергают действию высокой температуры, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала, и образуются декстрины, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в гликоген.

В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д.

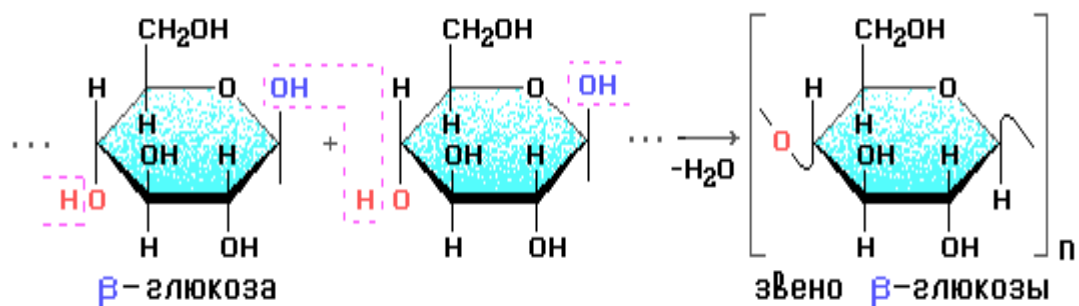
Гликоген (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как у крахмала, но его молекулы более разветвленные, поэтому их молекулярная масса достигает $1 \cdot 10^6$ единиц. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10%). В организме гликоген играет роль резервного полисахарида, который превращается в глюкозу по мере её расходования в клетках. Конечным продуктом сложных превращений гликогена в мышцах является молочная кислота. Является основной формой углеводов, содержащихся в пище (картофель, хлеб, крупы).

Целлюлоза (клетчатка) - наиболее распространенный растительный полисахарид. Это твёрдое волокнистое вещество, нерастворимое в воде, и в большинстве других неорганических и органических растворителях, но растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (реактив Швейцера).



Целлюлоза не плавится и не переходит в парообразное состояние: при нагревании примерно до 350°C целлюлоза разлагается – обугливается. Молекулярная масса целлюлозы - от 400 000 до 2 млн.

Строение. Целлюлоза - природный полимер, который обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Макромолекула целлюлозы, в отличие от крахмала, состоит только из **линейных цепей**, содержащих остатки **β-глюкозы**.



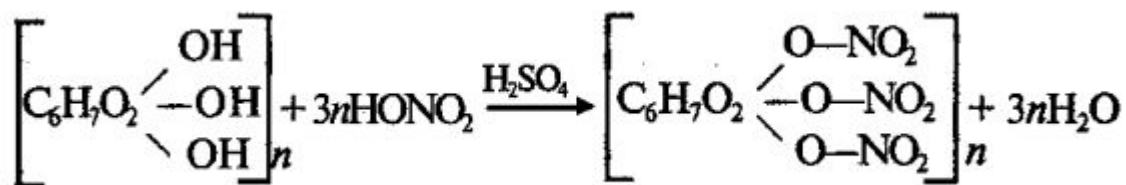
Может возникнуть вопрос: почему крахмал и целлюлоза – вещества с одинаковой молекулярной формулой – обладают различными свойствами? При рассмотрении синтетических полимеров мы уже выяснили, что их свойства зависят от числа элементарных звеньев и их структуры. Это же положение относится и к природным полимерам. Степень полимеризации у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Крахмал – продукт питания, получают из картофеля, целлюлоза для этой цели непригодна. Молекула целлюлозы имеет линейное строение, вследствие чего легко образует волокна (лен, хлопок, конопля). В каждом остатке молекулы глюкозы содержатся три гидроксогруппы. Крахмал имеет как линейную, так и разветвлённую структуру.

Химические свойства.

1. Гидролиз при нагревании в кислой среде.

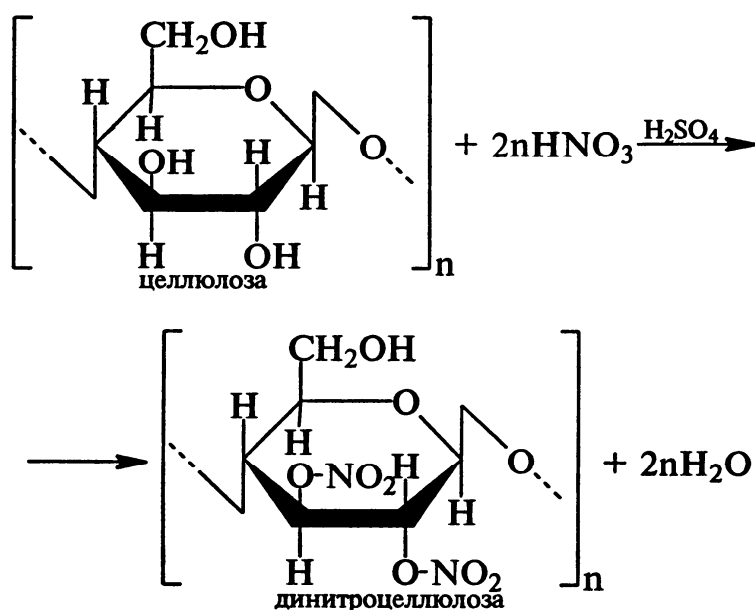
2. Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементарную ячейку полимера приходится три гидроксогруппы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров).

Наибольшее практическое значение имеют реакции с конц. азотной кислотой и уксусным ангидридом.



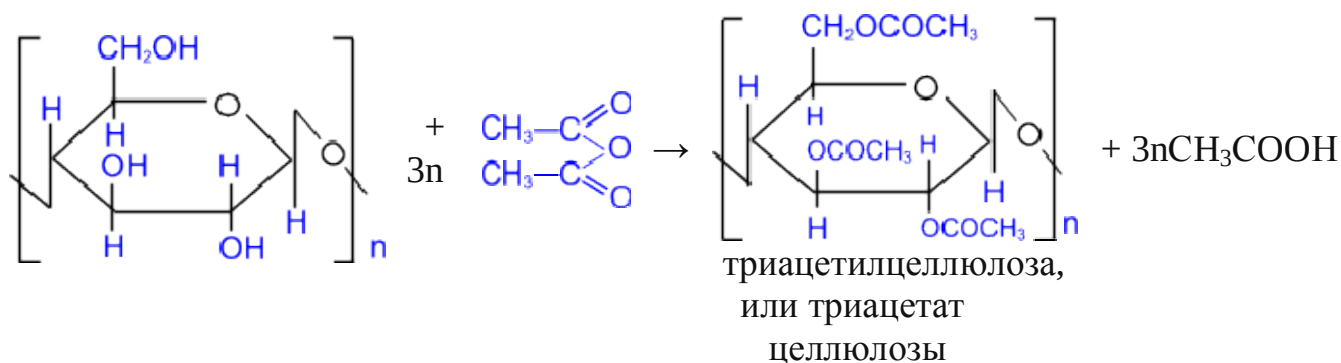
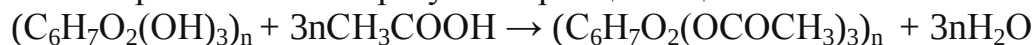
целлюлоза

тринитроцеллюлоза



Полностью этерифицированная клетчатка известна под названием **пироксилин**, который после соответствующей обработки превращается в бездымный порох. В зависимости от условий нитрования можно получить **динитрат целлюлозы**, в технике называется **коллоксилином**. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза.



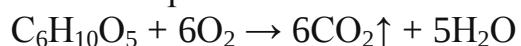
Триацетилцеллюлоза является ценным продуктом для изготовления негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Для этого ацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола и этот раствор продавливают через фильеры в поток теплого воздуха. Растворитель испаряется, и струйки раствора превращаются в тончайшие нити ацетатного шелка. Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

Целлюлоза используется человеком с очень древних времен. Сначала применяли древесину как горючий и строительный материал; затем хлопковые, льняные и другие волокна стали использовать как текстильное

сырье. Первые промышленные способы химической переработки древесины возникли в связи с развитием бумажной промышленности.

Бумага – это тонкий слой волокон клетчатки, спрессованный и проклеенный для создания механической прочности, гладкой поверхности, для предотвращения растекания чернил. Первоначально для изготовления бумаги употребляли растительное сырье, из которого чисто механически можно было получить необходимые волокна, стебли риса (так называемая рисовая бумага), хлопка, использовали также изношенные ткани. Однако по мере развития книгопечатания перечисленных источников сырья стало не хватать для удовлетворения растущей потребности бумаги. Особенно много бумаги расходуется для печатания газет, причем вопрос о качестве (белизне, прочности, долговечности) для газетной бумаги значения не имеет. Зная, что древесина примерно на 50% состоит из клетчатки, к бумажной массе стали добавлять размолотую древесину. Такая бумага непрочна и быстро желтеет (особенно на свету). Для улучшения качества древесных добавок к бумажной массе были предложены различные способы химической обработки древесины, позволяющие получить из нее более или менее чистую целлюлозу, освобожденную от сопутствующих веществ – лигнина, смол и других. Для выделения целлюлозы было предложено несколько способов, из которых рассмотрим сульфитный. По сульфитному способу измельченную древесину "варят" под давлением с гидросульфитом кальция. При этом сопутствующие вещества растворяются, и освобожденную от примесей целлюлозу отделяют фильтрованием. Образующиеся сульфитные щелока являются отходами в бумажном производстве. Однако вследствие того, что они содержат наряду с другими веществами способные к брожению моносахариды, их используют как сырье для получения этилового спирта (так называемый гидролизный спирт). Целлюлоза используется для получения вискозного, ацетатного, медноаммиачного волокон. В большом количестве целлюлоза содержится в фильтровальной бумаге, вате до 90% (хлопке). В виде хлопка, льна идёт на изготовление тканей – х/б, льняных, производство бумаги. Подвергая целлюлозу химическим переработкам, получают несколько видов искусственного шёлка, пластмассы, киноплёнку, бездымный порох, лак и др. Концентрированные кислоты (серная, фосфорная) и концентрированный раствор хлорида цинка также растворяют целлюлозу, но при этом происходит её частичный распад (гидролиз), сопровождающийся уменьшением молекулярной массы.

При нагревании с минеральными кислотами происходит гидролиз целлюлозы с образованием глюкозы:



При нагревании древесины без доступа воздуха происходит разложение целлюлозы. При этом получают древесный уголь, метан, метанол, уксусная кислота, ацетон и другие продукты.

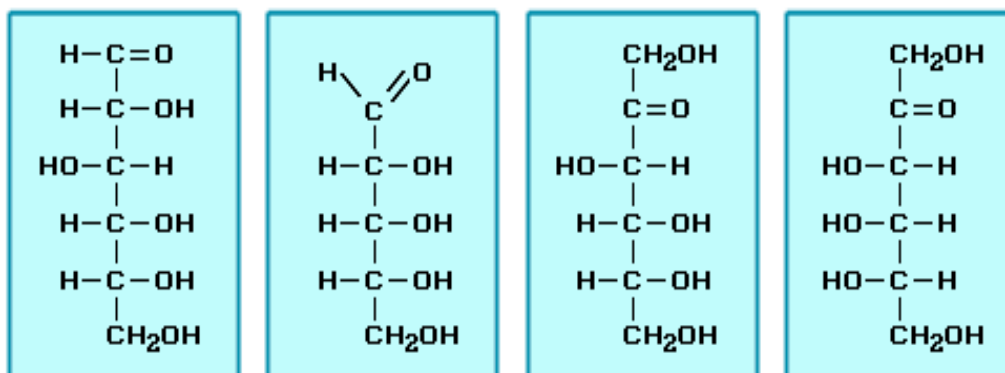
Из 1 т древесины получают 200 л этанола, что позволяет заменить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

1. Какие вещества относятся к углеводам и почему им дано такое название.
2. Как классифицируют углеводы и почему? Приведите примеры их соединений.
3. Какие функциональные группы содержат моносахариды и какие химические свойства ими обусловлены?
4. Как опытным путём можно доказать, что в молекуле глюкозы имеются пять гидроксогрупп и альдегидная группа?
5. Каковы способы получения и область применения глюкозы?
6. Какие дисахариды называются восстанавливающими, а какие – невосстанавливающими?
7. Какова область применения крахмала и целлюлозы?
8. Какие волокна можно получать из целлюлозы?
9. Напишите уравнение реакции образования глюкозы в процессе фотосинтеза.
10. Напишите уравнения реакций брожения глюкозы.
11. Напишите реакцию получения нитро-, динитро-, тринитроцеллюлозы, ацетата, диацетата и триацетата целлюлозы
12. Напишите уравнения качественных реакций на глюкозу и фруктозу.
13. Относительная молекулярная масса целлюлозы хлопчатника равна 1.750.000. Рассчитайте число элементарных звеньев в полимерной цепи. Ответ: 10802
14. Какая масса оксида серебра (I), содержащего 5% примесей, пойдёт на окисление глюкозы количеством вещества 0,5 моль до глюконовой кислоты. Ответ: 121,8 г
15. При каком брожении глюкозы углекислый газ не выделяется? Напишите уравнение реакции.
16. Вычислите, какой объём оксида углерода (IV) (н.у.) образуется при спиртовом брожении глюкозы массой 360 г?
17. В среднем сладкоежки кладут 3 чайные ложки сахара на стакан чая. Зная, что в такой ложке помещается 5 г сахара, а объём стакана 200 мл, рассчитайте массовую долю сахарозы в растворе (плотность чая считать равной 1 г/мл).
18. Смешали 100 г 10%-ного и 200 г 5%-ного растворов глюкозы. Какова массовая доля углевода в полученном растворе?

ТЕСТЫ К 24 ГЛАВЕ:

1. Какая формула соответствует фруктозе?



2. Какие вещества образуются при гидролизе сахарозы?
- глюкоза и фруктоза
 - крахмал
 - глюкоза и этанол
 - целлюлоза
3. Водные растворы фруктозы и глюкозы можно различить с помощью . . .
- активного металла
 - бромной воды
 - гидроксида натрия
 - аммиачного раствора оксида серебра
4. Какова масса глюкозы, при брожении которой получится 276 г этанола при выходе 80%?
- 345 г
 - 432 г
 - 540 г
 - 675 г
5. Молочный сахар – это
- мальтоза
 - лактоза
 - сахароза
 - фруктоза
6. С помощью какого вещества можно обнаружить крахмал?
- Ag_2O
 - I_2
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - NaOH
7. Какой продукт может быть образован при спиртовом брожении глюкозы?
- гексанон
 - пропионовый альдегид
 - этанол
 - сорбит

8. Для каких соединений характерна реакция «серебряного зеркала»?
- A) целлюлоза
 - B) фруктоза
 - C) глюкоза
 - D) крахмал
9. Сколько молей содержится в 1980 г фруктозы?
- A) 10
 - B) 15
 - C) 11
 - D) 3
10. Какое соединение получится при восстановлении глюкозы?
- A) этанол
 - B) глицерин
 - C) сахароза
 - D) сорбит
11. Какой продукт может быть образован при кислом брожении глюкозы?
- A) уксусная кислота
 - B) молочная кислота
 - C) пропионовый альдегид
 - D) кетон
12. Какое соединение даёт реакцию с реактивом Селиванова?
- A) глюкоза
 - B) крахмал
 - C) целлюлоза
 - D) сахароза
13. Чем отличаются друг от друга крахмал и целлюлоза?
- A) составом полисахарида
 - B) растворимостью в ацетоне
 - C) растворимостью в серной кислоте
 - D) структурой
14. В результате гидролиза крахмала образуются:
- A) аминокислоты
 - B) глицерин и жирные кислоты
 - C) глюкоза и фруктоза
 - D) глюкоза
15. По какой реакции получается крахмал из глюкозы?
- A) полимеризации
 - B) гидролиза
 - C) дегидрирования
 - D) поликонденсации

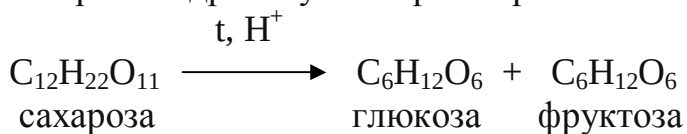
16. Укажите общую область использования крахмала и целлюлоза
- A) пищевые продукты
 - B) изготовление бумаги
 - C) изготовление древесного угля
 - D) изготовление этилового спирта
17. К каким моносахаридам относится рибоза?
- A) пентоза
 - B) гексоза
 - C) тетроза
 - D) гептоза
18. Укажите углеводы, относящиеся к классу моносахаридов
- A) глюкоза, сахароза
 - B) фруктоза, сахароза
 - C) рибоза, крахмал
 - D) рибоза, глюкоза
19. При каком брожении глюкозы не выделяется оксид углерода (IV)?
- A) спиртовое
 - B) маслянокислое
 - C) молочнокислое
 - D) молочнокислое и маслянокислое
20. Какова атомность спирта, получающегося при восстановлении глюкозы?
- A) 4
 - B) 6
 - C) 5
 - D) 2
21. Определите массу глюкозы, содержащей 0,6 моль атомного углерода.
- A) 3,6 г
 - B) 7,2 г
 - C) 14,4 г
 - D) 18,0 г
22. В соответствии с термохимическим уравнением $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + 2816 \text{ кДж}$ выделится 1408 кДж теплоты, если в реакции участвует кислород количеством вещества
- A) 1,5 моль
 - B) 3 моль
 - C) 4,5 моль
 - D) 6 моль

Примеры решения задач.

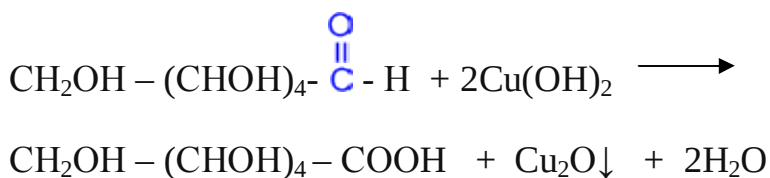
Задача 99. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:
сахароза $\rightarrow$ глюкоза $\rightarrow$ глюконовая кислота?

Решение:

Сахароза гидролизуются при нагревании в подкисленном растворе:



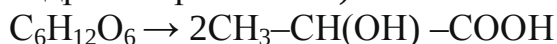
Глюкоза окисляется свежеосажденным гидроксидом меди (II) с образованием глюконовой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$):



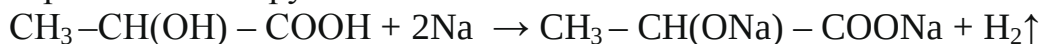
Задача 100. Полученное из глюкозы соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3$, с карбонатом кальция — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

Решение:

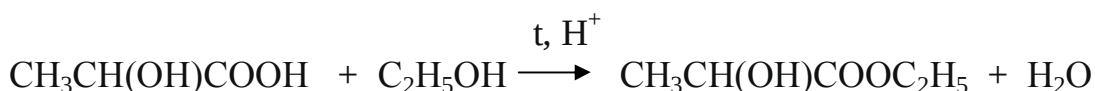
При молочнокислом брожении из глюкозы получается молочная (2-гидроксипропановая) кислота:



В реакции молочной кислоты с натрием участвуют и гидроксильная и карбоксильная группы:



С карбонатом кальция и с этанолом молочная кислота реагирует как обычная карбоновая кислота:



Задача 101. Каково отношение масс элементов (углерода, водорода и кислорода) в глюкозе ($C_6H_{12}O_6$) ?

Дано:

$C_6H_{12}O_6$ - глюкоза

$m(C) : m(H) : m(O)$ -?

Решение

Отношение масс элементов в соединении равно:

$$m(C) : m(H) : m(O) = 6Ar(C) : 12Ar(H) : 6Ar(O) = 6 \cdot 12 : 12 \cdot 1 : 6 \cdot 16 = 6 : 1 : 8$$

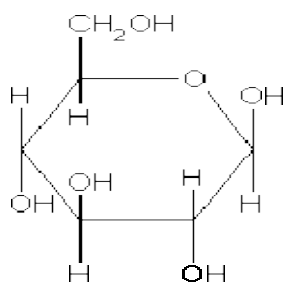
Ответ: $m(C) : m(H) : m(O) = 6 : 1 : 8$

Задача 102. Вещество состава $C_6H_{12}O_5Cl_2$ при гидролизе в водном растворе образует смесь пираноз А и Б, причем фрагменты А входят в состав целлюлозы. Напишите структурные формулы веществ А и Б, а также уравнения соответствующих реакций.

Решение:

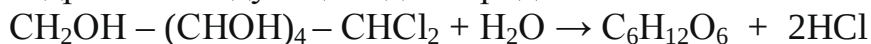
Фрагменты А входят в состав целлюлозы, следовательно,

А — β -глюкоза (изображена в пиранозной форме, т.е. в форме шестичленного цикла):



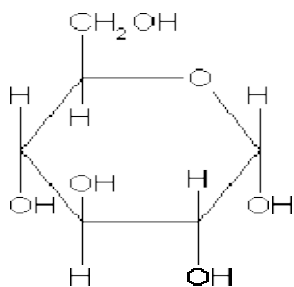
А- β -глюкоза

Смесь линейной формы глюкозы, α -глюкозы и β -глюкозы образуется при гидролизе следующего дихлорида:



(гидролиз дихлоридов — один из способов получения альдегидов).

Вещество Б — α -глюкоза в пиранозной форме:



Б - α -глюкоза

Задача 103. На одну чашку весов положили порцию глюкозы $C_6H_{12}O_6$, содержащую $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул. Какое количество вещества рибозы $C_5H_{10}O_5$ надо положить на другую чашку весов, чтобы весы были в состоянии равновесия?

Дано:

$$N(C_6H_{12}O_6) = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$\nu(C_5H_{10}O_5) = ?$$

Решение:

Весы будут в состоянии равновесия, если

$$m(C_6H_{12}O_6) = m(C_5H_{10}O_5)$$

$$1) \quad m = M \cdot \nu; \quad \nu = \frac{N}{N_A}; \Rightarrow m = M \frac{N}{N_A};$$

$$m(C_6H_{12}O_6) = 180 \cdot \frac{3,01 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 90(\text{г})$$

$$2) \quad m(C_6H_{12}O_6) = m(C_5H_{10}O_5) = 90 \text{ г}$$

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu(C_5H_{10}O_5) = \frac{90}{150} = 0,6(\text{моль})$$

Ответ: $\nu(C_5H_{10}O_5) = 0,6 \text{ моль}$

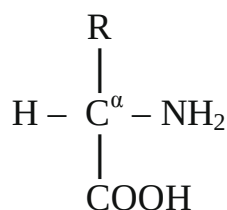
Глава 25

АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

25.1. Классификация аминокислот

Аминокислоты – это азотсодержащие органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) и аминогруппы ($-\text{NH}_2$).

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, у которых один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале замещены на одну или несколько аминогрупп. Они имеют чрезвычайно большое значение, т.к. из остатков аминокислот построены белковые вещества. Общую формулу α -амино аминокислот можно записать так:

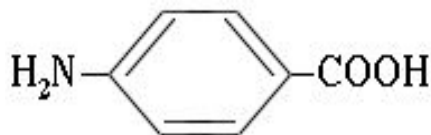


где R, например: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ и т.д.

Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

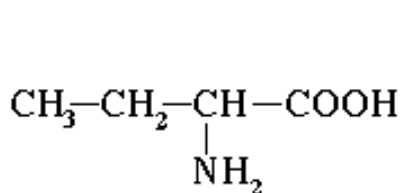
1. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп различаются α , β , γ - и т. д. аминокислоты
2. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные) и ароматические аминокислоты. Приведенные ниже (табл.22) аминокислоты относятся к жирному ряду.

Примером ароматической аминокислоты может служить *пара*-аминобензойная кислота:

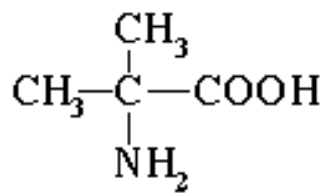


25.1.1. Изомерия и номенклатура

1. Изомерия углеродного скелета

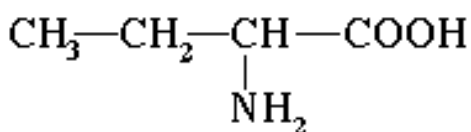


2-аминобутановая кислота

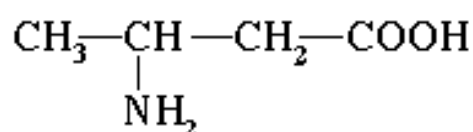


2-амино-2-метил
пропановая кислота

2. Изомерия положения аминогруппы



2-аминобутановая кислота

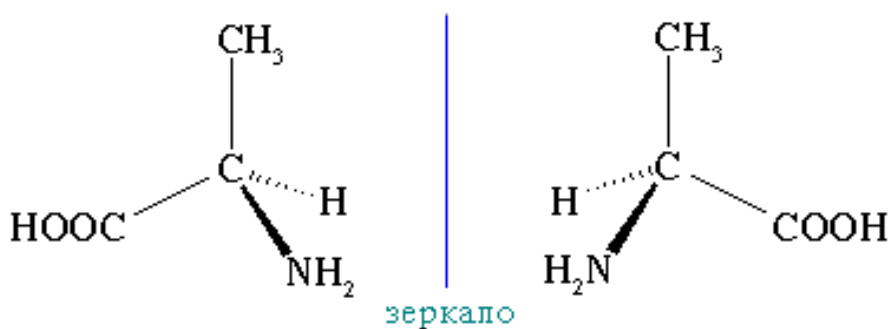


3-аминобутановая кислота

3. Оптическая изомерия

Все α - аминокислоты, кроме глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержат асимметрический атом углерода (α - атом) и могут существовать в виде оптических изомеров (зеркальных антиподов).

Оптические изомеры аланина



Оптическая изомерия природных α - аминокислот играет важную роль в процессах биосинтеза белка.

Названия аминокислот по рациональной номенклатуре производят из названий образующих их карбоновых кислот с прибавлением приставки **амино-** и букв греческого алфавита, указывающих положение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе (α , β , γ , δ , ω).

По систематической номенклатуре названия образуют иначе.

1. Нумеруют углеродную цепь, начиная с атома углерода карбоксильной группы.

2. Цифрами указывают номера углеродных атомов, при которых расположены радикалы или функциональные группы, и называют эти группы.

3. В конце называют углеродную цепь соответственно гомологам алканов с добавлением суффикса **-овая** и слова **“кислота”**.

Сохранились также исторические названия кислот.

Изомерия аминокислот аналогична изомерии оксикислот. Она обусловлена положением функциональной группы NH_2 , а также строением углеродного скелета.

Молекула аминокислоты может содержать одну или несколько $-\text{COOH}$ групп, в соответствии с этим аминокислоты различаются по основности. В молекуле аминокислот может также находиться несколько $-\text{NH}_2$ групп. По числу этих групп аминокислоты делятся на: моноаминокарбоновые, диаминокарбоновые, аминокислоты, ароматические, гетероциклические.

Гомологический ряд одноосновных аминокислот следовало бы начинать с аминумуравьиной кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$.

Однако эта кислота одновременно является неполным амидом угольной кислоты. От уксусной кислоты можно произвести одну аминокислоту, от пропионовой - две, от масляной - три, от изомасляной - две.

Примеры некоторых аминокислот приведены в табл. 55

Таблица 55

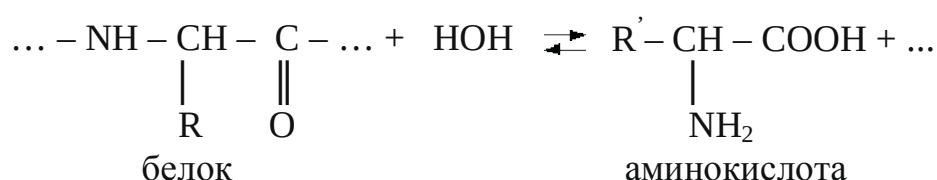
Примеры некоторых аминокислот

Представитель	Н а з в а н и е		
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре	по тривиальной номенклатуре
Моноаминокарбоновые кислоты			
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-аминоэтановая кислота	α -аминоуксусная кислота	глицин (гликокол)
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-аминопропановая кислота	α -аминопропионовая кислота	α -аланин
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3-аминопропановая кислота	β -аминопропионовая кислота	β -аланин

$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-амино- бутановая кислота	α -амино- масляная кислота	
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \beta \quad \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \gamma \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	3 метил 2-амино бутановая кислота	α -амино- изовалериано- вая кислота	валин
$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3 окси 2-амино пропановая кислота	α -амино β -окси- пропионовая кислота	серин
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3 окси 2-амино бутановая кислота	α -амино- β -окси масляная кислота	треонин
Диминокарбоновые кислоты			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad // \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	2,6 -диамино гексановая кислота	α , ϵ - диамино капроновая кислота	лизин
Моноаминодикарбоновые кислоты			
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-амино бутандиовая кислота	α -амино- янтарная кислота	аспараги- новая кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-амино пентандиовая кислота	α -амино- глутаровая кислота	глутами- новая кислота

25.1.2. Получение

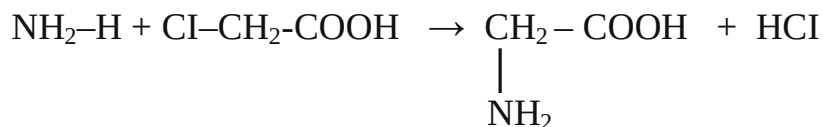
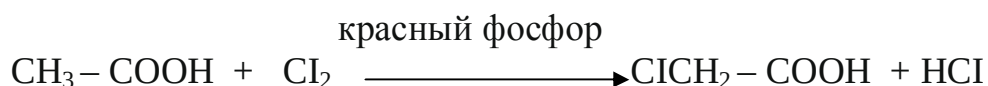
Природный источник - белки. При их гидролизе получается около 20 различных аминокислот.



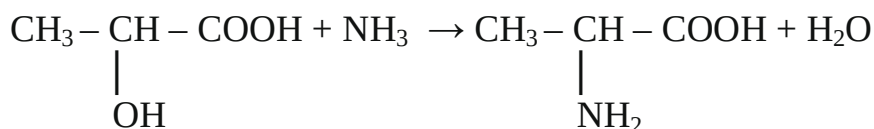
Химическим путём:

α -аминокислоты:

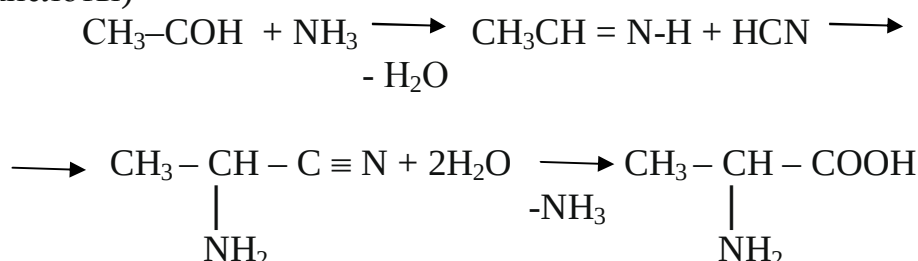
1. Аминокислоты можно **получить из карбоновых кислот**, заменив в их радикале атом водорода на галоген, а затем на аминогруппу при **взаимодействии с аммиаком**, например:



2. Из оксикислот при взаимодействии с аммиаком

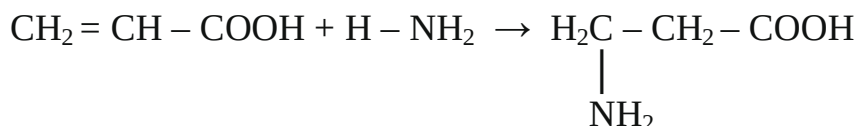


3. Реакция А. Штреккера (в 1850 г. А.Штреккер предложил наиболее общий способ синтеза α – аминокислот из соответствующих альдегидов действием циановодорода, аммиака с последующим гидролизом нитрила до кислоты)



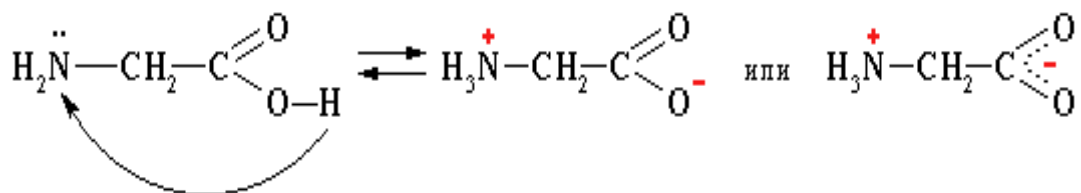
β -аминокислоты:

1. Присоединение аммиака к непредельным кислотам. Аммиак к олефинам без катализатора не присоединяется.



25.1.3. Физические свойства

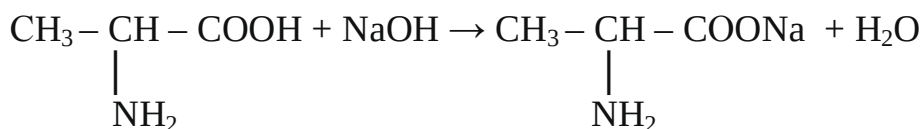
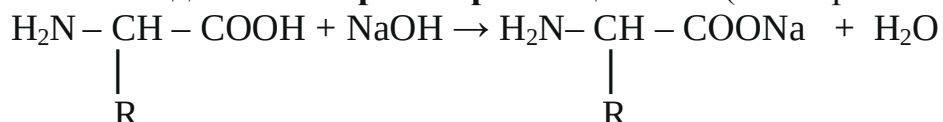
Аминокислоты - бесцветные твёрдые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в воде. Многие из них обладают сладким вкусом. Они плавятся при высоких температурах с разложением. В водных растворах одноосновные аминокислоты обнаруживают почти нейтральную реакцию. Водные растворы аминокислот электропроводны. Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе.



25.1.4. Химические свойства

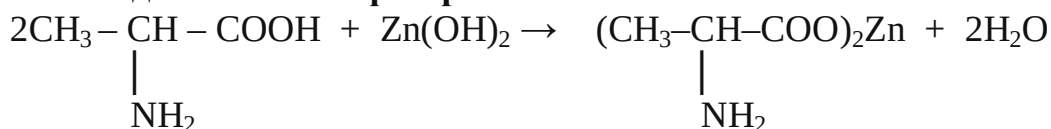
В молекулах аминокислот содержатся карбоксильные группы, имеющие кислотные свойства, и аминогруппы, обладающие основными свойствами. Они и обуславливают характерные химические свойства этих веществ. В водном растворе карбоксильная группа диссоциирует с отщеплением катиона водорода, который сразу же присоединяется по неподелённой электронной паре атома азота. Тем самым равновесие диссоциации ещё более смещается вправо. Аминокислоты – амфотерные органические соединения. Они проявляют свойства, как кислот, так и оснований.

1. Взаимодействие с растворами щелочей (как карбоновые кислоты).

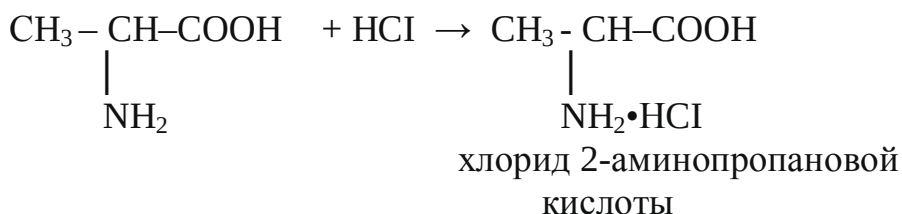
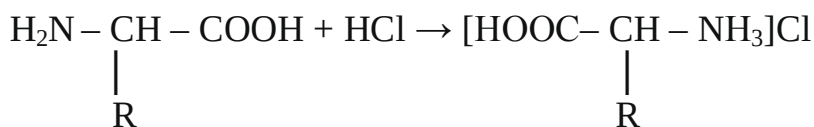


натриевая соль 2-амино-
пропионовой кислоты

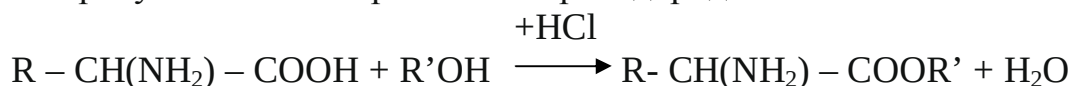
2. Взаимодействие с амфотерными основаниями

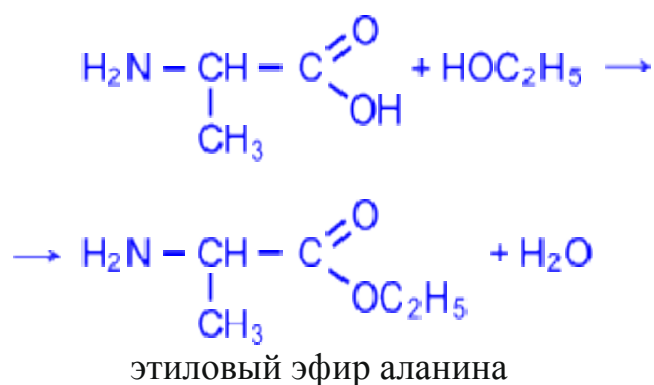


3. Подобно аминам, реагируют с сильными кислотами (как основания-амины) с образованием солей:



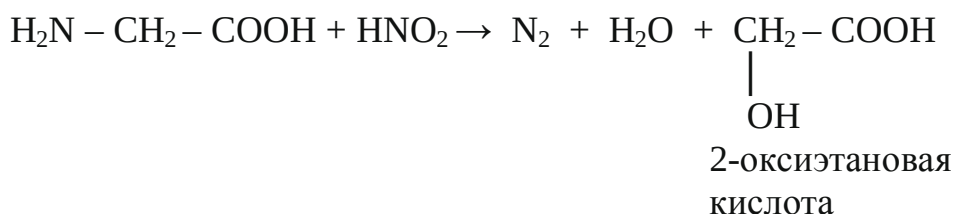
4. Реакция этерификации. Карбоксильная группа аминокислот сохраняет способность образовывать сложные эфиры. Реакция протекает в присутствии газообразного хлороводорода в качестве катализатора:



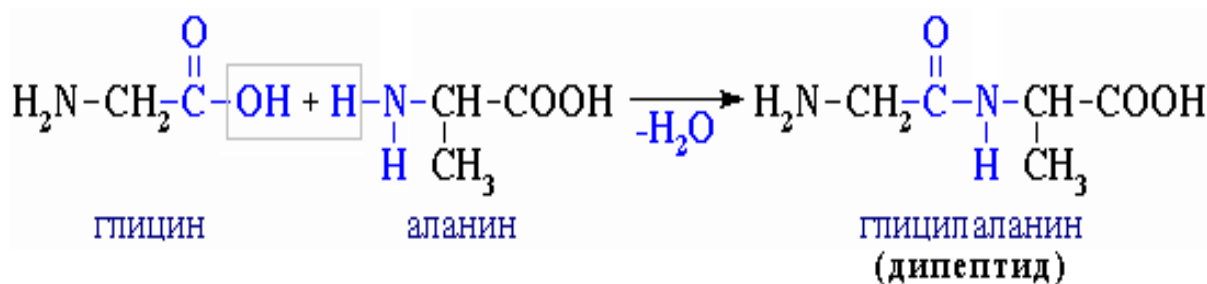


5. С карбоновыми кислотами аминокислоты образуют амиды карбоновых кислот.

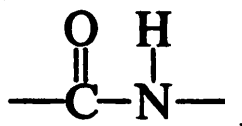
6. При действии азотистой кислоты аминокислоты образуют оксикислоты



7. Аминокислоты взаимодействуют друг с другом. Межмолекулярное взаимодействие α-аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α-аминокислот образуется дипептид (реакция поликонденсации)



Группа атомов



с помощью которой связаны две α-аминокислоты, называется **пептидной группой** или амидной, а продукт реакции – *дипептидом*.

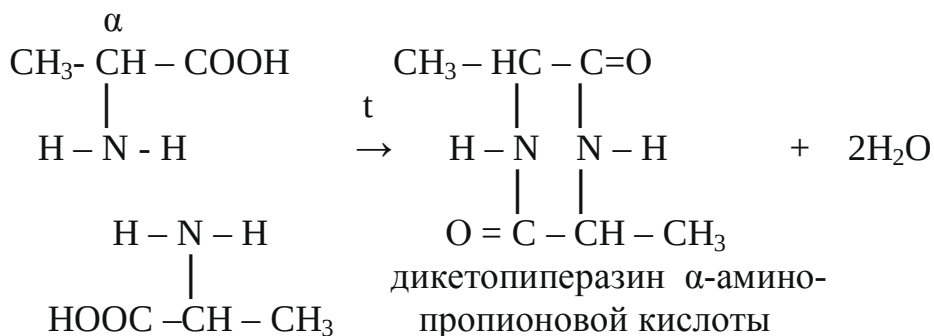
Образовавшаяся молекула реагирует с другой молекулой и т.д. Межмолекулярное взаимодействие трех α-аминокислот приводит к образованию трипептида и т.д. В результате получают высокомолекулярные соединения.

Синтезируемые высокомолекулярные соединения (ВМС) называются **полипептидами**. Две молекулы образуют дипептид, три - трипептид, четыре -

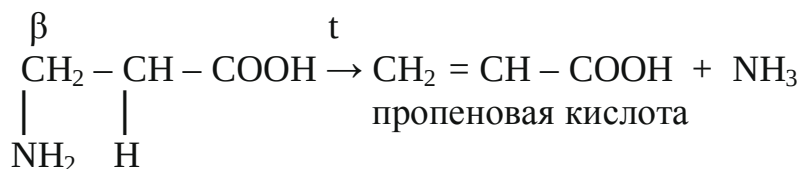
тетра - и т.д. Полипептиды имеют большое значение для биологических процессов живых организмов, играют очень важную роль в построении белков. Учёными доказано, что пептидные системы играют важную роль в работе мозга. В мозгу уже открыты так называемые пептиды сна, памяти, страха и т.д.

8. В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу аминокислоты ведут себя при нагревании различно:

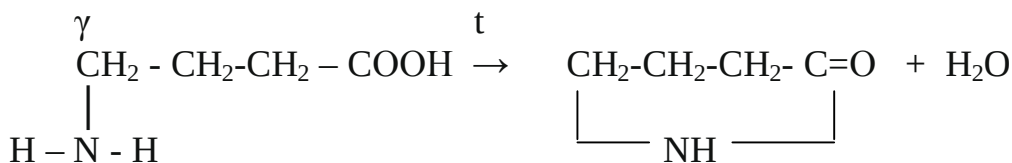
а) α - аминокислоты образуют дикетопиперазины.



б) β - аминокислоты отщепляют аммиак и дают непредельные кислоты

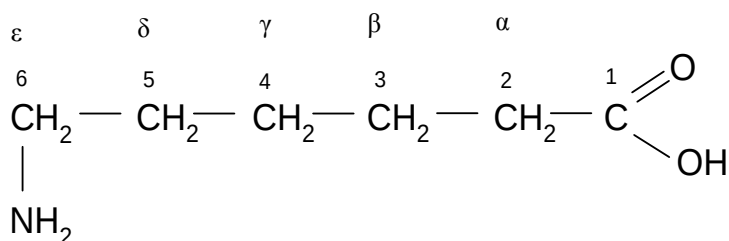


в) γ - аминокислоты - дают внутренние амиды - лактамы



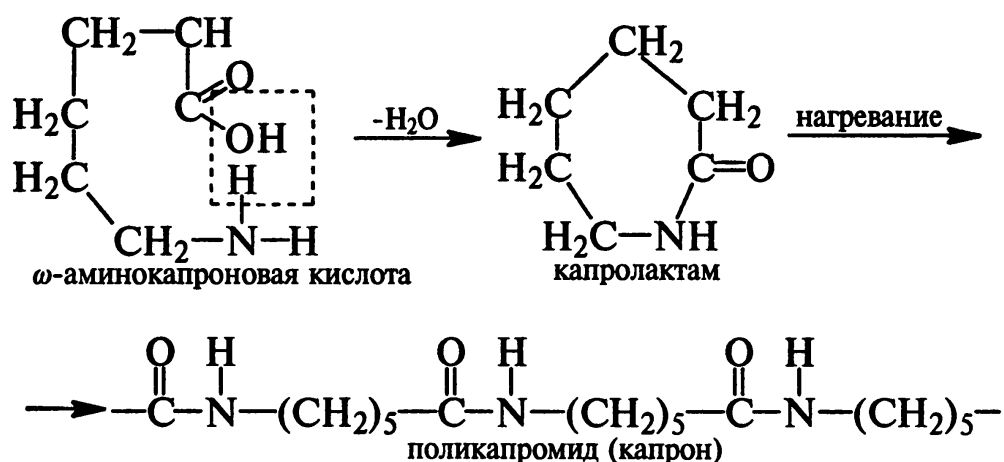
лактамы γ -аминомасляной
кислоты

ϵ -аминокапроновая кислота (6 атомов углерода)



При нагревании этой кислоты происходит отщепление воды за счёт карбоксильной группы одной молекулы и аминогруппы другой, в результате образуется внутренний амид – **капролактамы**, который применяется в качестве исходного вещества для получения волокна **капрон**. В дальнейшем молекулы капролактама под действием воды превращаются в молекулы

ε-аминокапроновой кислоты, которые подвергаются поликонденсации, образуя полимер.



Он имеет вид смолы. Для получения волокон смолу плавят, пропуская через фильеры, затем волокна подвергают специальной обработке, после чего скручивают в нити.

25.1.5. Применение

Аминокислоты, преимущественно α-аминокислоты, необходимы для синтеза белков в живых организмах. Нужные для этого аминокислоты человек и животные получают в виде пищи, содержащей различные белки. Последние в пищеварительном тракте подвергаются расщеплению на отдельные аминокислоты, из которых затем синтезируются белки, свойственные данному организму. Некоторые из них содержатся в лекарственных препаратах. Многие аминокислоты служат для подкормки животных. Неразветвлённые аминокислоты нормального строения (содержащие две функциональные группы), как мономеры, используются для производства синтетических волокон (капрона, энанта). Волокна, получаемые из аминокислот, называются полиамидами. Изделия из капрона нашли широкое применение в быту. Капроновая смола используется для изготовления прочных, износостойчивых деталей машин и механизмов, изготовления женских чулок.

25.2. Белки

Белки – это азотсодержащие высокомолекулярные органические соединения (биополимеры), структурную формулу которых составляют полипептидные цепи, построенные из остатков α-аминокислот

Представляют собой природные полимеры (сложные полипептиды), молекулы которых построены из остатков аминокислот, соединённых между собою амидной (пептидной) связью. Имеют высокие значения молекулярной массы (от 5-10 тыс. до 1 млн. и более). Белки входят в состав клеток и тканей всех живых организмов и являются основной составной частью нашей пищи. С белками связаны все жизненные процессы.

Белки также называют *протеинами* (1938 г.- голландский учёный Мульдер впервые применил этот термин в качестве наименований сложных

органических веществ, встречающихся во всех живых организмах, от греч. «протос» - первый, важный).

Белки являются главным носителем жизни. **“Жизнь - есть способ существования белковых тел...”**. Первый белок, очищенный от примеси соединений другой природы, получен в 1728 г. Я.Беккари. Это был белок пшеничного зерна, называемый клейковиной.

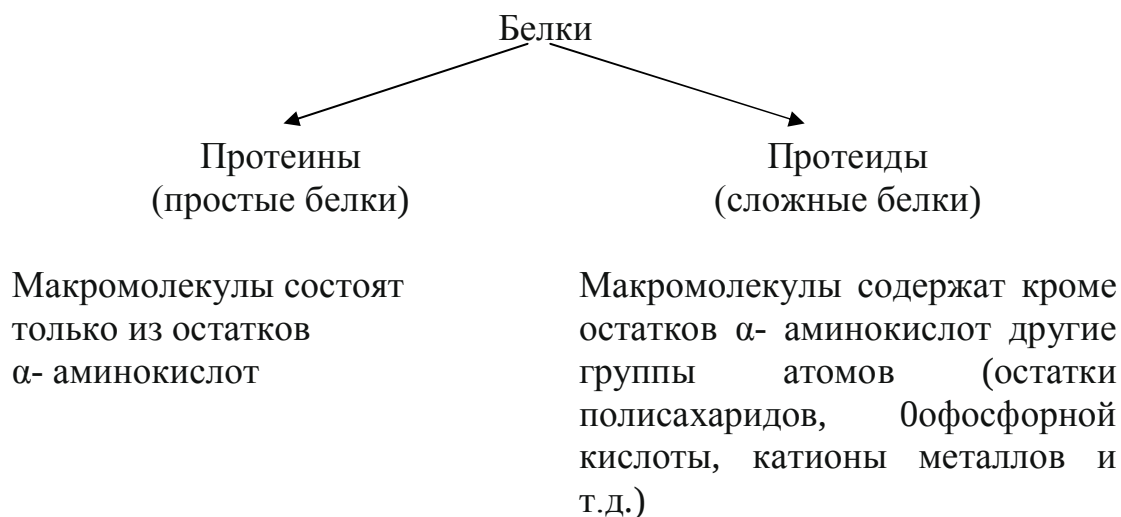
Первый белок, у которого в 1954 г. удалось расшифровать первичную структуру, был инсулин (регулирует содержание сахара в крови).

25.2.1. Состав и строение белков

В состав белков входят: углерод 50÷52%, водород (6÷8%), кислород (19÷24%), азот (15÷18%), сера (0,5÷2,0%). Большинство белков содержит, кроме того, ещё фосфор, железо и некоторые другие элементы. Человеческий организм содержит до 100000 различных белков. Относительная молекулярная масса белков очень большая. Так, например, молекулярная масса белка, входящего в состав куриного яйца, равна 36.000, а одного из белков мышц - достигает 150.000, альбумин сыворотки крови человека 61.500, γ -глобулин сыворотки крови 153.000, бывает 300.000. Основным строительным материалом для организма служат белки, составляющие 15÷20% массы тела. В природе существует примерно огромное количество различных белков.

В икре рыбы содержится 26,7% белка, в рыбе – 18%, в горохе – 22%, кормовые дрожжи содержат 45% белка. Из белковых молекул состоят и некоторые органы нашего организма: кожа – 27%, скелет – 20%, мышцы – 22%, печень – 22%, мозг – 11% белка.

В организме человека насчитывается около пяти миллионов разнообразных белков. Именно из белков в основном построены клетки — протоплазма, органоиды, мембраны, а также межклеточное вещество. В результате гидролиза белков чаще всего получают 20 различных **α -аминокислот**. Первая аминокислота была открыта в 1820 году, полный аминокислотный состав белков расшифрован лишь к 30-м годам XX века. Из известных 200 аминокислот всего 20 в различных сочетаниях образуют миллионы белков.



В 1888 году русский учёный – биохимик **Данилевский А.Я.** – указал на то, что в молекулах белков содержатся повторяющиеся пептидные группы атомов. В начале XX столетия (1902 г.) немецкий химик-органик Фишер Э.Г. экспериментально доказал, что аминокислоты связываются, образуя соединения, названные им полипептидами. Эта теория дала ключ к тайне строения белка. Фишер предположил, что белки представляют собой полимеры аминокислот, соединённых пептидной связью.

Отличаются аминокислоты радикалом (R), классифицируются в зависимости от его природы (хотя предложены и другие классификации аминокислот, например, в зависимости от их электрического заряда). Все аминокислоты обладают некоторыми общими свойствами. Они прекрасно растворяются в воде, могут вступать в химическую связь с кислотами и щелочами. Эти и ряд других особенностей аминокислот имеют немалое значение для обмена веществ.

Аминокислоты в составе белков показаны в табл. 56

Современные исследования позволяют различить в структуре белковой молекулы первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру.

Первичная структура – это *последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи* (все связи ковалентные, прочные).

Вторичная структура - *конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO*. Одна из моделей вторичной структуры – α -спираль.

Третичная структура – это способ расположения α –спирали или β – структуры в пространстве, т.е. *образует в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь*. Она поддерживается взаимодействием разных функциональных групп полипептидной цепи. Так, например, между серы часто образуется дисульфидный мостик ($-S-S-$), между карбоксильной группой и гидроксильной группой имеется сложноэфирный мостик, а между карбоксильной группой и аминогруппой может возникнуть солевой мостик. Для этой структуры характерны и водородные связи. Третичная структура белка во многом обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Четвертичная структура - структура, образующаяся за счёт взаимодействия между разными полипептидными цепями. Примером такого белка является гемоглобин, который представляет комплекс из четырёх макромолекул.

Белок – высшая форма развития органических веществ. В живых организмах и растений белки выполняют самые различные функции: они составляют основу опорных, мышечной и покровных тканей (кости, хрящи, кожа, сухожилия), играют решающую роль в процессах обмена веществ и размножения клеток, являются источником энергии — при расщеплении 1г белка выделяется 17,6 кДж.

Открытие аминокислот в составе белков

№	Аминокислота	Год	Источник	Кто впервые выделил
1	2	3	4	5
1.	Глицин	1820	Желатин	А.Браконно
2.	Лейцин	1820	Мышечные волокна	А.Браконно
		1839	Фибрин шерсти	Г.Мульдер
3.	Тирозин	1848	Казеин	Ф.Бопп
4.	Серин	1865	Шелк	Э.Крамер
5.	Глутаминовая кислота	1866	Растительные белки	Г.Риттхаузен
6.	Аспарагиновая кислота	1868	Конглютин легумин	Г.Риттхаузен
7.	Фенилаланин	1881	Ростки люпина	Э.Шульце, Й.Барбьери
8.	Аланин	1888	Фиброин шелка	Т.Вейль
9.	Лизин	1889	Казеин	Э.Дрексель
10.	Аргинин	1895	Вещество рога	С.Хедин
11.	Гистидин	1896	Стуринб гистоны	А.Коссель, С.Хедин
12.	Цистин	1899	Вещество рога	К.Мёрнер
13.	Валин	1901	Казеин	Э.Фишер
14.	Пролин	1901	Казеин	Э.Фишер
15.	Оксипролин	1902	Желатин	Э.Фишер
16.	Триптофан	1902	Казеин	Ф.Гопкинс, Д.Кол
17.	Изолейцин	1904	Фибрин	Ф.Эрлих
18.	Метионин	1922	Казеин	Д. Мёллер
19.	Треонин	1925	Белки овса	С.Шрайвер
20.	Оксилизин	1925	Белки рыб	С.Шрайвер

Дефицит белка в пище тяжело сказывается на жизнедеятельности организма. Прежде всего, нарушается азотистый баланс — распад белка превалирует над его синтезом. Организм, испытывая недостаток белка, начинает "питаться" собственными тканями. Чтобы этого не произошло, необходимо постоянно вводить в организм необходимое количество белка с пищей.

Многие гормоны и антитела нашего организма имеют белковую основу, а биологические катализаторы (ферменты) играют важную роль в химических реакциях.

Специальный сократительный белок — **миозин**, составляющий мышечную ткань, обеспечивает передвижение организма, сердечную деятельность, движение крови по сосудам, перистальтику кишечника и т. д.

Белок хряща и костей — **коллаген** придает гибкость и прочность скелету. Белок кожи — **кератин** защищает поверхность тела от механических, температурных, лучевых и иных воздействий и препятствует проникновению микробов в организм.

Аминокислоты, которые синтезируются в нашем организме, называются **заменимыми**. Другая часть аминокислот, из которых построены белки нашего организма, в нем не синтезируется, — это **незаменимые** аминокислоты. Они должны поступать в организм с пищей. Недостаток хотя бы одной из них в пище в течение более или менее длительного времени приводит организм к гибели.

Белки, содержащие полный набор аминокислот, включая незаменимые, являются **биологически полноценными**, они содержатся в животной пище и лишь в некоторых пищевых растениях (сое, горохе, фасоли). Если принять биологическую ценность белков молока за 100, то биологическая ценность мяса и рыбы выражается числом 95, ржаного хлеба — 75, риса — 58, пшеничного хлеба — 50. Для повышения биологической ценности хлеба в него добавляют незаменимую аминокислоту лизин.

К незаменимым аминокислотам относятся **лизин, метионин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин и валин**.

Для детского организма незаменимой аминокислотой является еще и гистидин, так как она в детском организме не синтезируется. В последние годы к незаменимым аминокислотам стали относить тирозин и цистин, хотя это вопрос спорный, так как имеются сведения о возможности их синтеза в организме человека.

25.2.2. Краткое сообщение о свойствах некоторых аминокислот.

Гистидин обнаружен в 1896 г., синтезирован в 1911 г. При дефиците гистидина снижается образование гемоглобина в костном мозге. Участвует гистидин и в условно-рефлекторной деятельности организма. Из гистидина в организме образуется гистамин — один из медиаторов нервной системы, передающий нервный импульс.

Тирозин впервые получен в 1848 г. Служит предшественником гормона щитовидной железы, тирамина, фенола и других соединений.

Цистин выделен впервые в 1810 г., строение установлено в 1903 г. Участвует в обмене метионина, взаимодействует в химических реакциях с содержащими серу ферментами.

Валин открыт в 1879 г., химическая формула аминокислоты расшифрована в 1906 г. При недостатке валина, как показали эксперименты на крысах, нарушается координация движений тела и повышается чувствительность кожи к многочисленным раздражителям.

Изолейцин открыт в 1890 г., дефицит аминокислоты приводит к возникновению отрицательного азотистого баланса в организме.

Лейцин известен с 1819 г., обеспечивает (вместе с другими факторами) рост организма; при дефиците аминокислоты наблюдаются нарушения в деятельности щитовидной железы и почек.

Лизин открыт в 1889 г., синтезирован в 1902 г. Дефицит лизина создает условия для развития анемии, снижения мышечной массы и отложения кальция в костях.

Метионин открыт 1922 г., синтезирован в 1928 г. Аминокислота не только обладает липотропным действием, но и участвует в синтезе холина — липотропного вещества, защищающего печень от ожирения. Липотропные вещества играют чрезвычайно важную роль в регулировании холестерина обмена и профилактике атеросклероза. Участвует метионин в секреции адреналина надпочечникам. Выявлена связь метионина с обменом витамина В¹².

Треонин, открыт в 1935 г., необходим для физического развития организма.

Триптофан синтезирован в 1907 г. Участвует в белковом обмене, обеспечивает, в частности, азотистый баланс в организме. Необходим для синтеза гемоглобина и сывороточных белков крови.

Фенилаланин выделен в 1879 г., синтезирован в 1882 г. Аминокислота образует "скелет" тироксина — гормона щитовидной железы и гормонов надпочечников. Недостаток фенилаланина приводит к нарушению функций щитовидной и надпочечниковых желёз и серьезным гормональным нарушениям в организме.

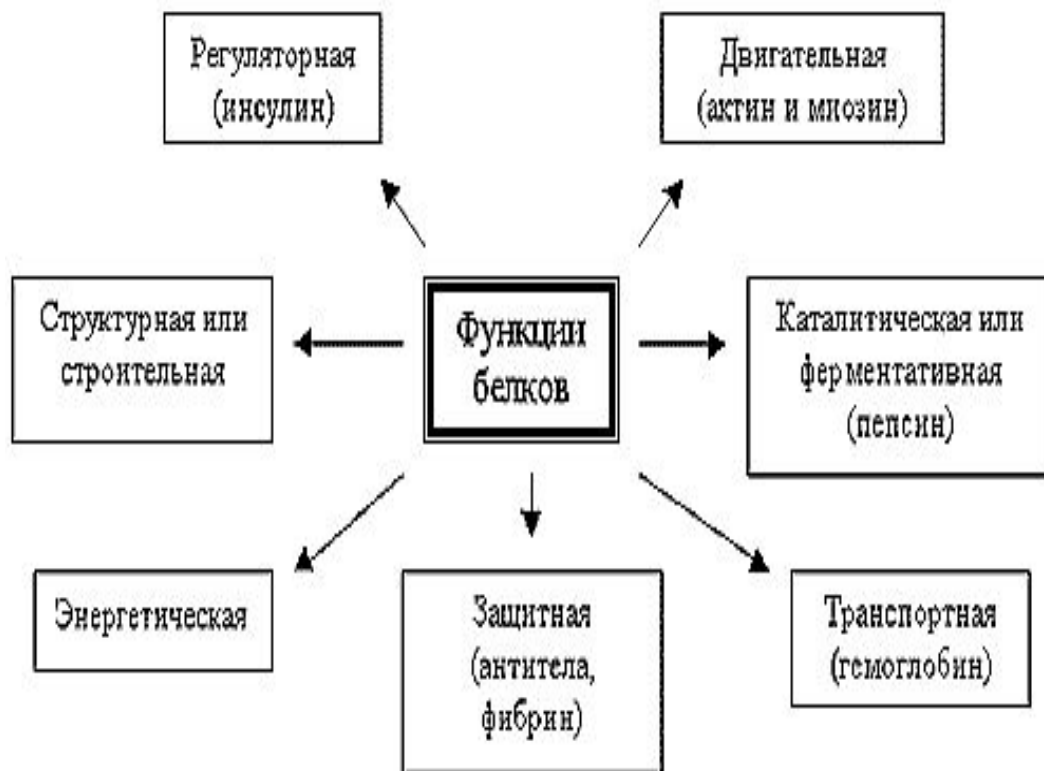
25.2.3. Классификация и функции белков

Существует несколько классификаций белков. В их основе лежат разные признаки:

- степень сложности (простые и сложные),
- форма молекул (глобулярные и фибриллярные белки),
- растворимость в отдельных растворителях (водорастворимые, растворимые в разбавленных солевых растворах — альбумины, спирторастворимые — проламины, растворимые в разбавленных щелочах и кислотах — глутелины),
- выполняемая функция (например, запасные белки, скелетные и др.)

Сложные белки дают при гидролизе аминокислоты и какие-либо другие вещества, например фосфорную кислоту, глюкозу, гетероциклические соединения. Из 25 различных аминокислот можно построить $2,3 \cdot 10^{18}$ изомеров белковой структуры.

Функции белков чрезвычайно многообразны. Например, гормон мозгового слоя надпочечников адреналин, поступая в кровь, повышает потребление кислорода и артериальное давление, содержание сахара в крови, стимулирует обмен веществ, а также является медиатором нервной системы у холоднокровных животных.



1. Строительный материал - в образовании оболочки и мембран клетки. Построены кровеносные сосуды, сухожилия, волосы.
2. Каталитическая роль - все клеточные катализаторы: белки.
3. Двигательная функция - сократительные белки вызывают всякой движение.
4. Транспортная функция - белок крови гемоглобин присоединяет кислород и разносит по всем тканям.
5. Защитная роль - выработка белковых тел антител для обезвреживания чужеродных веществ.
6. Энергетическая роль - 1г белка 17,6 кДж.
7. Антибиотики.

25.2.4. Физические и химические свойства белков

Большинство белков в твёрдом состоянии сохраняют природную форму (шерсть, шёлк).

Молекулы фибриллярных белков вытянуты в длину, нитеобразны и склонны группироваться одна возле другой сообразованием волокон. Это основной строительный материал: сухожилий, мускульных и покровных тканей.

Глобулярные белки свёрнуты в клубочки. В организме они выполняют ряд биологических функций, требующих их пождвижности и, следовательно, растворимости. Поэтому глобулярные белки растворимы в воде, либо

растворах солей, кислот или оснований. Из-за большого размера молекул образующиеся раствора являются коллоидными.

Белки – амфотерные электролиты. При определённом значении рН среды число положительных и отрицательных зарядов в молекуле белка одинаково. Это одно из основных свойств белка. Белки в этой точке зрения электронейтральны, а их растворимость в воде наименьшая.

Химические свойства белков.

1. Гидратация. Процесс гидратации означает связывание белками воды, при этом они проявляют гидрофильные свойства: набухают, их масса и объём увеличиваются. Набухание белка сопровождается его частичным растворением. Гидрофильность отдельных белков зависит от их строения. Имеющиеся в составе б и расположенные на поверхности белковой макромолекулы гидрофильные амидные ($-\text{CO}-\text{NH}-$, пептидная связь), аминные (NH_2) и карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы притягивают к себе молекулы воды, строго ориентируя их на поверхности молекулы. Окружающая белковые глобулы гидратная (водная) оболочка препятствует агрегации и осаждению, а следовательно, способствует устойчивости растворов белка.

При ограниченном набухании концентрированные белковые растворы образуют сложные системы, называемые *студнями*. Студни не текучи, упруги, обладают пластичностью, определённой механической прочностью, способны сохранять свою форму.

Гидрофильные свойства белков, т.е. их способность набухать, образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии, пены, имеют большое значение в биологии и пищевой промышленности.

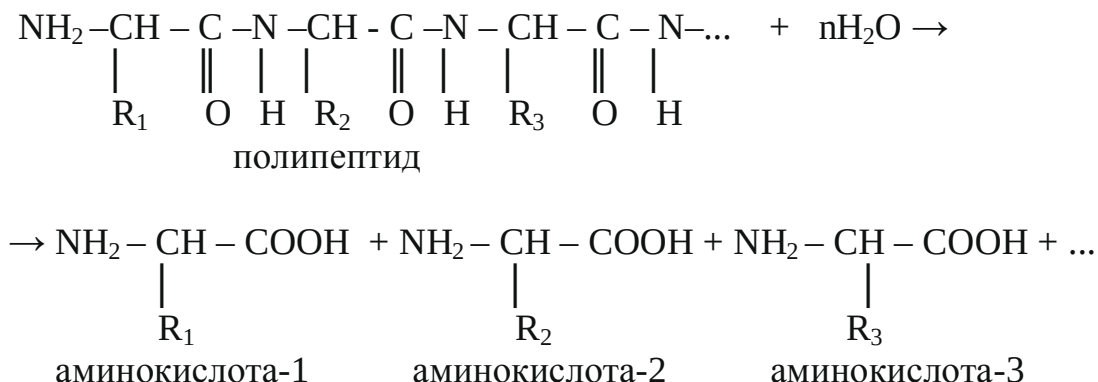
2. Денатурация. Для белков характерны реакции, в результате которых выпадает осадок. В одних случаях полученный осадок при избытке воды вновь растворяется. А в других – происходит необратимое свёртывание белков, т.е. **денатурация** – процесс утраты белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции. При денатурации под влиянием внешних факторов (температуры, механического воздействия, действия химических реагентов и ряда других факторов) **происходит разрушение вторичной, третичной и четвертичной структур белковой макромолекулы. Первичная структура, а, следовательно, и химический состав белка не меняются.** Изменяются физические свойства: снижается растворимость, способность к гидратации, теряется биологическая активность. Меняется форма белковой макромолекулы, происходит укрупнение.

Денатурация может быть обратимой (так называемая, ренатурация) и необратимой. Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц.

Как и аминокислоты, белки обладают амфотерным характером.

Белки с солями лёгких металлов и аммония (NaCl , ZnSO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) образуют осадок, который можно опять растворить. Но при действии солей тяжёлых металлов (Fe , Pb , Hg), а также концентрированной азотной кислотой HNO_3 происходит необратимое свёртывание.

3. Гидролиз - разрушение первичной структуры белка под действием кислот, щелочей или ферментов при нагревании, приводящее к образованию α-аминокислот, из которых он был составлен.

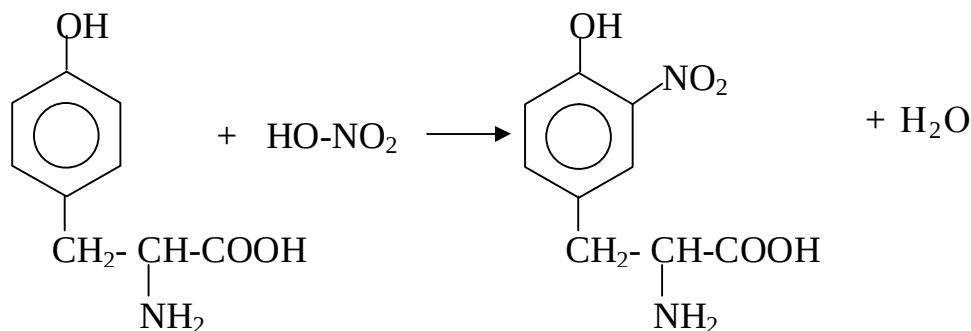


4. Горение. Белки горят с образованием азота, углекислого газа и воды, а также некоторых других веществ. Горение сопровождается характерным запахом жжёных перьев.

5. Качественные реакции на белки.

а) Ксантопротеиновая реакция. При действии на белки концентрированной азотной кислоты и нагревании появляется жёлтое окрашивание, переходящее в присутствии щёлочи в оранжевое. Сущность реакции состоит в нитровании бензольного кольца циклических аминокислот азотной кислотой с образованием нитросоединений, выпадающих в осадок.

Эта реакция доказывает, что в состав белков входят остатки ароматических аминокислот.

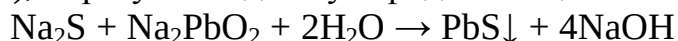


б) Биуретовая реакция. При действии на белки раствора солей меди (II) в щелочной среде возникает сиреневое или фиолетовое окрашивание. Образуются комплексные соединения между ионами Cu^{2+} и полипептидами. Это доказательство на пептидную связь $-\text{NH}-\text{CO}$ (биурет). (1833 г. немецкий ученый Ф. Розе).

в) Реакция Миллона. С раствором нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в азотистой кислоте HNO_2 белки дают красное окрашивание. Эта реакция связана с наличием фенольной группировки.

г) Сульфгидрильная реакция (реакция Фоля) - аминокислоты, содержащие сульфгидрильные группы $-\text{SH}$, подвергаются щелочному

гидролизу с образованием сульфида натрия Na_2S . Последний, взаимодействуя с плюмбитом натрия (образуется в ходе реакции между ацетатом свинца и NaOH), образует осадок сульфида свинца PbS черного или бурого цвета.



реактив Фоля (к 5% раствору ацетата свинца прибавляют равный объем 30% раствора NaOH до растворения образовавшегося осадка).

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

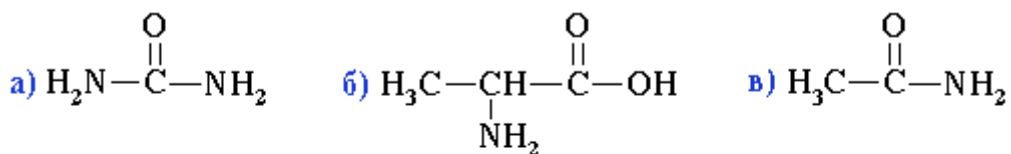
1. Какие соединения называют аминокислотами? Приведите примеры
2. Какие виды изомерии характерны для аминокислот?
3. Важнейшие свойства аминокислот. С помощью каких реакций можно подтвердить амфотерность аминокислот?
4. Каковы способы получения аминокислот?
5. Напишите структурные формулы всех аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ (без учёта аминов циклического строения). Назовите их. Сколько среди этих изомеров первичных, вторичных, третичных.
6. Что получается при нагревании α , β , γ - аминокислот? Напишите уравнения реакций
7. Какие группы атомов и типы связей наиболее характерны для большинства белковых молекул?
8. Охарактеризуйте строение белков. Какую роль играют различные виды химических связей в формировании различных структур белковых молекул?
9. Охарактеризуйте строение белков. Какую роль играют различные виды химических связей в формировании различных структур белковых молекул?
10. Охарактеризуйте важнейшие физические и химические свойства белков.
11. Что такое денатурация? При каких условиях она происходит?
12. Какие качественные реакции на белки знаете?
13. Напишите структурные формулы следующих аминокислот:
 - а) аминокусусной кислоты,
 - б) α -аминомасляной кислоты,
 - в) γ -аминовалериановой кислоты,
 - г) β -аминопропионовой кислоты,
 - д) ортоаминобензойной кислоты.
14. При нагревании предельной α -аминокислоты массой 1,78 г выделился углекислый газ объёмом 0,448 л (н.у.). Какая кислота была взята для реакции? Напишите её структурную формулу.
15. Напишите структурные формулы изомеров трипептида, содержащих глицин, лейцин и аланин.
16. Какая масса соли образуется при взаимодействии 15 г глицина

(аминоуксусной кислоты) с 91 мл 10%-ного раствора едкого натра (плотность 1,1 г/см³)?

17. Какую роль играют белки в жизни организмов?

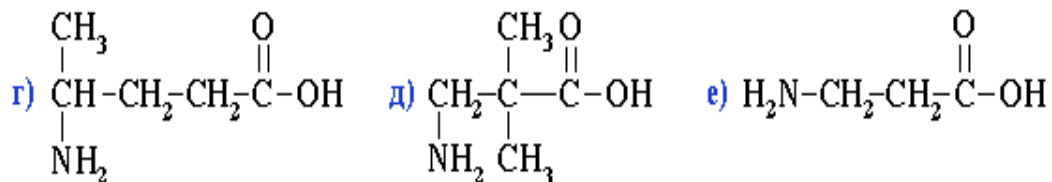
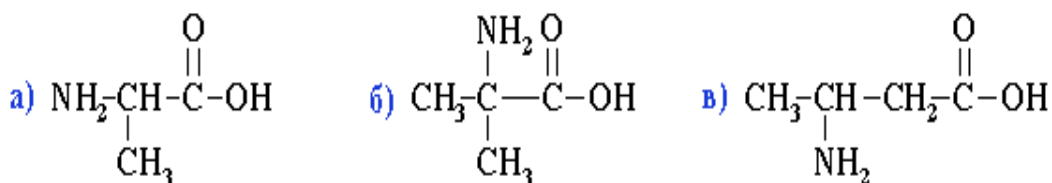
ТЕСТЫ К 25 ГЛАВЕ:

1. Какие из приведенных формул органических веществ относятся к аминокислотам?



А) а, в В) а, д С) б, г D) в, д

2. Укажите изомеры аминокислоты.

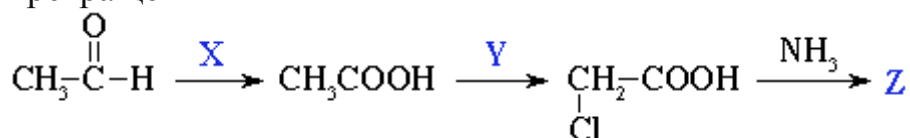


А) а, г В) б, в С) г, д D) д, е

3. Аминокислоты не могут реагировать . . .

А) с основаниями и кислотами
В) с кислотами и спиртами
С) с предельными углеводородами
D) между собой

4. В схеме превращений

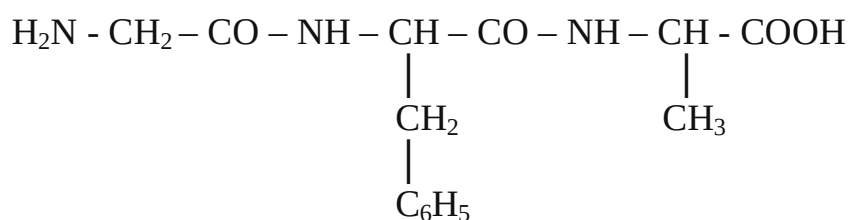


веществами X, Y и Z могут быть:

А) X - [O]; Y - Cl₂; Z - аминокислота
В) X - H₂; Y - Cl₂; Z - аминокислота
С) X - [O]; Y - HCl; Z - амид уксусной кислоты
D) X - H₂; Y - HCl; Z - амид уксусной кислоты

5. Сложный эфир образуется при взаимодействии аминокислоты . . .
 А) с гидроксидом натрия
 В) с раствором серной кислоты
 С) с аминокислотой
 D) с этанолом
6. Сколько потребуется уксусной кислоты (по массе) для получения 139,05 г этилового эфира аминокислоты при 90% выходе?
 А) 45 г
 В) 90 г
 С) 135 г
 D) 180 г
7. С какими веществами в щелочной среде проводится биуретовая реакция?
 1. полистирол
 2. белки
 3. этиловый спирт
 4. сульфат меди
 5. гидроксид аммония
 6. азотная кислота
 А) 1,3,6
 В) 1,4
 С) 2,5,6
 D) 2,4
8. Укажите качественную реакцию на аминокгруппу белков
 А) ксантопротеиновая реакция
 В) обесцвечивание перманганатом калия
 С) биуретовая реакция
 D) реакция серебряного зеркала
9. Как называется продукт, полученный по данной реакции?
- β – аминокислотная кислота $\xrightarrow{t}$
- А) сложный эфир
 В) лактид
 С) кетон
 D) непредельная кислота
10. Как называется продукт, полученный по данной реакции?
- α - аминокислотная кислота $\xrightarrow{t}$
- А) дикетопиперазин
 В) лактид
 С) кетон
 D) непредельная кислота

11. Аминоуксусная кислота реагирует с каждым из двух веществ:
 А) HCl, KOH
 Б) NaCl, NH₃
 В) C₂H₅OH, KCl
 Г) CO₂, HNO₃
12. Какие реагенты потребуются для получения α-аминопропионовой кислоты из пропионовой?
 А) хлор и метиламин
 Б) хлороводород и аммиак
 В) хлор и аммиак
 Г) гидроксид натрия и хлорид аммония
13. Укажите название аминокислоты, в которой массовая доля азота равна 15,73%.
 А) аминопропановая
 Б) аминопентановая
 В) аминогексановая
 Г) аминобутановая
14. Число аминокислот, получаемых при полном гидролизе соединения



равно

- А) 5 В) 2 С) 3 Д) 4
15. Мономерами белков являются:
 А) нуклеотиды
 Б) углеводы
 В) глюкоза и фруктоза
 Г) аминокислоты
16. Процесс разрушения структуры белка называется...
 А) гидролиз
 Б) ренатурация
 В) денатурация
 Г) омыления
17. Каждому уровню организации, название которого приведено в левой колонке, подберите соответствующую ему характеристику, приведенную в правой колонке.
 Ответ представьте как соответствие цифры и буквы, например:

Структура белка	Характеристика структуры белковой молекулы
I. Первичная	A) Образуется за счет взаимодействия радикалов аминокислот при помощи дисульфидных связей, а также ковалентных и водородных связей, имеет форму шарика (глобулы)
II. Вторичная	B) Образуется за счёт прочных пептидных связей между аминокислотами, имеет вид цепи, обладает линейной конфигурацией
III. Третичная	C) Образует агрегаты молекул за счет объединения нескольких молекул белка с помощью водородных, ионных, гидрофобных связей. В эту структуру белка могут быть включены и небелковые компоненты
IV. Четвертичная	D) Возникает при укладке белковой молекулы в пространстве за счет образования водородных связей между близко расположенными аминокислотными остатками. Имеет вид спирали

18. С какими веществами в щелочной среде проводится биуретовая реакция?
1. полистирол
 2. белки
 3. этиловый спирт
 4. сульфат меди
 5. гидроксид аммония
 6. азотная кислота
- A) 1,3,6
B) 1,4
C) 2,5,6
D) 2,4
19. Укажите качественную реакцию на аминокгруппу белков
- A) ксантопротеиновая
 - B) обесцвечивание перманганатом калия
 - C) биуретовая
 - D) реакция серебряного зеркала

20. Какую функцию белки не выполняют в клетке?
- информационную
 - растворителя
 - каталитическую
 - запасающую
21. В полимерной цепи белков соседние остатки аминокислот связаны друг с другом связью:
- водородной
 - амидной
 - пептидной
 - дисульфидной
22. Пептидная связь есть в веществе:
- $$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{R}' \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{R}' \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
 - $$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}' \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$$
23. Витки спирали вторичной структуры белка скреплены главным образом за счёт связей:
- ионных
 - ковалентных
 - водородных
 - металлических
24. Спиралевидное состояние пептидной цепи является структурой белка:
- первичной
 - вторичной
 - третичной
 - четвертичной
25. Белки приобретают жёлтую окраску под действием
- HNO_3 (конц.)
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - H_2SO_4 (конц.)
 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

ГЛОССАРИЙ

Агрегатные состояния вещества - состояния (фазы) одного и того же вещества, например, воды, железа, серы, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением ряда физических свойств (плотности, энтропии и др.). Обычно рассматривают газообразное, жидкое и твёрдое агрегатные состояния (иногда ещё плазменное).

Алициклические (или алифатические соединения, или соединения «жирного» ряда) - это соединения, молекулы которых содержат прямую или разветвлённую, но незамкнутую (открытую) цепь углеродных атомов.

Алкадиены (диеновые углеводороды, или диолефины) - углеводороды, в молекулах которых содержатся две двойные связи.

Аллотропия - явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Эти простые вещества, различные по строению и свойствам, называются аллотропными формами или аллотропными модификациями.

Альдегиды – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Аминокислоты - органические соединения, содержащие одновременно амино – и карбоксильную группу.

Амины - органические соединения, производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы

Ангидрид кислоты - оксид неметалла, который при взаимодействии с водой, образует кислоту

Аморфное вещество - не кристаллическое вещество, т.е. вещество, не имеющее кристаллической решетки. Примеры: бумага, пластмассы, резина, стекло, а также все жидкости.

Амфотерность - способность некоторых химических соединений проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от веществ, которые с ними реагируют. Амфотерные вещества (амфолиты) ведут себя как кислоты по отношению к основаниям, и как основания, по отношению к кислотам.

Анионы - отрицательно заряженные ионы. При электролизе растворов, содержащих ионы, анион движется к положительному электроду — аноду.

Ароматические углеводороды – органические соединения, в молекуле которых содержится особая группировка из шести атомов углерода.

Аспирин - или ацетилсалициловая кислота (сложный эфир салициловой и уксусной кислот)

Атом - мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства. Атом построен из субатомных частиц - протонов, нейтронов, электронов.

Атомная масса - масса атома, выраженная в атомных единицах массы. Атомная масса меньше суммы масс, составляющих атом частиц (протонов, нейтронов, электронов), на величину, обусловленную энергией их взаимодействия.

Атомный номер - то же, что порядковый номер элемента в периодической системе Д.И.Менделеева. Атомный номер численно равен положительному заряду ядра этого элемента, т.е. числу протонов в ядре данного элемента.

Атомная орбиталь - пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Атомно-молекулярное учение – первое учение о строении вещества

Белки - природные высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков 20 аминокислот, которые соединены пептидными связями в длинные цепи.

Бензойная кислота – ароматическая кислота. Формула C_6H_5COOH

Бертоллиды – вещества переменного состава.

Бойля-Мариотта закон - при постоянной температуре произведение объема данной массы идеального газа на его давление постоянно; установлен независимо Р. Бойлем (1662) и Э. Мариоттом (1676).

Валентность (от лат. *valentia* — сила) - способность атома химического элемента (или атомной группы) образовывать определенное число химических связей с другими атомами (или атомными группами).

Ван-дер-Ваальсовы силы - силы межмолекулярного взаимодействия.

Вещество - вид материи, который обладает массой покоя (элементарные частицы, атомы, молекулы и др.). В химии вещества принято подразделять на простые, образованные атомами одного химического элемента, и сложные (химические соединения).

Взаимодействие дисперсионное - взаимодействие, обусловленное взаимодействием между двумя неполярными молекулами.

Взаимодействие индукционное – взаимодействие, осуществляемое взаимодействием между полярной и неполярной молекулами.

Взаимодействие ориентационное- взаимодействие, осуществляемое взаимодействием между полярными молекулами

Вещество – то, из чего состоят физические тела.

Водородная связь – связь, возникающая между молекулами, в состав которых входит атом водорода, связанный с атомами наиболее электроотрицательных элементов: фтора, кислорода, азота, реже хлора или серы.

Водородный показатель pH - величина, характеризующая концентрацию ионов водорода и кислотность среды. Это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода $pH = -\lg[H^+]$.

Воздух - смесь газов, из которых состоит атмосфера Земли

Внутримолекулярные окислительно–восстановительные реакции - реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле, являются атомами разных элементов

Выход реакции - отношение реальной массы продукта ($m_{\text{практ.}}$) к теоретически возможной ($m_{\text{теор.}}$), выраженное в долях единицы или в процентах

Галловая кислота - тригидроксibenзойная кислота, содержащаяся в чае, дубовой коре, дубильных экстрактах. Применяется для получения пирогаллола, красителей и лекарственных веществ.

Гели (от лат. *gelo* — застываю) - дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структуру (сетку). Обладают некоторыми признаками твердых тел: способностью сохранять форму, прочностью, пластичностью.

Гетерогенная система - макроскопически неоднородная физико-химическая система, состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела.

Гетерогенные смеси — это смеси, в которых между компонентами есть поверхность раздела.

Гетероциклические вещества — вещества, молекулы которых содержат замкнутые кольца.

Гибридизация - процесс смешения атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа (например, *s* и *p*-орбиталей), приводящий к их выравниванию по форме и энергии

Гидрирование — процесс присоединения водорода к непредельным соединениям

Гидроксиды - сложные вещества, образующие при диссоциации одну или несколько гидроксильных групп и ион металла (или ион аммония)

Гидролиз солей - процесс обменного взаимодействия ионов растворённой соли с водой, приводящий к образованию малодиссоциируемых продуктов и сопровождающийся изменением pH среды раствора

Главное квантовое число - характеризует общую энергию электрона в атоме, определяет энергетический уровень электрона (период), удалённость его от ядра и размеры электронных облаков

Гликолиз - процесс расщепления углеводов (глюкозы) в отсутствие кислорода под действием ферментов.

Гомогенная система (от греч. *homogenes* — однородный) - система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно, без скачков (между частями системы нет поверхностей раздела).

Гомогенные смеси - смеси, в которых между компонентами нет границы раздела

Гомологи — соединения, сходные по строению и химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на одну или несколько групп CH_2 (гомологическая разность)

Горение - физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением энергии и тепло- и массообменом с окружающей средой. Горение может начаться самопроизвольно в результате самовоспламенения либо быть инициированным зажиганием.

Графическая формула - отражает порядок соединения частиц, т.е. связи между ними, но не даёт представления об их пространственном расположении

Гремучий газ - смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода.

Группа - вертикальные столбцы элементов (обозначены римскими цифрами) с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы.

Дальтониды – вещества постоянного состава

Дисперсность - характеристика размера частиц в дисперсных системах. Мера дисперсности — отношение общей поверхности всех частиц к их суммарному объему или массе.

Дисперсные системы - состоят из множества частиц какого-либо тела (дисперсная фаза), распределенных в однородной среде (дисперсионной среде). Характеризуются сильно развитой поверхностью раздела между фазами. По размерам частиц (дисперсности) различают грубодисперсные системы и высокодисперсные, или коллоидные системы.

Диссоциация (от лат. dissociatio — «разъединение») - распад сложных частиц (молекулы, радикала, иона), на несколько более простые частицы. В зависимости от характера воздействия, вызывающего диссоциацию, различают термическую диссоциацию, фотодиссоциацию, электролитическую диссоциацию, диссоциацию под действием ионизирующих излучений.

Дистиллированная вода - вода, очищенная от примесей путем дистилляции.

Диффузия (от лат. diffusio — «распространение», «растекание», «рассеивание») - движение частиц среды, приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций или к установлению равновесного распределения концентраций частиц данного сорта в среде.

Донорно-акцепторная связь - то же, что координационная связь.

Дым - высокодисперсная аэрозоль с твёрдыми частицами дисперсной фазы. Возникают при горении и других химических реакциях.

Жёсткость воды – совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней преимущественно солей кальция и магния. Различают временную и постоянную жесткость воды. Первая связана с присутствием в воде гидрокарбонатов, вторая — других солей. Временную жесткость воды устраняют кипячением, постоянную — умягчением воды (добавлением гашеной извести, соды, применением катионитов и др.).

Жидкость - агрегатное состояние вещества, сочетающее в себе черты твердого состояния (сохранение объема, определенная прочность на разрыв) и газообразного (изменчивость формы).

Жиры – сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина с высшими карбоновыми кислотами

Закон Авогадро – в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул

Закон Бойля-Мариотта – при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объёму газа

Закон Гей-Люссака – при постоянном давлении объём газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре

Закон Гесса – тепловой эффект химической реакции при отсутствии работы внешних сил зависит только от природы исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных химических превращений в системе.

Закон действующих масс – скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам

Закон кратных отношений – если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа

Закон периодический Д.И.Менделеева – свойства химических элементов, так же как и их соединений, находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов

Закон постоянства состава - каждое чистое вещество независимо от места нахождения и способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав

Закон разбавления Оствальда – с разбавлением раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается

Закон сохранения массы веществ – общая масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции

Закон Шарля – при постоянном объёме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре

Закон эквивалентов – массы веществ, вступивших в реакцию

Закон электролиза – масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита и эквивалента соответствующих веществ

Золи (коллоидные растворы) - жидкие коллоидные системы с частицами дисперсной фазы (мицеллами), свободно и независимо друг от друга перемещающимися в процессе броуновского движения. Золи с водной дисперсионной средой называют гидрозолями, с органическими — органозолями.

Изобары – разновидности атомов, имеющие одинаковые массовые числа, но разные заряды ядер

Изомерия — явление существования веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами

Изотоны – разновидности атомов, имеющие одинаковые числа нейтронов

Изотопы – разновидности атомов одного и того же элемента, обладающие одинаковыми зарядами (т.е. одинаковым числом протонов), но с разным числом нейтронов в ядре

Ингибиторы (от лат. *inhibeo* — «удерживаю») – это вещества, снижающие скорость химических, в том числе ферментативных, реакций или подавляющие их. Применяют для предотвращения или замедления нежелательных процессов: коррозии металлов, старения полимеров, окисления топлив и смазочных масел, пищевых жиров и др.

Индикаторы – вещества, меняющие свою окраску в зависимости от среды раствора

Ионная связь - один из видов химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами. Ионная связь наиболее ярко выражена в галогенидах щелочных металлов, например, в NaCl, KF.

Ионы (от греч. *ion* — «идущий») - электрически заряженные частицы, образующиеся из атома (молекулы) в результате потери или присоединения одного или нескольких электронов. Положительно заряженные ионы называются катионами, отрицательно заряженные ионы — анионами. Термин предложен М. Фарадеем в 1834.

Капрон – полиамидное волокно, получаемое из поликапроамида, образующегося при полимеризации капролактами

Карбоновые кислоты – производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп ($-\text{COOH}$)

Карбоциклические органические соединения — соединения, которые содержат циклы, состоящие из атомов углерода

Катализаторы – вещества, ускоряющие химическую реакцию, но сами при этом не расходуемые

Катализ (от греч. *katalysis* — «разрушение») - ускорение химической реакции в присутствии веществ — катализаторов. Различают: гомогенный катализ (исходные реагенты и катализатор находятся в одной фазе, например, газовой или жидкой), и гетерогенный (газообразные или жидкие реагенты взаимодействуют на поверхности твёрдого катализатора).

Катализатор – вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после её окончания своего химического состава и количества

Катион (от греч. *kation*, букв — «идущий вниз») - положительно заряженный ион; в электрическом поле (например, при электролизе) движется к отрицательному электроду (катоде).

Качественный состав органического вещества - характеризуется наличием тех или иных элементов, входящих в состав его молекулы.

Кетоны - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами

Кислотные свойства – свойства веществ, характерные для кислот

Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка

Ковалентная связь - вид химической связи; осуществляется парой электронов, общих для двух атомов, образующих связь. Атомы в молекуле могут быть соединены одинарной ковалентной связью (H_2 , $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), двойной ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) или тройной (N_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$). Атомы, различающиеся по электроотрицательности, образуют полярную ковалентную связь (HCl , CH_3Cl).

Ковкость – свойство металлов деформироваться без трещин под влиянием сжатия при температуре ниже температуры плавления металла

Количественный состав органического вещества - характеризуется процентным содержанием отдельных элементов, входящих в состав его молекулы

Комплексные соединения – соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся сложные комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию, как в растворе, так и в узлах кристаллической решётки

Константа диссоциации – отношение произведения равновесных концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам к концентрации недиссоциированных молекул

Координационная связь (донорно-акцепторная связь) - вид химической связи; характерна для комплексных соединений. Она обусловлена передачей электронной пары с заполненной орбитали лиганда (донора) на вакантную орбиталь центрального атома (акцептора) с образованием общей связывающей молекулярные орбитали.

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под действием внешней среды

Креатин - азотсодержащая органическая кислота, входит в состав фосфокреатина (запасного энергетического вещества в клетках мышц и мозга)

Кристаллогидраты - кристаллические вещества, содержащие в своём составе молекулы воды, например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании кристаллогидраты теряют воду.

Лавсан – синтетическое волокно, получаемое из полиэтилентерефталата

Лиганды (от лат. ligo — «связываю») - в комплексных соединениях это молекулы или ионы, связанные с центральным атомом (комплексобразователем), например, в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ центральный атом — Co, а лиганды — молекулы NH_3 .

Лигнин - органическое полимерное соединение, содержащееся в клеточных оболочках сосудистых растений

Магнитное квантовое число – характеризует направление орбиталей (электронных облаков) в пространстве

Массовая доля элемента – показывает, какую часть составляет масса одного элемента от всей массы вещества. Может выражаться в процентах

Металлическая связь – связь в металлах или сплавах, обусловленная взаимодействием относительно свободных электронов в узлах кристаллической решётки

Металличность – способность атомов химического элемента отдавать электроны

Метод полуреакции – или ионно-электронный метод, основанный на составлении ионных уравнений для процессов окисления-восстановления с последующим их суммированием в общее уравнение

Метод электронного баланса – число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем

Молекула – мельчайшая физически неделимая частица вещества, обладающая определённой массой и всеми химическими свойствами этого вещества и способная к самостоятельному существованию

Моль - единица количества вещества СИ, обозначается моль. В 1 моле содержится столько молекул (атомов, ионов или каких-либо других структурных элементов вещества), сколько атомов содержится в 0,012 кг ^{12}C (углерода с атомной массой 12), т. е. $6,022 \cdot 10^{23}$

Мольная доля – отношение количества растворённого вещества (или растворителя) к сумме количества всех веществ, находящихся в растворе

Моляльная концентрация, или моляльность раствора – выражается числом молей растворённого вещества, приходящегося на 1 кг растворителя

Молярная концентрация, или молярность раствора - концентрация раствора, характеризуемая числом молей растворённого вещества в 1 л раствора

Молярная масса вещества – величина, равная отношению массы вещества к его количеству

Насыщенный раствор – раствор, находящийся в равновесии с растворённым веществом и содержащий максимально возможное для данных условий количество этого вещества

Насыщенные (предельные углеводороды или алканы) - углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода

Нейтрон – электронейтральная частица

Неметалличность – способность атомов химического элемента присоединять электроны

Неорганическая химия – изучает химические элементы и образуемые ими простые и сложные неорганические (минеральные) вещества, их свойства и превращения

Непредельные, или ненасыщенные углеводороды - углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойной или тройной связями.

Неэлектролиты – вещества, которые при растворении в воде или расплавлении не распадаются на ионы и не проводят электрический ток.

Номенклатура - система наименований органических соединений, которая служит для того, чтобы по названию органического соединения можно было легко написать структурную формулу и, наоборот, по структурной формуле назвать словами

Нормальная концентрация, или нормальность раствора - концентрация раствора, выраженная числом грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Окисление – процесс отдачи электронов атомов, молекулой или ионом, при этом степень окисления повышается

Окислитель – вещество, принимающее электроны в процессе восстановления

Оксиды – сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления (-2)

Оксиды амфотерные – оксиды металлов со степенями окисления (+3) и (+4), а также в виде исключения со степенями окисления (+2) ZnO, PbO, SnO, BeO, CdO

Оксиды кислотные – оксиды, которым соответствуют кислоты. Они образованы неметаллами и металлами, проявляющими высокие степени окисления

Оксиды несолеобразующие, или безразличные – оксиды, которые не образуют солей при взаимодействии с кислотами и основаниями

Оксиды основные – оксиды типичных металлов и металлических элементов в низкой степени окисления (+1) и (+2)

Оксикислоты - органические карбоновые кислоты, содержащие, кроме карбоксильных групп, одну или несколько гидроксогрупп.

Органические вещества - химические соединения, в состав которых входит углерод

Органическая химия - раздел химической науки, изучающий органические вещества, их строение и закономерности протекания реакций с участием органических соединений.

Осмоз (от греч. *osmos* — «толчок», «давление») - односторонний перенос растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), отделяющую раствор от чистого растворителя или раствора меньшей концентрации.

Относительная атомная масса – величина, показывающая во сколько раз масса молекулы вещества больше $1/12$ массы атома углерода

Относительная плотность газа – отношение массы определённого объёма одного газа к массе такого же объёма другого газа, взятого при тех же условиях

Пептиды - органические вещества, состоящие из остатков аминокислот, соединённых пептидной связью

Пересыщенный раствор - раствор, в котором при данных температуре и давлении концентрация растворённого вещества больше, чем в насыщенном растворе. Пересыщенный раствор обычно получают медленным охлаждением раствора, насыщенного при более высокой температуре.

Период – горизонтальный ряд элементов, начиная от щелочного металла до инертного газа, атомы которых имеют одинаковое число энергетических уровней, равное номеру периода

Пероксиды – бинарные соединения, содержащие кислород в степени окисления (-1)

Плавление - переход твёрдого кристаллического вещества в жидкое состояние (фазовый переход первого рода).

Пластичность – свойство металлов деформироваться без трещин под действием определённой нагрузки при обычной и повышенной температуре

Побочное квантовое число, или орбитальное, или азимутальное - характеризует энергетические подуровни и обозначает форму электронных облаков

Полимеры - высокомолекулярные продукты полимеризации

Полимеризация - это процесс последовательного соединения молекул (мономеров) в более крупные (полимеры)

Порядковый номер химического элемента - то же, что и атомный номер.

Порядок реакции по данному веществу - показатель степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении химической реакции. Суммарный порядок реакции складывается из порядков реакции по всем веществам, концентрации которых входят в кинетическое уравнение.

Правило валентности – в соединении, состоящем из двух элементов A_mB_n , произведение валентности одного элемента на число его атомов равно произведению валентности другого элемента на число его атомов.

Правило Вант - Гоффа - при повышении температуры на каждые 10^0C для реакции в гомогенных системах скорость реакции возрастает в $2\div 4$ раза

Правило Дюлонга - Пти – произведение удельной теплоёмкости (C) твёрдого простого вещества и атомной массы (A) образующего его химического элемента, есть величина постоянная и при средних температурах приблизительно равна 6,3

Правило Зайцева - дегидратация одноатомных предельных спиртов, в результате чего атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного (с меньшим числом атомов водорода) атома углерода, т.е. образуется алкен с наибольшим числом алкильных заместителей при двойной связи

Правило Марковникова – при присоединении к непредельным соединениям веществ, содержащих водород, последний присоединяется в наиболее гидрогенизированному (т.е. связанному с наибольшим числом атомов водорода) углеродному атому по месту разрыва двойной связи.

Правило смещения – в двухкомпонентной газовой смеси объёмы газов, составляющих смесь, обратно пропорциональны разностям плотностей всей смеси и отдельных её компонентов

Правило Хунда – при заполнении орбиталей одного подуровня суммарный спин находящихся на них электронов должен быть максимален

Принцип Ле-Шателье – если на систему, находящуюся в химическом равновесии, оказать внешнее воздействие, то в системе произойдёт смещение равновесия, которое ослабит эффект внешнего воздействия

Принцип Паули – в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырёх квантовых чисел

Природные смолы - вырабатываемые некоторыми растениями сложные по химическому составу вещества, которые затвердевают на воздухе, растворяются в органических растворителях и нерастворимы в воде

Простые вещества – состоят из атомов одного и того же химического элемента

Пыли - аэрозоли с твердыми частицами дисперсной фазы размером преимущественно $10^{-4}\div 10^{-1}$ мм. Пыли бывают различного происхождения: производственного, биологического, вулканического и др.

Радиоактивность – самопроизвольный распад атомов элементов, сопровождающийся испусканием излучения

Радиус атома – условное расстояние от ядра до границ электронной плотности

Растворимость - способность вещества в смеси с одним или несколькими другими веществами образовывать растворы. Мера растворимости вещества в

данном растворителе — концентрация его насыщенного раствора при данных температуре и давлении. Растворимость газов зависит от температуры и давления, растворимость жидких и твердых тел практически от давления не зависит.

Растворы - однородные (гомогенные) смеси переменного состава двух или большего числа веществ (компонентов) и продуктов их взаимодействия. Могут быть газовыми (напр., воздух), жидкими и твердыми (например, многие сплавы). В жидких растворах компонент, находящийся в избытке, называется растворителем, все остальные компоненты — растворенные вещества. По концентрации растворенного вещества растворы подразделяют на: насыщенные, ненасыщенные и перенасыщенные.

Раствор истинный – система с размером части менее 1нм (10^{-9} м)

Раствор коллоидный – высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причём линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100нм

Раствор концентрированный – раствор, содержащий много частиц растворённого вещества

Раствор разбавленный – раствор, содержащий мало части растворённого вещества

Реакция биуретовая – качественная реакция на пептидную связь в белках, получается фиолетовое окрашивание при действии на белки солей меди (II) в щелочном растворе.

Реакция Вагнера – реакция образования двухатомных спиртов (гликолей) путём окисления непредельных углеводородов этиленового ряда

Реакция Вюрца - реакция получения предельных углеводородов в результате взаимодействия галоидопроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием.

Реакция диспропорционирования – реакция, при протекании которой окислителем и восстановителем являются атомы одного и того элемента, находящегося в промежуточной степени окисления

Реакция замещения – реакция, в результате которой атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, при этом образуются новые простые и сложные вещества

Реакция Зинина - реакция получения анилина путём восстановления нитробензола

Реакция Коновалова - реакция нитрования предельных углеводородов и их производных при действии на них разбавленной азотной кислотой при температуре и небольшом давлении

Реакция ксантопротеиновая – качественная реакция на белки, появляется желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

Реакция Кучерова – реакция получения уксусного альдегида и кетонов путём присоединения воды в присутствии катализатора - соли ртути (II) к ацетилену и его гомологам.

Реакция необратимая – реакция, протекающая до конца, т.е. до полного превращения исходных веществ в продукты реакции

Реакция обмена – реакция между сложными веществами, в результате которой они обмениваются своими составными частями, при этом образуются два новых сложных вещества

Реакция обратимая – реакция, протекающая в данных условиях в двух взаимно противоположных процессах

Реакция окислительно–восстановительная – это реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ

Реакция разложения – реакция, в результате которой из одного исходного вещества образуются два или более продукта

Реакция серебряного зеркала – окисление альдегидов аммиачным раствором гидрата окиси серебра

Реакция соединения – реакция, в результате которой из двух или нескольких простых или сложных веществ образуется новое сложное вещество

Реакция Фиттига – реакция получения гомологов бензола при действии металлического натрия на смесь галоидного производного ароматического ряда с галоидным алкилом.

Реакция Фриделя – Крафта – реакция получения гомологов бензола путём взаимодействия бензола с галоидным алкилом или непредельным углеводородом в присутствии катализатора – безводного хлорида алюминия

Реакция экзотермическая – реакция, протекающая с выделением тепла

Реакция эндотермическая – реакция, протекающая с поглощением тепла

Реакция этерификации – реакция получения сложных эфиров при взаимодействии спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты

Ряд напряжений (ряд активности или ряд Бекетова) – это последовательность расположения металлов в порядке возрастания значений из стандартного электродного потенциала (за нуль принят электродный потенциал водорода). Ряд напряжений некоторых металлов: K, Ca, Mg, Al, Zn, Cr(III), Fe(II), H₂, Cu, Ag, Hg, Au. Каждый металл вытесняет из растворов солей металлы, стоящие справа от него; металлы, которые расположены левее H₂, вытесняют его из разбавленных соляной и серной кислот.

Сложные вещества – вещества, молекулы которых состоят из атомов двух и более различных химических элементов

Сложные эфиры – органические соединения, полученные в результате реакции взаимодействия спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты (реакции этерификации)

Смещение химического равновесия – переход системы из одного равновесного состояния в другое, отличающееся от первого концентрациями участвующих веществ и скоростями реакций

Соли двойные – соли, в которых с ионом кислотного остатка связаны ионы разных металлов

Соли кислые – продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на металл

Соли комплексные – соли, в которых хотя бы одна связь образована по донорно-акцепторному механизму

Соли основные – продукты неполного замещения гидроксогрупп в молекуле оснований на кислотные остатки

Соли средние или нормальные – продукты полного замещения атомов водорода в молекулы кислоты на ионы металлов

Соли смешанные – соли, состоящие из одного и того же катиона металла и анионов различных кислот

Сольватация (от лат. solvo — «растворяю») - взаимодействие молекул растворителя с молекулами (ионами) растворенного вещества. Образующиеся в результате сольватации молекулярные комплексы называются сольватами. Сольватация в водных растворах называется гидратацией.

Спирты - органические вещества, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксогрупп –ОН, связанных с углеводородным радикалом.

Степень диссоциации – отношение числа молекул, распавшихся на ионы в данном растворе, к общему числу растворённых молекул, введенных в раствор

Степень гидролиза – отношение количества соли, подвергающегося гидролизу к общему числу растворённой в воде соли

Степень полимеризации - число элементарных звеньев, повторяющиеся в макромолекуле

Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объёмные соотношения между реагирующими веществами, вывод химических форму и составлением химических реакций

Структурная формула – отражает пространственное расположение частиц, т.е. геометрическую форму молекулы

Сродство к электрону – энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т.е. при превращении атома в отрицательно заряженный ион (анион)

Суспензии (от позднелат. suspensio — «подвешивание») - дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твёрдой дисперсной фазой, частицы которой достаточно крупны, чтобы противостоять броуновскому движению.

Тартраты - соли винной кислоты

Твёрдые растворы - однородные твердые вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрации которых могут быть изменены в некоторых пределах при данных температуре, давлении и т. п. без нарушения однородности. Многие металлические сплавы (напр., сталь, бронза), минералы (полевые шпаты, слюды и др.), стёкла являются твёрдыми растворами.

Температура кипения - температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением. Температуру кипения при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа, или 760 мм рт. ст., или 1 атм., или 10^5 Па) называют нормальной температурой кипения или точкой кипения.

Температура плавления - температура перехода твёрдого кристаллического тела в жидкое состояние. Температура плавления при нормальном атмосферном давлении называют точкой плавления.

Тепловой эффект реакции – количество выделяемой или поглощаемой во время химической реакции теплоты

Тягучесть – способность металлов вытягиваться в нить, т.е. изменять свою форму при ударе, прокатываться в проволоку.

Углеводороды - органические соединения, молекулы которых состоят из углерода и водорода.

Углеводородный радикал – часть молекулы углеводорода, обладающая определённым числом свободных единиц валентности

Углеводы - органические соединения, в состав которых входят углерод, кислород и водород. Углеводы подразделяются на моносахариды, дисахариды и полисахариды

Углеродный скелет (углеродная цепь) – последовательность химически связанных между собой атомов углерода

Фаза – часть системы, которая отделена от других частей поверхностью раздела

Фенолы – производные ароматических углеводородов, в молекуле которых имеются гидроксогруппы, связанные с ароматическим кольцом.

Физические явления – явления, при которых не происходит превращений одних веществ в другие, а меняются их форма и размеры тел

Функциональная группа - атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и обуславливающих характерные его химические свойства

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость

Химическая коррозия – непосредственное взаимодействие металла с токонепроводящей внешней средой

Химическая связь - взаимодействие атомов, обуславливающее их соединение в молекулы и кристаллы.

Химический элемент – определённый вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра

Химическое уравнение – условная запись химической реакции с помощью химических знаков и формул в стехиометрических соотношениях

Химическая формула – способ отражения химического состава вещества посредством химических знаков и индексов

Химические явления, или химические реакции – явления, при которых происходит превращения одних веществ в другие

Химическое соединение - индивидуальное вещество, в котором атомы одного или различных элементов соединены между собой химической связью

Химическое строение – определённый порядок в чередовании атомов в молекуле, во взаимодействии и взаимном влиянии атомов друг на друга, как соседних, так и через другие атомы

Химия – наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ, а также явлениях, сопровождающих эти превращения

Циклические соединения - соединения с замкнутой углеродной цепью

Эквивалент кислоты – отношение молярной массы кислоты к её основности, т.е. к количеству атомов водорода в кислоте

Эквивалент основания – отношение молярной массы основания к числу гидроксогрупп в молекуле основания

Эквивалент соли – отношение молярной массы соли к произведению числа атомов металлов в молекуле соли и валентности этого металла

Эквивалентная масса – масса одного эквивалента

Эквивалентный объём – объём, занимаемый одним эквивалентом вещества в газообразном состоянии

Электролиз – окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов

Электролитическая диссоциация - полный или частичный распад молекул растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем. Обуславливает ионную проводимость растворов электролитов.

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток

Электроотрицательность – условная величина, количественно характеризующая способность атома в молекуле присоединять к себе электроны, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами.

Электрон – отрицательно заряженная частица

Электронный слой – совокупность электронов, находящихся на одном энергетическом уровне

Электрохимическая коррозия – процесс разрушения металлов в растворе электролита

Электрохимический ряд напряжения - ряд металлов, расположенный в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов

Эмульсии (от лат. emulsus — «выдоенный») - дисперсные системы, состоящие из мелких капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде), взаимно не смешивающимися.

Энергетический уровень – совокупность орбиталей, которые имеют одинаковое значение главного квантового числа

Энергия активации - наименьшая энергия, которой должна обладать частица (атом, ион, радикал) для того, чтобы произошла химическая реакция.

Энергия ионизации – количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва наиболее слабого электрона от невозбуждённого атома, иона или молекулы с превращением его в положительно заряженный ион (катион)

Ядерная реакция – процесс, в результате которого происходит превращение одних атомных ядер в другие

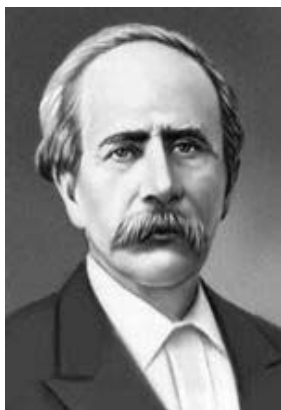
Ядро – положительно заряженная частица, состоящая из протонов и нейтронов

П Р И Л О Ж Е Н И Я

Приложение 1.

Великие химики мира

	МЕНДЕЛЕЕВ Дмитрий Иванович (1834-1907) – русский учёный – энциклопедист, академик; автор фундаментального труда «Основы химии» (1868), открыл (1869) периодический закон и разработал периодическую систему химических элементов; предсказал (1870) существование и свойства нескольких не открытых ещё химических элементов; нашёл (1874) общее уравнение состояния идеального газа, обобщив уравнение Клайперона (уравнение Менделеева-Клайперона); выдвинул (1888) идею о подземной газификации углей; разработал (1891-1892) технологию изготовления нового типа бездымного пороха; имя Менделеева носит химический элемент №101.
	ЛОМОНОСОВ Михаил Васильевич (1711-1765) – русский учёный-энциклопедист; открыл (1748) закон сохранения массы веществ при химической реакции; выдвинул (1744-1748) кинетическую теорию теплоты; создатель многих химических производств в России; автор труда «Первые основания металлургии, или рудных дел» (1763); по его инициативе созданы Московский Университет (1755) и Химическая Лаборатория Петербургской Академии Наук (1748)
	БУТЛЕРОВ Александр Михайлович (1828-1886) – русский химик, академик Петербургской академии наук (с 1874 г.); создатель теории химического строения веществ (1861); осуществил (1861) первый полный синтез сахаристого вещества; предсказал и объяснил (1864) изомерию многих органических соединений, осуществил полимеризацию этиленовых углеводородов, заложил (1862) основы учения о таутомерии; написал «Введение к полному изучению органической химии» (1864) – первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения.



БЕРТЛО Пьер Эжен Марселен (1827-1907) – французский химик и государственный деятель, академик, синтезировал (1862) из воды и оксида углерода (II) муравьиную кислоту, жироподобное вещество (1954), гидратацией этилена в присутствии серной кислоты получил (1854) этиловый спирт, получавшийся до этого только брожением углеводов; на основании ацетилена синтезировал (1866) ряд ароматических углеводородов; изобрёл (1881) калориметрическую бомбу; ввёл понятия об экзотермических и эндотермических процессах.



БЕРЦЕЛИУС Йенс Якоб (1799-1848) - шведский химик, президент Королевской шведской академии наук. Экспериментально проверил и доказал достоверность законов постоянства состава и кратных отношений применительно к неорганическим оксидам и органическим соединениям. Ввёл (1814) современное обозначение химических элементов и первые формулы химических соединений, открыл церий (1803), селен (1817), торий (1828); предложил термин «катализ»; развил предложения об изомерии и полимерии; автор первого учебника по органической химии (1827).



ЗЕЛИНСКИЙ Николай Дмитриевич (1861-1953) русский химик-органик, академик; открыл явление дегидрогенизационного катализа (1910) и необратимого катализа (1911); осуществил (1931-1937) процессы каталитической и пирогенетической ароматизации нейтей; совместно с инженером А. Кумантом разработал (1916) конструкцию первого противогаса; создал крупную школу химиков- органиков; имя Д.Зелинского присвоено (1953) Институту органической химии АН СССР.



КОЛЬБЕ Адольф Вильгельм Герман (27.IX.1818 – 25.XI.1884) - немецкий химик-органик. Совместно с Э. Франклендом получил (1847) пропионовую кислоту омылением этилцианида, открыв таким образом общий метод получения карбоновых кислот из спиртов через нитрилы. Открыл (1849) электрохимический метод получения насыщенных углеводородов электролизом водных растворов щелочных солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). Синтезировал ряд карбоновых кислот,

	получил нитроэтан. Наряду с Ф.А. Кекуле высказал предположение о четырехвалентности углерода. Предсказал (1857) существование вторичных и третичных спиртов.
	ВАГНЕР Егор Егорович (1849 – 1903) – русский химик-органик; совместно с А.М. Зайцевым открыл (1875) реакцию получения вторичных и третичных спиртов действием на карбонильные соединения цинка и алгилгалогенидов; открыл (1888) реакцию окисления органических соединений, содержащих этиленовую связь, действием на эти соединения 1%-ного раствора перманганата калия в щелочной среде (реакция Вагнера)
	ВЁЛЛЕР Фридрих (1800 – 1882) – немецкий химик, академик; открыл циановую кислоту, осуществил (1828) первый синтез мочевины при упаривании раствора цианата аммония, что считается первым синтезом природного органического вещества из неорганических; получил алюминий (1827), бериллий и иттрий (1828) нагреванием их хлоридов с калием, карбид кальция и ацетилен
	ЗИНИН Николай Николаевич (1812 - 1880) - русский химик-органик, академик; открыл (1842) реакцию восстановления ароматических нитросоединений, послужившую основой отрасли химической промышленности – анилиноокрасочной, получил анилин; доказал, что амины – основания, способные образовывать соли с различными кислотами. Синтезировал и изучал многие другие органические соединения.



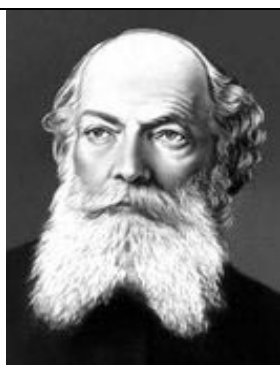
КОНОВАЛОВ Михаил Иванович (1858-1906) - русский химик-органик; открыл (1888) нитрующее действие слабого раствора азотной кислоты на предельные углеводороды (реакция Коновалова); разработал (1889) методы выделения и очистки нафтеннов.



КУЧЕРОВ Михаил Григорьевич (1850 - 1911) - русский химик- органик; открыл (1881) реакцию каталитической гидратации ацетиленовых углеводов с образованием карбонилсодержащих соединений. В частности, превращение ацетилена в уксусный альдегид в присутствии солей ртути (реакция Кучерова)



ЛЕБЕДЕВ Сергей Васильевич (1874-1934) – русский химик, академик; Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных углеводов, впервые получил (1910) образец синтетического бутадиенового каучука; получил (1828) синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 под действием металлического натрия; благодаря Лебедеву с 1932 г. начала создаваться промышленность синтетического каучука.



КЕКУЛЕ Фридрих Август (1829-1896) – немецкий химик-органик. Высказал мысль о валентности как о целом числе единиц сродства, которым обладает атом (1857). Углерод считал четырёхвалентным элементом (одновременно с А.Кольбе) Предложил (1865) циклическую структурную формулу бензола, распространив тем самым теорию химического строения А.М. Бутлерова на ароматические соединения.



МАРКОВНИКОВ Владимир Васильевич (1837 – 1904) – русский химик-органик; широко развил идеи своего учителя А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах; исследовал состав нефти, открыл (1883) новый класс органических соединений – циклопарафины (нафтены); сформулировал (1869) правила о направлении реакции замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения (правила Марковникова).



БОРОДИН Александр Порфирьевич (1833 -1887) - русский химик-органик и композитор; разработал способы получения бромзамещённых жирных кислот (1861) и фторангидридов органических кислот (1862); открыл (1872, одновременно с Ш.А. Вюрцем) новый тип реакций – альдольная конденсация.



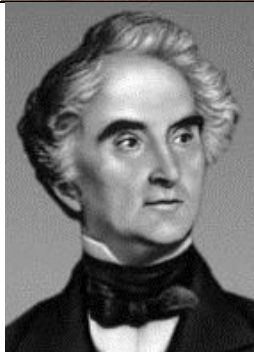
ВАНТ – ГОФФ Якоб Хендрик (1852 -1911) – голландский химик, лауреат Нобелевской премии (1901), один из основателей физической химии и стереохимии; независимо от Ж. Ле Беля сформулировал (1874) основные положения теории пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений, лежащей в основе современной стереохимии; вывел закон осмотического давления; установил правило о зависимости скорости химической реакции от температуры (правило Вант-Гоффа)



ДАЛЬТОН Джон (1766-1844) Был простым учителем математики и физики в школе и колледже. Дальтон открыл газовые законы физики, а в химии - закон кратных отношений, составил самую первую таблицу относительных атомных масс и создал первую систему химических знаков для простых и сложных веществ, для того времени весьма прогрессивную.



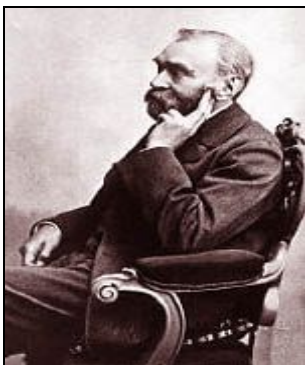
ДАНИЛЕВСКИЙ Александр Яковлевич (1838-1923) русский биохимик, один из основателей биохимии; предложил (1888) теорию о строении белковой молекулы; изучал белки мышц, печени, почек; впервые разделил амилазу и трипсин поджелудочной железы.



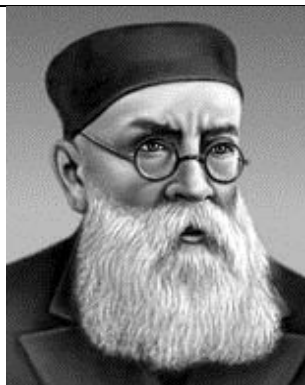
ЛИБИХ Иоганн Юстус фон (1803 г. – 1873) – немецкий химик, академик; открыл (1831) хлороформ, уксусный альдегид (1835), предложив впервые термин «альдегид»; создал теорию многоосновных карбоновых кислот, предложил (1840) теорию минерального питания растений.



МЕНШУТКИН Николай Александрович (1842-1907) – русский химик; особый интерес представляют его работы в области этерификации спиртов и омыления эфиров; первым изучил влияние строения органических соединений на скорости их реакций; его работы способствовали развитию кинетики органических реакций.



НОБЕЛЬ Альфред Бернхард (1833-1896) – шведский инженер-химик, изобретатель, промышленник; академик; изобрёл (1867) динамит; создал (1873) и наладил производство «взрывающегося желатина» (раствор пироксилина в нитроглицерине); разработал (1887) состав бездымного пороха (смесь нитроглицерина, пироксилина и камфары); завещал около 33 млн. шведских крон на создание фонда международных премий за работы в области физики, химии, физиологии и медицины, литературы, за деятельность по укреплению мира (Нобелевские премии); в Стокгольме существует Нобелевский институт.



ФАВОРСКИЙ Алексей Евграфович (1860– 1945) – русский химик-органик, академик; один из основателей химии ацетиленовых соединений; открыл (1887) изомеризацию ацетиленовых углеводородов под влиянием спиртового раствора щелочей; открыл (1905) реакцию получения третичных ацетиленовых спиртов конденсацией ацетиленовых углеводородов с карбонильными соединениями в присутствии безводного порошкообразного гидроксида калия (реакция Фаворского); разработал (1906) способ синтеза диоксана и установил его природу; создатель научной школы химиков-органиков.



ФИШЕР Эмиль Герман (1852 -1919) – немецкий химик-органик, академик; лауреат Нобелевской премии (1902), предложил (1890) для углеводов простую номенклатуру, используемую до сих пор, разработал их рациональные формулы и классификацию; создал (1901) метод анализа и разделения аминокислот; положил начало (1902) синтезам полипептидов и получил (1902) первый чистый дипептид.



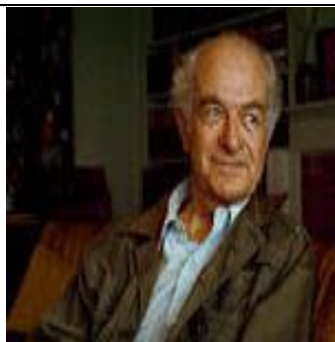
ШЕЕЛЕ Карл Вильгельм (1742-1786) – шведский химик, академик; прекрасный экспериментатор; открыл шесть химических элементов, среди них хлор, молибден, вольфрам, марганец; выделил и описал (1769-1782) свыше половины известных в 18 веке органических соединений, в том числе виннокаменную (1769), молочную (1780), бензойную кислоты, сложные этиловые эфиры уксусной, бензойной и других кислот; выделил (1782) синильную кислоту из жёлтой кровяной соли; описал (1782) способы получения эфиров и дал определение термина «эфир»; открыл (1779) в продуктах гидролиза оливкового масла глицерин.



ЗАЙЦЕВ Александр Михайлович (2.VII.1841 - 1.IX.1910) - русский химик-органик, чл.-кор. Петербургской Академии Наук (с 1885 г.). Ученик А.М.Бутлерова. Родился в Казани. С 1865 г. работал в Казанском университете, с 1871 г. - профессор. Президент Русского физико-химического общества (1905, 1908, 1910 гг.). Разработал цинкорганические методы синтеза различных классов спиртов ("зайцевские спирты"), подтвердив предсказания теории Бутлерова о существовании таких спиртов и заложив основы одного из универсальных направлений органического синтеза вообще. Установил правило, согласно которому отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов или воды от спиртов происходит таким образом, что вместе с галогеном или гидроксилом уходит водород от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода (правило Зайцева).



ШЕВРЁЛЬ Мишель Эжен (1786 –1889) - французский химик-органик, академик; совместно с А.Браконно установил (1817), что большинства жиров состоит из стеарина и олеина; выделил стеариновую, олеиновую и пальмитиновую кислоты; совместно с Ж.ГейЛюссаком взял (1825) патент на производство стеариновых свечей, которые положили начало новой эре в истории освещения; повторно открыл (1813) и назвал глицерином «сладкое начало всех жиров», открытое К.Шееле.



ПОЛИНГ Лайнус Карл (1901-1994) – американский физик и химик, академик, лауреат Нобелевской премии (1954), Нобелевской премии мира (1962); количественно определил (1932) понятие и предложил шкалу электроотрицательности; предсказал (1933) возможность получения химических соединений ксенона, разработал (1931-1934) квантово-механический метод изучения и описания структуры молекул – метод валентных связей.

ВКЛАД В ХИМИЧЕСКУЮ НАУКУ УЧЕНЫХ – ХИМИКОВ УЗБЕКИСТАНА

Наряду с учеными-химиками мира узбекские ученые-химики также продолжают вносить свой вклад в развитие химической науки и промышленности. Важное значение в развитии химической науки и промышленности Узбекистана имеют результаты научных исследований, проводимых такими известными узбекскими учеными-химиками, как Ахмедов К.С, Парпиев Н.А., Юнусов С.Ю., Юнусов Л.Ю., Султанов А.С., Усманов Х.У., Салихов Ш.И., Юсупбеков Н.Р., Аскарлов М.А., Нигматов С.Н., Абдувахобов А.А., Салимов З.С., Рашидова С.Р., Исмаилов И.И., Собиров З.С., Абидова М.Ф., Миркамилов Т.М., Беглов Б.М., Искандаров СИ., Рустамов Х.Р., Ташпулатов Ю.Т, Махсумова О., Талипов Ш.Т., Асланов Х.А., Абдурасулова Р.А., Махсумов А.Г., Шахидоятлов Х.М., Тилляев К.С, Тураев А.С., Мусаев У.Н., Юсупов Д.Ю., Турапжанов СМ., Махкамов Х.М., Азизов У.М., Ирисметов М.П., Сырлибаев Т.С., Юльчибаев А.А., Муфтахов А.Г., Ахмеров К.А., Хакимов Г.Н. и др.

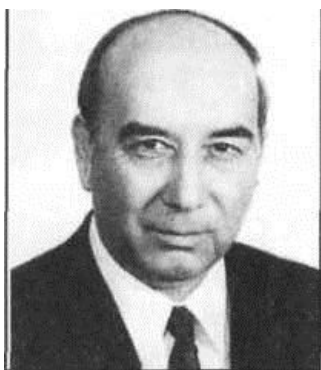
	САДЫКОВ А.С. (1913 -1987) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 600 научных статей, более 100 изобретений. Подготовил 10 докторов, 80 кандидатов наук. В 1985 г. награжден золотой медалью им. Д.И. Менделеева за работы, посвященные результатам комплексного химического исследования веществ, выделенных из хлопчатника. Был удостоен звания Героя труда. Заложил основы Института биоорганической химии АН РУз. Он вошел в книгу о мировых ученых-химиках как известный узбекский ученый.
	АСКАРОВ М.А. (род. 1931) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 500 научных статей, более 10 монографий и учебников. Под его руководством подготовлено 14 докторов и 90 кандидатов наук. Проводил крупные научные исследования в области природных и искусственных полимеров. Один из основоположников химии полимеров в Узбекистане.



ПАРПИЕВ Н.А. (род. 1931) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Узбекистана. Автор свыше 500 статей, 7 монографий, 3 учебников, обладатель 22 авторских свидетельств. Под его руководством подготовлено 11 докторов и 32 кандидата наук. Научные труды посвящены стереохимии координационных соединений и их строению. Разработал термический способ получения молибдена высокой чистоты и метод определения молибдена, рения, вольфрама и ртути.



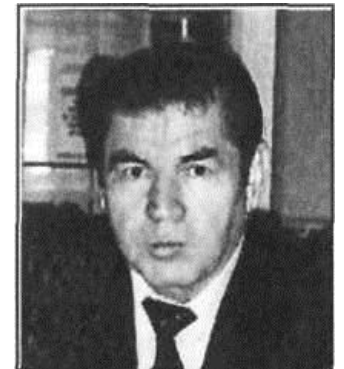
ЮНУСОВ С.Ю. (1909—1991) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 600 научных статей, более 100 изобретений и 10 монографий. В 1969 г. был удостоен звания Героя труда. Награжден золотой медалью им. Д.И. Менделеева. Заложил основы Института химии растительных веществ АН РУз, создал школу химии растительных веществ. Основные научные труды принадлежат к области алкалоидной химии. Он установил более 2000 алкалоидов в более чем 3600 растениях, встречающихся в Узбекистане.



САЛИХОВ Ш.И. (род. 1944) — академик АН РУз, доктор биологических наук, профессор. Автор свыше 275 научных статей и монографий, более 40 патентов. Под его руководством подготовлено 5 докторов и 25 кандидатов наук. Создал школу по изучению влияния белков и их химического строения на организм. Около 10 препаратов ученого, таких, как «Лагоден», «Тимоптин», «Газо-лидон», внедрены в медицинскую практику. Созданные под его руководством феромонные ловушки используются в течение нескольких лет для защиты хлопчатника от вредителей.



АБДУВАХАБОВ А.А. (род. 1941) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 400 научных статей, более 20 изобретений и 5 монографий. Под его руководством подготовлено 4 доктора и 27 кандидатов наук. Имеет научные труды в области химии элементоорганических соединений, проблем тонкого органического синтеза, определения химической сущности механизма влияния низкомолекулярных биорегуляторов, пространственной химии. Разработал и внедрил в сельское хозяйство методы синтеза феромонов.

	МИРКАМИЛОВ Т.М. (1939- 2004) — академик АН РУз, академик АН Международной высшей школы, доктор технических наук, профессор. Автор свыше 450 научных статей, более 40 изобретений, 4 монографий и 5 учебников. Научные труды посвящены проблемам химической технологии полимерных веществ и синтеза пластмасс, искусственных волокон, а также физиологически активных полимеров.
	ТАШПУЛАТОВ Ю.Т. (1932 - 2008) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Узбекистана. Автор свыше 410 научных статей, 35 патентов и изобретений, 3 монографий, 2 учебников, 15 учебных пособий. Под его руководством подготовлено 8 докторов и более 30 кандидатов наук. Его препарат К-1 широко используется на заводах химических волокон и текстильных предприятиях в качестве вещества, уменьшающего трение химических волокон о металлическую поверхность в процессе их получения. Известен как ученый, создавший научную школу в области хлопковой целлюлозы.
	ЮСУПБЕКОВ Н.Р. (род. 1940) — академик АН РУз, доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Узбекистана, лауреат Государственной премии им. Беруни. Автор свыше 300 научных статей, более 30 изобретений и нескольких монографий. Под его руководством подготовлено 14 докторов и 70 кандидатов наук. Научные труды относятся к области химической кибернетики. Он создал научную школу по исследованиям автоматизации производственных процессов.
	УСМАНОВ Х.У. (1916 - 1994) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Заслуженный деятель науки и техники Узбекистана, Лауреат Государственной премии им. Беруни. В 1951 г. Организовал первую в республике лабораторию химии полимерных веществ. Под его руководством разработан ряд технологических систем получения хлопковой целлюлозы.



МАХСУМОВ А.Г. (род. 1936) — доктор химических наук, профессор, Заслуженный изобретатель Узбекистана. Автор свыше 850 научных статей и изобретений, более 10 учебников и монографий. Научные труды посвящены производным пропаргилового спирта и синтезу новых физиологически активных веществ на основе гетероциклических соединений. Предложил современную интерпретацию теории химического строения на основе микрочастиц.

Приложение 3

ТРИВИАЛЬНЫЕ НАЗВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Алебастр – $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Алюмокалиевые квасцы – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Аммиак - NH_3

Аммиачная вода - водный раствор NH_3

Аммиачная селитра (минеральное удобрение) NH_4NO_3

Аммофос – смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Английская соль, горькая соль – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Антихлор – тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Асбест – $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ацетон (диметил кетон, пропанон) – $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

Барит – BaSO_4

Баритовая вода – насыщенный водный раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Белая магнезия – смесь MgO и MgCO_3

Белильная известь – раствор хлора Cl_2 в известковой воде

Берлинская лазурь – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Бертолетова соль - KClO_3

Боксит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Болотный, рудничный газ – CH_4

Бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Бурый газ – NO_2

Веселящий газ – N_2O

Водяной газ – смесь $\text{CO} + \text{H}_2$

Гашёная известь, известковая вода, пушонка – $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Гематит – Fe_2O_3

Генераторный газ – смесь $\text{CO} + \text{N}_2$

Глауборова соль, мирабилит – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Гипосульфит натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Гипс – $2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Горькая соль – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Гремучая смесь, гремучий газ – смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$
 Двойной суперфосфат – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 Диаммофос (минеральное удобрение) – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 Доломит – $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$
 Едкий барит – $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Едкий натр – NaOH
 Едкое кали – KOH
 Железная окалина – $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO})$
 Железный колчедан – FeS_2
 Железный купорос – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Железный шпат – FeCO_3
 Железоаммонийные квасцы – $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Жёлтая кровяная соль – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 Жжёная известь – CaO
 Жжёная магнезия – MgO
 Жжёный гипс, алебастр – $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Жидкое стекло – водный раствор силиката натрия Na_2SiO_3
 Известковая вода – насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 Известняк – CaCO_3
 Известь белильная (или хлорная) – CaOCl_2
 Индийская селитра, калийная селитра (минеральное удобрение) – KNO_3
 Кальциевая селитра – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 Кальцит – CaCO_3
 Каломель – Hg_2Cl_2
 Каменная соль – NaCl
 Каолин, белая глина – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
 Карборунд – SiC
 Карналит – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Каустик – NaOH
 Кварц, песок, кремнезём, силикагель – SiO_2
 Киноварь – HgS
 Кипелка, см. жжёная известь
 Корунд, глинозём – Al_2O_3
 Красная кровяная соль – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 Кремнезём – SiO_2
 Криолит – Na_3AlF_6
 Кристаллическая сода – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Купоросное масло –
 Куприт – Cu_2O
 Ляпис – AgNO_3
 Магнезит – MgCO_3
 Магнетит (магнитный железняк) – Fe_3O_4
 Малахит – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

Марганцовка – водный раствор KMnO_4
 Медный колчедан – CuFeS_2
 Медный купорос – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 Мел, мрамор, известняк, известковый шпат – CaCO_3
 Мочевина (карбамид) – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
 Мрамор – CaCO_3
 Натр – Na_2O
 Натронная известь – смесь гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с едким натром
 Нашатырный спирт – NH_4OH
 Нашатырь – NH_4Cl
 Негашёная известь – CaO
 Нефелин – $\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$
 Олеум – раствора SO_3 в безводной серной кислоте H_2SO_4
 Песок – SiO_2
 Перекись водорода – H_2O_2
 Пирит – FeS_2
 Пиролюзит – MnO_2
 Питиевая сода – NaHCO_3
 Плавииковый шпат – CaF_2
 Поваренная соль, галлит – NaCl
 Поташ – K_2CO_3
 Преципитат (минеральное удобрение) – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Рутит, титановые белила – TiO_2
 Сажа – тонкодисперсный углерод C
 Сажа белая – аморфный SiO_2
 Свинцовый сахар – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Свинцовые белила – $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
 Свинцовый блеск – PbS
 Серебряный блеск – Ag_2S
 Сернистый газ – SO_2
 Серный ангидрид – SO_3
 Серный колчедан – FeS_2
 Сидерит – FeCO_3
 Силан – SiH_4
 Сильвин – KCl
 Сильвинит – $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$
 Синильная кислота – HCN
 Синтез – газ - $\text{CO} + 3\text{H}_2$
 Сода
 - кальцинированная – Na_2CO_3
 - каустическая – NaOH
 - кристаллическая – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 - питьевая – NaHCO_3
 Соляная кислота – HCl
 Соль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сулема – HgCl_2
 Сухой лёд – CO_2
 Тальк – $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Термит – смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$
 Туки – минеральные удобрения
 Угарный газ – CO
 Углекислый газ – CO_2
 Флюорит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$
 Фосген – COCl_2
 Фосфин – PH_3
 Фосфоритная мука (минеральное удобрение) – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 Халькопирит – CuFeS_2
 Хлорная вода – $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 Хлорная известь – CaOCl_2
 Хромистый железняк - $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)
 Хромовые квасцы – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
 Хромпик – $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 Царская водка – $\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 3\text{HCl}(\text{конц.})$
 Цементит – Fe_3C
 Цинковая обманка – ZnS
 Цинковый купорос – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Цинковые белила – ZnO
 Чилийская селитра – NaNO_3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артеменко А.И.. Органическая химия, М., «Высшая школа», 2003, 605 с.
2. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: «Высшая школа», 2001
3. Гарибян И.И. Общая и неорганическая химия. Т., Изд.ТИТЛП, 2009, 310 с.
4. Гарибян И.И. Задачи и упражнения по органической химии. Т., Изд.ТИТЛП, 2010, 76 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. Ленинград «Химия», любое издание
6. Курс общей химии. Под редакцией проф. Н.В. Коровина. М.: «Высшая школа», 1990
7. Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии.- Л.: Химия, 1991
8. Травень В.Ф. Органическая химия. М., Изд. «ИКЦ Академкнига», т.1, 2004, 727 с., т.2, 582 с.
9. [http: // www. chem. net. ru](http://www.chem.net.ru)
10. <http://www.msu.ru>

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная масса 62
Авогадро – число 14
Адипиновая кислота 490, 492
Азот 230
Азотная кислота 44, 236
Акриловая кислота 495
Акрилонитрил 394
Активность ионов 155
Актиноиды 84
Акцептор 105
Аланин 567
Алебастр 267
Алканы 318
Алкадиены 377
Алкены 355
Алкилы 320
Алкины 388
Аллил 356
Аллотропия 9
Алмаз 244
Альдегиды 459
Альдозы 542
Альдольная конденсация 469
Алюминий 271
Амальгама 279
Аминобензол 525
Аминокислоты 565
Аминоуксусная кислота 567
Амины 518
Аммиак 231
Аммиачная селитра 238
Аммония ион 105
Аморфный уголь 244
Амфотерность 40
Ангидрид кислоты 42
Анилин 525
Анионы 92
Анод 183
Анодное покрытие 196
Анодные процессы 189
Антрацен 404
Арены 404
Ароматические соединения 404
Астат 217
Атом 5, 61
Атомная масса 8
Атомная орбиталь 66
Атомно – молекулярное учение 5
Ацетилен 397
- гидратация 394
- гидрогалогенирование 393
- окисление 395
- тримеризация 409
Ацетилениды 395
Ацетон 394
Ациклические соединения 304
Аэрозоль 167
Барий 265
Белки 573
Бензил 407
Бензиловый спирт 428
Бензойная кислота 493
Бензол 405, 419
- алкилирование 411
- галогенирование 411
- гидрирование 414
- нитрование 412
- правила замещения 416
- строение 405
- сульфирование 413
Бериллий 265
Бертолетова соль 214
Бертоллиды 23
Бета- лучи 56
Благородные газы 84
Бор 251
Брожение
- ацетон-бутанольное 548
- лимонно-кислое 548
- маслянокислое 548
- молочнокислое 548
- спиртовое 547

Бром 214
 Бромоводород 215
 Бронза 259
 Бутадиен -1,3
 Бутадиеновый каучук 383
 Бутадиен-нитрильный каучук 384
 Бутадиен-стирольный каучук 383
 Бутан 320
 Валентность элемента 11, 72, 170
 Валериановая кислота 478
 Ванадий 282
 Веселящий газ 234
 Вещества
 - простые 9
 - сложные 10
 - чистые 10
 Винил 64, 357
 Винацетилен 396
 Винилбензол 408
 Виниловый спирт 394
 Винилуксусная кислота 495
 Винилхлорид 397
 Винная кислота 531
 Внутренняя энергия системы 112
 Вода 203
 Водород 200
 Водородная связь 103
 Водородный показатель 161
 Восстановители 172
 Вулканизация 382
 Выход реакции 21
 Галогены 205
 Галогенирование
 - алкадиенов 380
 - алканов 332
 - алкенов 364
 - алкинов 393
 - фенола 449
 Гальванический элемент 183
 Гамма – лучи 56
 Гашеная известь 267
 Гексан 320
 Гексаметилентетраамин 467
 Гексахлоран 415
 Гексоген 467
 Гептан 320
 Гетероцикл. соединения 304
 Гибриды атомных орбиталей 96
 Гидратация
 - алкенов 365
 - ацетилена 394
 Гидраты 134
 Гидриды 264
 Гидрирование
 - алканов 330
 - алкенов 363
 - алкинов 360
 - альдегидов 466
 - аренов 414
 - карбоновых кислот 485
 - кетонов 466
 - угля 328
 - циклоалканов 330, 348
 Гидрогалогенирование
 - алкенов 365
 - алкинов 393
 Гидрометаллургия 257
 Гипохлорит калия 209
 Гидролиз
 - крахмала 553
 - сложных эфиров 508
 - солей 162
 Гидрохинон 443
 Гипс 267
 Глауберова соль 263
 Гликоген 541, 554
 Гликокол 567
 Гликолевая кислота 532
 Гликоли 366
 Глинозём 272
 Глиоксаль 395
 Глицерин 440
 Глицин 567, 575
 Глутаровая кислота 490, 492
 Глюкаровая кислота 545
 Глюкоза 541
 Глюконат кальция 547
 Глюконовая кислота 544
 Гомологи 319
 Гомологическая разность 319

Гомологический ряд 319
 Графит 244
 Гремучий газ 202
 Группа 80
 Гуттаперча 381
 Дальтонида 23
 Дегидратация
 - одноатомных спиртов 360
 Дегидрирование
 - алканов 334, 359
 - циклогексана 350, 408
 Дегидратация
 - алкинов 360
 Дезоксирибоза 541, 549
 Дейтерий 63, 201
 Детонация 328
 Дивинил 378
 Дивинилацетилен 396
 Дивиниловый каучук 383
 Дикетопиперазины 572
 Диметиламин 518
 Диметиланилин 526
 Диметилформамид 488
 Диполь 94
 Дипольный момент 94
 Дисахариды
 Дисперсионное взаимодействие 104
 Дисперсные системы 166
 Дихлорметан 336
 Дициан 491
 Доломит 249
 Донор 105
 Донорно-акцепторное
 взаимодействие 105
 - оптическая 309
 Древесный спирт 429
Железо 289
 Жёлтая кровяная соль 290
 Жёсткость воды 268
 Жжёная магнезия 267
 Жиры 510
 Закон
 - Авогадро 32
 - Бойля-Мариотта 36
 - Гей-Люссака 36
 - Генри 137
 - Гесса 114
 - Дальтона 29
 - действующих масс 121
 - кратных отношений 23
 - объединённый 33
 - объёмных отношений 23
 - парциальных давлений 137
 - периодический 78
 - постоянства состава 22
 - разбавления Оствальда 155
 - Рауля 147
 - сохранения массы 19
 - эквивалентов 25
 - электролиза 191
 - Шарля 36
 Золото 276
Известковая вода 267
 Известняк 249
 Изобутан 323
 Изомеризация
 - алканов 335
 - алкенов 369
 Изомерия 300
 - алканов 322
 - алкенов 356
 - алкинов 389
 - альдегидов 460
 - геометрическая 308
 - карбоновых кислот 478
 - кетонов 460
 - оксикислот 531
 Изомеры 301
 Изопрен 379
 Изотопы 62
 Изотопы 62
 Изобары 62
 Ингибиторы 124
 Индикаторы 161
 Индуктивный эффект 310
 Инсулин 574
 Ионное произведение воды 160
 Ионы 5
Йод 216

Йодоводород 44, 216
 Кадмий 279
 Калий 263
 Калийная селитра 239
 Кальций 265
 Каприловая кислота 477
 Каприновая кислота 477
 Капролактамы 572
 Капрон 572
 Карбиды 245
 Карбин 245
 Карбинол 429
 Карболовая кислота 446
 Карбонаты 44
 Карбоновые кислоты 477
 Карборунд 250
 Катализ
 - гетерогенный 124
 - гомогенный 124
 Катализатор 124
 Катионы 92
 Катод 183
 Катодное покрытие 196
 Катодные процессы 187
 Каустическая сода 263
 Каучуки 381
 - бутадиен-нитрильный 384
 - бутадиеновый 383
 - бутадиен-стирольный 383
 - дивиниловый 383
 - хлоропреновый 384
 Квантовые числа 66
 - главное 66
 - побочное 67
 - магнитное 69
 - спиновое 69
 Кетоны 459
 Кислород 218
 Кислоты 43, 44, 156
 Классификация неорганических соединений 40
 Классификация органических соединений 302
 Кобальт 292
 Ковалентная связь 93
 - неполярная 93
 - полярная 93
 Ковкость 259
 Коллоксилин 556
 Комплексообразователь 106
 Комплексные соединения 106
 Конверсия метана 434
 Конденсация 313
 Константа
 - гидролиза 166
 - диссоциации 153
 - скорости реакции 121
 - химического равновесия 128
 Концентрация
 - молярная 141
 - молярная 141
 - нормальная (эквивалентная) 142
 - процентная 138
 - раствора 138
 - равновесная 127
 - титр 143
 Координационное число 106
 Коррозия 192
 - химическая 193
 - электрохимическая 193
 Коэффициент
 - адсорбции 137
 - растворимости 136
 - температурный 122
 Красная кровяная соль 291
 Крахмал 403
 Крекинг 328, 335
 Кремний 249
 Криолит 206
 Кристаллизация 135
 Кристаллическая решётка 108
 - атомная 108
 - ионная 109
 - металлическая 109
 - молекулярная 108
 Кристаллогидраты 135
 Кротоновая кислота 495

Ксилол 407
 Кумол 411
 Кумулированные связи 377
 Лавсан 419
 Лактамы 572
 Лактиды 535
 Лактоза 551
 Лактоны 535
 Лантаноиды 84
 Латунь 259
 Лиганды 106
 Лизин 568
 Лимонная кислота 536, 548
 Линолевая кислота 498
 Линоленовая кислота 498
 Лучи
 - альфа 56
 - бета 56
 - гамма 56
 - катодные 56
 Ляпис 276
 Магnezит 249
 Магнетит 262
 Магний 265
 Малахит 248, 273
 Малеиновый ангидрид 416
 Малоновая кислота 477, 492
 Мальтоза 550
 Манганаты 44, 288
 Манганиты 288
 Марганец 287
 Марганцовка 289
 Маргарин 498
 Масляная кислота 478, 489
 Масляный альдегид 462
 Массовая доля элемента 7
 Массовое число 61
 Медь 273
 Межмолекул. взаимодействие 104
 Мел 249, 267
 Металлическая связь 102
 Метан 320, 335
 - конверсия 334
 - нитрование 332
 - окисление 334
 Мезомерный эффект 310
 Мельхиор 260
 Метакриловая кислота 495
 Металлургия 256
 Металлы 256
 Метанол 431, 437
 Метиламин 518
 Метилацетилен 389
 Метилбензол 409
 Метилциклопентан 348
 Метилэтиламин 518
 Метод полуреакций 175
 Метод электронного баланса 174
 Мирабилит 263
 Молекула 5
 Молекулярная масса 7
 Молочная кислота
 Моль 14
 Молярная масса 14
 Молярный объём 32
 Монозы 541
 Моносахариды 541
 Мочевина 299
 Мрамор 249
 Муравьиная кислота 486, 491
 Муравьиный альдегид 470
 Муравьиный спирт 429
 Мыла 513
 Найлон 492
 Насыщенный раствор 135
 Натрий 263
 Нафталин 404
 Нафтенy 347
 Нейтроны 59, 61
 Неметаллы 81
 Неорганическая химия 4, 199
 Нефть 328
 Неэлектролиты 150
 Никель 293
 Нитраты 44, 238
 Нитриды 44
 Нитриты 44
 Нитробензол 412
 Нитрование
 - алканов 332

- бензола 412
- фенола 448
- Нитрон 394, 488
- Нихром 259
- Номенклатура 323
- алкадиенов 378
- алканов 322
- алкенов 356
- алкинов 388
- альдегидов 463
- аренов 406
- кетонов 463
- оксикислот 531
- спиртов 429
- фенолов 443
- Нуклеофил 311
- Объёмная доля газов 29
- Озон 219
- Окисление 171
- алкенов 366
- алкинов 360
- альдегидов 468
- глюкозы 544
- метана 334
- спиртов 435
- толуола 415
- фруктозы 549
- циклопарафинов 350
- Окислители 172
- Окислительно-восстан. реакции 170
- внутримолекулярные 178
- диспропорционирования 178
- конпропорционирования 178
- межмолекулярные 178
- Оксиды
- амфотерные 40
- кислотные 41
- несолеобразующие 40
- основные 40
- солеобразующие 40
- Октан 331
- Оксикислоты 531
- Олеиновая кислота 497
- Олеум 226
- Олефины 355
- Оливковое масло 498
- Органическая химия 4, 298
- Ортофосфорная кислота 44, 242
- Осмос 146
- Осмотическое давление 146
- Основания 46, 156
- Относит. молекулярная масса 8
- Относительная плотность 27
- Палладий 294
- Пальмитиновая кислота 489
- Парциальное давление 137
- Пеларгоновая кислота 478, 480
- Пентан 320
- Период 79
- Периодическая система 78
- Периодический закон
- классическая формулировка 78
- современная формулировка 79
- Пероксид водорода 204
- Пероксиды 42
- Пикриновая кислота 448
- Пиридин 305
- Пирогаллол 444
- Пирокатехин 443
- Пироксилин 556
- Пирометаллургия 256
- Пиррол 305
- Питьевая сода 248
- Плавиковая кислота 44, 206
- Плавиковый шпат 206
- Платина 294
- Поваренная соль 212, 263
- Полиакрилонитрил 369
- Поливинилхлорид 369
- Полимеризация 368
- алкенов 368
- Полимеры 368
- Полисахариды 552
- Полистирол 369, 408
- Поташ 249
- Правило
- валентности 13
- Вант – Гоффа 122
- Гунда 71
- Дюлонга – Пти 27

- Зайцева 360, 437
- Клечковского 71
- Марковникова 365
- ориентации в бензольном
кольце 416
- смешения 30
- креста 144
- Порядковый номер элемента 72
- Порядок связи 90
- Постоянная Фарадея 192
- Постулаты Бора 60
- Поташ 249
- Принцип
 - Ле Шателье 130
 - минимума энергии 70
 - Паули 70
- Пропан 320
- Пропанол 431, 437
- Пропионовая кислота 480
- Пропионовый альдегид 465
- Пространственные изомеры 358
- Протекторная защита 196
- Протий 63, 201
- Протон 61
- Радикал**
 - двухвалентный 407
 - одновалентный 320
- Радиоактивность 55
- Радий 265
- Радиус
 - атома 82
 - иона 82
- Растворение веществ 134
- Растворимость 136
- Раствор 134
 - истинный 167
 - коллоидные 157
 - насыщенный 135
 - ненасыщенный 135
 - пересыщенный 135
- Растворимое стекло 251
- Резерфорд 59
- Реакция
 - брожения 547
 - Вагнера 366
 - Вюрца 329
 - Вюрца – Фиттига 410
 - Гофмана 519
 - диазотирования 525
 - замещения 17
 - Зелинского 396, 408
 - Зинина 524
 - ионного обмена 17
 - конденсации 469
 - Коновалова 332
 - ксантопротеиновая 581
 - Кучерова 394
 - металлическая 102
 - Миллона 581
 - нейтрализации 47
 - необратимые 18, 126
 - обратимые 18, 126
 - обмена 17, 158
 - окислительно – восстановит. 170
 - разложения 17
 - Сабатье 363
 - «серебряного зеркала» 487
 - соединения 17
 - Фаворского 394
 - Фоля 581
 - фотосинтеза 543
 - Фриделя– Крафтса 409
 - Штреккера 569
 - экзотермические 18, 114
 - эндотермические 18, 114
 - этерификации 484
 - ядерные 64
- Резина 382
- Резорцин 443
- Рибоза 541, 549
- Риформинг 328
- Ртуть 279
- Руда 256
- Ряд напряжений металлов 45, 182
- Сахарная кислота 545
- Сахароза 551
- Свекловичный сахар 540
- Связь
 - водородная 103

- донорно-акцепторная 105
- ионная 91
- ковалентная 93
- химическая 91
- Сера 220
- Серебро 275
- Серная кислота 44, 227
- Сернистая кислота 44
- Сероводород 44, 222
- Силан 250
- Силикаты 44, 250
- Силициды 44, 250
- Силумин 260
- Сильвин 263
- Сильвинит 263
- Система 118
- Скорость химической реакции 118
- Сложные вещества 11
- Смеси
 - гомогенные 11
 - гетерогенные 11
- Сода
 - питьевая 248
 - кальцинированная 263
- Соли 48, 157
 - аммония 233
 - двойные 48
 - кислые 48
 - комплексные 49
 - нормальные или средние 48
 - основные 48
 - смешанные 48
- Сольваты 134
- Сольволиз 162
- Соляная кислота 44
- Сопряжённые связи 377
- Сорбит 545
- Сплавы металлов 259
- Сорбит 545
- Спирты 427
 - ароматические 443
 - двухатомные 429, 438
 - одноатомные 427
 - трёхатомные 440
- Сродство к электрону 83
- Сталь 259
- Стандартные условия 113
- Стеариновая кислота 489
- Степень
 - гидролиза 166
 - диссоциации 151
 - окисления 170
 - полимеризации 368
- Стехиометрия 19
- Стронций 265
- Стирол 408
- Сульфаты 44
- Сульфиды 44
- Сульфирование
 - алканов 333
 - бензола 413
 - нафталина 414
- Сульфиты 44
- Суспензии 167
- Температура
 - замерзания 147
 - кипения 147
- Теория хим. строения 90, 300
- Тепловой эффект 114
- Терефталевая кислота 494
- Тиофен 305
- Титр 143
- Тирозин
- Толуол 407, 419
- Триацетилцеллюлоза 556
- Тримеризация алкинов 396
- Тринитроглицерин 441
- Тринитроцеллюлоза 555
- Тритий 63, 201
- Тротил 419
- Тягучесть 259
- Угарный газ 246
- Углеводороды 315
 - алифатические 303
 - ароматические 305
 - непредельные 305
 - предельные 318
- Углеводы 540
- Углерод 243
- Угольная кислота 44, 247

Удельная теплоёмкость 27
 Уксусная кислота 488
 Уксусный альдегид 465, 470
 Уравнение
 - Аррениуса 125
 - Клайперона – Менделеева 31
 - Нернста 185
 - химическое 16
 Уротропин 467
 Фаза 118
 Фенил 407
 Фенилен 407
 Фенол 443
 Флюороглюцин 444
 Формальдегид 462
 Формулы
 - графические 6
 - структурные 6
 - химические 6
 - эмпирические 6
 Фосфаты 44
 Фосфиды 240
 Фосфин 240
 Фосфор 239
 Фосфористая кислота 241
 Фруктоза 541
 Фталевая кислота 494
 Фтор 206
 Фтороводород 44, 207
 Фуллерен 245
 Функции состояния 112
 Функциональная группа 305
 Фуран 305
 Халькогены 217
 Химическая кинетика 118
 Химическая термодинамика 112
 Химические реакции 16, 118
 Химический элемент 6
 Химическое равновесие 127
 Химическое строение 8
 Химическое уравнение 16
 Хлор 208
 Хлориды 44
 Хлорирование
 - бензола 412
 Хлористая кислота 44, 213
 Хлорная вода 209
 Хлорная известь 209
 Хлорная кислота 44, 214
 Хлорноватистая кислота 44, 212
 Хлороводород 210
 Хлороформ 336
 Хлоропеновый каучук 384
 Хром 283
 Хроматы 44
 Чугун 259
 Царская водка 237
 Целлюлоза 554
 Циклоалканы 345
 Циклобутан 345
 Циклогексан 345
 Циклопропан 345
 Цинк 277
 Щавелевая кислота 299, 492
 Щёлочи 46
 Щелочноземельные металлы 265
 Щелочные металлы 263
 Эбонит 382
 Эквивалент
 - кислот 25
 - оснований 26
 - соли 26
 - элемента 24, 25
 Эквивалентная масса 24
 Эквивалентный объём 25
 Экзотермические реакции 18, 114
 Элаидиновая кислота 498
 Эластомеры 381
 Электродвижущая сила 185
 Электродный потенциал 181
 Электролиз 187
 Электролит. диссоциация 150
 Электролиты 150
 - сильные 152
 - слабые 152
 Электрометаллургия 257
 Электрон 57, 61
 Электронная конфигурация 72
 Электронное облако 65
 Электронный газ 257

Электронный слой 67
Электроотрицательность 83
Электростатическое взаимодействие
- дисперсионное 104
- индукционное 104
- ориентационное 104
Электрофил 311
Элемент химический 6
Эмульсия 167
Энантовая кислота 489
Эндотермические реакции 18, 114
Энергетический уровень 66
Энергетический подуровень 67
Энергия
- активации 125
- Гиббса 116
- ионизации 83
Энтальпия 113
Энтропия 115
Этанол 431, 437
Этен 362
Этиламин 521
Этилен 370
Этиленгликоль 366, 439
Эфиры сложные 434
Явления
- физические 15
- химические 15
Ядерная реакция 64
Янтарная кислота 492

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	4
Часть I. ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ	
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.	
1.1 Атомно – молекулярное учение в химии.....	5
1.2. Основные понятия химии.....	6
1.3 Основные законы химии.....	19
1.4 Определение атомных масс твёрдых веществ.	27
1.5 Определение молекулярной массы газов и паров.....	28
1.6 Основные газовые законы.....	36
Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	37
Тесты к 1 главе.....	38
Глава 2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.	
2.1 Оксиды.....	40
2.2 Кислоты.....	43
2.3 Основания.....	46
2.4 Соли.....	48
2.5 Генетическая связь между классами неорганических соединений.....	51
Упражнения для самоконтроля знаний.....	52
Тесты ко 2 главе.....	53
Глава 3. СТРОЕНИЕ АТОМА И СИСТЕМАТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.	
3.1 Основные этапы развития представлений о строении атома	55
3.2 Модели строения атома. Ядерная модель строения атомов	59
3.3 Постулаты Бора.....	60
3.4 Состав атомных ядер. Ядерные реакции.....	61
3.5 Квантовые числа, энергетические уровни, подуровни.....	66
3.6 Распределение электронов в атомах.....	70
3.7 Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	78
3.8 Некоторые закономерности в Периодической системе.....	81
3.9 Значение периодического закона.....	86
Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	87
Тесты к 3 главе.....	88
Глава 4. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	
4.1 Строение молекул.....	90
4.2 Учение о химической связи.....	91
4.3 Ионная связь.....	91
4.4 Ковалентная связь.....	93

4.5	Типы гибридизация атомных орбиталей.....	96
4.6	Металлическая связь.....	102
4.7	Водородная связь.....	103
4.8	Межмолекулярное взаимодействие.....	104
4.9	Комплексные соединения.....	106
4.10	Типы кристаллических решёток.....	108
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	109
	Тесты к 4 главе.....	110
Глава 5. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ		
5.1	Основные понятия химической термодинамики.....	112
5.2.	Тепловой эффект реакции. Закон Гесса.....	113
5.3.	Скорость химических реакций.....	118
5.4.	Факторы, влияющие на скорость реакции.....	120
5.5.	Понятие о катализаторах и катализе.....	124
5.6	Уравнение Аррениуса. Энергия активации	125
5.7	Необратимые и обратимые реакции.....	126
5.8	Химическое равновесие. Принцип Ле – Шателье.....	127
	Задачи для самоконтроля знаний.....	132
	Тесты к 5 главе.....	133
Глава 6. РАСТВОРЫ		
6.1	Общие понятия о растворах.....	134
6.2	Растворимость веществ	134
6.3	Способы численного выражения состава растворов.....	138
6.4	Осмоз. Осмотическое давление.....	146
6.5	Температура кипения и замерзания растворов. Закон Рауля	147
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	148
	Тесты к 6 главе.....	149
Глава 7. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ		
7.1	Электролиты и неэлектролиты Электролитическая диссоциация.....	150
7.2	Степень и константа диссоциации.....	151
7.3	Закон разбавления Оствальда. Активность ионов.....	155
7.4	Диссоциация кислот, оснований, солей в водных растворах	156
7.5	Ионные уравнения реакции.....	158
7.6	Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	160
7.7	Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.....	162
7.8	Дисперсные системы.....	166
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	168
	Тесты к 7 главе.....	169
Глава 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ		
8.1	Теория окислительно – восстановительных реакций.....	170
8.2	Окислители и восстановители.....	172

8.3	Составление уравнений окислительно – восстановительных реакций.....	174
8.4	Влияние среды на характер протекания реакций.....	176
8.5	Классификация окислительно – восстановительных реакций	178
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	179
	Тесты к 8 главе.....	180
Глава 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.		
9.1	Химические источники электрической энергии. Электродный потенциал металлов.....	181
9.2	Гальванический элемент, электродвижущая сила.....	182
9.3	Уравнение Нернста.....	185
9.4	Понятие об электролизе. Электролиз расплавов.....	187
9.5	Электролиз водных растворов электролитов.....	188
9.6	Законы электролиза. Применение электролиза.....	191
9.7	Коррозия металлов.....	192
9.8	Защита металлов и сплавов от коррозии.....	196
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	197
	Тесты к 9 главе.....	198
Часть II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ		
Глава 10. НЕМЕТАЛЛЫ		
10.1	Положение неметаллов в Периодической системе Д.И. Менделеева.....	199
10.2	Физические свойства неметаллов.....	200
10.3	Водород. Вода. Пероксид водорода.....	200
10.4	Общая характеристика галогенов.....	205
10.5	Общая характеристика элементов подгруппы кислорода.....	217
10.6	Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы.....	229
10.7	Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы	243
10.8	Общие химические свойства неметаллов.....	252
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	253
	Тесты к IX главе.....	254
Глава 11. МЕТАЛЛЫ		
11.1	Положение металлов в Периодической системе элементов	256
11.2.	Основные способы получения металлов.....	256
11.3	Физические свойства металлов.....	257
11.4	Сплавы металлов	259
11.5	Химические свойства металлов	260
11.6	Общая характеристика металлов главной подгруппы I группы.....	263
11.7	Общая характеристика металлов главной подгруппы II группы	265
11.8	Жёсткость воды и способы её устранения.....	268
	Вопросы и задачи для самоконтроля.....	270

11.9	Общая характеристика металлов главной подгруппы III группы	270
11.10	Общая характеристика металлов побочной подгруппы I группы.....	273
11.11	Общая характеристика металлов побочной подгруппы II группы.....	277
11.12	Общая характеристика металлов побочной подгруппы III группы	280
11.13	Общая характеристика металлов побочной подгруппы IV группы	281
11.14	Общая характеристика металлов побочной подгруппы V группы.....	282
11.15	Общая характеристика металлов побочной подгруппы VI группы	283
11.16	Общая характеристика металлов побочной подгруппы VII группы	286
11.17	Общая характеристика металлов побочной подгруппы VIII группы	289
	Вопросы и задачи для самоконтроля знаний.....	295
	Тесты к 11 главе.....	296

Часть III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 12. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

12.1.	Предмет развития органической химии.....	298
12.2.	Классификация органических соединений.....	302
12.3.	Изомерия органических соединений.....	
12.4.	Взаимное влияние атомов друг на друга.....	309
12.5.	Классификация органических реакций.....	311
	Вопросы для самоконтроля знаний.....	314

УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 13. ВВЕДЕНИЕ

13.1.	Многообразие углеводородов.....	315
13.2.	Классификация углеводородов.....	316

Глава 14. АЛКАНЫ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ПАРАФИНЫ)

14.1	. Общие положения. Строение атома углерода.....	318
14.2.	Гомологический ряд алканов.....	319
14.3.	Изомерия и номенклатура	322
14.4.	Способы получения.....	328
14.5.	Свойства предельных углеводородов.....	329
14.6.	Применение.....	336
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	337
	Тесты	338
	Примеры решения задач.....	341

Глава 15. ЦИКЛОАЛКАНЫ	
15.1.	Изомерия и номенклатура..... 345
15.2.	Способы получения..... 347
15.3.	Физические свойства..... 347
15.4.	Химические свойства..... 348
15.5.	Применение..... 351
	Вопросы для самоконтроля знаний..... 351
	Тесты..... 352
Глава 16. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ)	
16.1.	Углеводороды с одной двойной связью. Алкены..... 355
16.1.1.	Номенклатура и изомерия..... 356
16.1.2.	Способы получения..... 357
16.1.3.	Физические и химические свойства..... 362
16.1.4.	Применение..... 370
	Вопросы для самоконтроля знаний..... 370
	Тесты 375
	Примеры решения задач..... 375
16.2.	Алкадиены (диолефины)..... 377
16.2.1.	Строение и классификация 377
16.2.2.	Изомерия сопряжённых диенов..... 377
16.2.3.	Способы получения..... 378
16.2.4.	Физические и химические свойства..... 379
16.2.5.	Каучуки и резины (эластомеры)..... 381
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний..... 385
	Тесты 386
16.3.	Углеводороды с тройной связью. Алкины..... 388
16.3.1.	Гомологический ряд и строение алкинов..... 388
16.3.2.	Номенклатура и изомерия 388
16.3.3.	Способы получения..... 390
16.3.4.	Физические свойства..... 391
16.3.5.	Химические свойства..... 392
16.3.6.	Отдельные представители..... 397
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний..... 398
	Тесты..... 399
	Примеры решения задач..... 402
Глава 17. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	
17.1.	Основные понятия..... 403
17.2.	Строение бензола..... 405
17.3.	Изомерия и номенклатура..... 406
17.4.	Способы получения..... 408
17.5.	Физические и химические свойства..... 410
17.6.	Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце..... 416
17.7.	Применение..... 419
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний..... 421

Тесты.....	422
Примеры решения задач.....	424
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	426
Глава 18. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ	
18.1. Спирты, их классификация.....	427
18.1.1. Номенклатура и изомерия предельных одноатомных спиртов.....	429
18.1.2. Физические свойства спиртов.....	430
18.1.3. Способы получения одноатомных спиртов.....	431
18.1.4. Специфические способы получения.....	433
18.1.5. Химические свойства	434
18.1.6. Применение одноатомных спиртов.....	437
18.2. Многоатомные спирты.....	438
18.2.1. Получение двухатомных спиртов.....	439
18.2.2. Отдельные представители.....	439
18.2.3. Получение. Изомерия и номенклатура.....	440
18.2.4. Физические и химические свойства.....	442
18.2.5. Применение.....	442
18.3. Фенолы и ароматические спирты.....	443
18.3.1. Изомерия и номенклатура.....	443
18.3.2. Способы получения.....	444
18.3.3. Физические и химические свойства.....	446
18.3.4. Отдельные представители.....	450
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	451
Тесты	452
Примеры решения задач.....	455
Глава 19. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	
19.1. Альдегиды и кетоны. Гомологический ряд.....	458
19.1.1. Изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов.....	460
19.1.2. Способы получения.....	462
19.1.3. Физические и химические свойства.....	464
19.1.4. Отдельные представители.....	470
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	471
Тесты.....	472
Примеры решения задач.....	474
Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	
20.1. Классификация карбоновых кислот.....	477
20.2. Одноосновные карбоновые кислоты.....	478
20.2.1. Изомерия и номенклатура.....	478
20.2.2. Физические свойства.....	479
20.2.3. Способы получения.....	481
20.2.4. Химические свойства.....	483
20.2.5. Отдельные представители.....	486

20.3.	Двухосновные предельные карбоновые кислоты.....	489
20.4.	Ароматические карбоновые кислоты.....	493
20.5.	Непредельные карбоновые кислоты.....	495
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	499
	Тесты.....	500
	Примеры решения задач.....	503
	Глава 21. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ И МЫЛА	
21.1	Сложные эфиры. Номенклатура и изомерия.....	506
21.1.1	Физические свойства.....	507
21.1.2.	Химические свойства.....	508
21.1.3	Важнейшие представители.....	509
21.2	Жиры.....	510
21.2.1	Физические свойства.....	511
21.2.2.	Химические свойства.....	511
21.2.3.	Применение.....	512
21.3	Мыла и моющие средства.....	513
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	514
	Тесты.....	517
	Примеры решения задач.....	
	Глава 22. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
22.1.	Аминосоединения. Классификация.....	518
22.1.1.	Предельные алифатические амины. Номенклатура и изомерия.....	519
22.1.2.	Способы получения.....	520
22.1.3.	Физические свойства.....	520
22.1.4.	Химические свойства.....	521
22.1.5.	Применение.....	522
22.2.	Ароматические амины.....	523
22.2.1.	Способы получения.....	524
22.2.3.	Физические и химические свойства.....	524
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	527
	Тесты	528
	Примеры решения задач.....	530
	Глава 23. ОКСИКИСЛОТЫ	
23.1.	Оксикислоты. Номенклатура и изомерия.....	531
23.2.	Получение.....	533
23.3.	Физические и химические свойства.....	534
23.4.	Специфические свойства.....	534
23.5.	Двухосновные и трёхосновные оксикислоты.....	536
23.6.	Ароматическая оксикислота.....	536
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	538
	Тесты	538

Глава 24. УГЛЕВОДЫ (САХАРА)	
24.1.	Классификация углеводов..... 540
24.2.	Моносахариды..... 541
24.2.1.	Получение..... 543
24.2.2.	Химические свойства..... 544
24.3.	Дисахариды..... 550
24.4.	Полисахариды..... 552
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний..... 558
	Тесты 559
	Примеры решения задач..... 562
Глава 25. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ	
25.1.	Классификация аминокислот..... 565
25.1.1.	Изомерия и номенклатура 566
25.1.2.	Получение..... 568
25.1.3.	Физические свойства..... 569
25.1.4.	Химические свойства..... 570
25.1.5.	Применение..... 573
25.2.	Белки..... 573
25.2.1.	Состав и строение белков..... 574
25.2.2.	Краткое сообщение о свойства некоторых аминокислот 577
25.2.3.	Классификация и функции белков..... 578
25.2.4.	Физические и химические свойства..... 579
	Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний..... 582
	Тесты..... 583
	ГЛОССАРИЙ..... 588
ПРИЛОЖЕНИЯ	
1.	Великие химики мира..... 603
2.	Вклад в химическую науку учёных – химиков Узбекистана 611
3.	Тривиальные названия и химические формулы некоторых соединений..... 614
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 618
	ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 619

C O N T E N T

Preface	3
Introduction	4

PART I. COMMON CHEMISTRY

Chapter 1. MAIN CONCEPTS AND LAWS IN CHEMISTRY

1.1	Atom-molecule doctrine in chemistry.....	5
1.2.	Main concepts of chemistry.....	6
1.3	Main laws of chemistry..	19
1.4	Determining atom masses of solid substances.....	27
1.5	Determining molecule mass of gases and steams.....	28
1.6	Main gas laws.....	36
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	37
	Tests to chapter 1.....	38

Chapter 2. THE MOST IMPORTANT CLASSES OF INORGANIC COMBINATIONS.

2.1	Oxides.....	40
2.2	Acids.....	43
2.3	Bases.....	46
2.4	Salts.....	48
2.5	Genetic connections among the classes of inorganic combinations.....	51
	Exercises for knowledge selfcontrol.....	52
	Tests to chapter 2.....	53

Chapter 3. ATOM STRUCTURE AND SYSTEMATIZING CHEMICAL ELEMENTS.

3.1	Main stages of ideas development about atom structure	55
3.2	Models of atom structure. Nucleus model of atom structure...	59
3.3	Bor's laws.....	60
3.4	Atom nucleus structure. Nucleus reactions.....	61
3.5	Quantum numbers, energetic levels, sublevels.....	66
3.6	Electron distribution in atoms.....	70
3.7	D.I.Mendeleev's Periodical law and Periodical system of elements.....	78
3.8	Some conformities to natural law in Periodical system.....	81
3.9	Periodical law significance.....	86
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	87
	Tests to chapter 3.....	88

Chapter 4. MOLECULES STRUCTURE AND CHEMICAL CONNECTION

4.1	Molecules structure.....	90
4.2	Doctrine of chemical connection.....	91

4.3	Ion connection.....	91
4.4	Covalent connection.....	93
4.5	Hybridizing atom orbits.....	96
4.6	Metallic connection.....	102
4.7	Hydrogen connection.....	103
4.8	Intermolecule interaction.....	104
4.9	Complex combination.....	106
4.10	Types of crystalic lattices.....	108
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	109
	Tests to chapter 4.....	110
Chapter 5. MAIN CONFORMITIES TO NATURAL LAW IN CHEMICAL REACTIONS		
5.1	Main concepts of chemical thermodynamics.....	112
5.2.	Heat effect of reaction. Guess's law.....	113
5.3.	Chemical reactions speed.....	118
5.4.	Factors influencing the reaction speed.....	120
5.5.	Concept of catalysts and catalysis.....	124
5.6	Arrenius equation. Activation energy.....	125
5.7	Irreversifle and reversifle reactions.....	126
5.8	Chemical falance. Le-Shatelje principle.....	127
	Tasks for knowledge selfcontrol	132
	Tests to chapter 5.....	133
Chapter 6. SOLUTIONS		
6.1	Main concept of solutions.....	134
6.2	Solubility of substaces.	134
6.3	Principles of number expressing in solution composition.....	138
6.4	Osmose. Osmotic pressure.....	146
6.5	Temperature of solution boiling and freezing. Raul law.....	147
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	148
	Tests to chapter 6.....	149
Chapter 7. WATER SOLUTION OF ELECTROLITS		
7.1	Electrolits and neelectrolits. Electrolytic dissociation.....	150
7.2	Dissociation degree and constant.....	151
7.3	Ostvald delution law. Ions activity.....	155
7.4	Acids, bases, salts dissociation in water solutions.....	156
7.5	Ion equations of reaction.....	158
7.6	Watter dissociation. Ion watter product.Hydrogen index.....	160
7.7	Salts hydrolysis. Hydrolysis degree and constant.....	162
7.8	Dispersion systems.....	166
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	168
	Tests to chapter 7.....	169

Chapter 8. OXIDATIVE – RECONSTRUCTIVE REACTIONS

8.1	Oxidative – reconstructive reactions theory.....	170
8.2	Oxidizers and reconstructor.....	172
8.3	Making equations of oxidative – reconstructive reactions.....	174
8.4	Surrounding influence on the character of reactions.....	176
8.5	Classification of oxidative – reconstructive reactions.....	178
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	179
	Tests to chapter 8.....	180

Chapter 9. ELECTRIC – CHEMICAL PROCESSES.

9.1	Chemical sources of electric energy. Electrode potential of metals.....	181
9.2	Galvanic element, electric moving strength.....	182
9.3	Nernst equation.....	185
9.4	Concept of electrolysis. Liquid melt electrolysis.....	187
9.5	Electrolysis of water solutions of electrolytes.....	188
9.6	Electrolysis laws. Electrolysis use.....	191
9.7	Metals corrosion.....	192
9.8	Metals and alloys defence from corrosion.....	196
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	197
	Tests to chapter 9.....	198

PART 2. CHEMISTRY OF ELEMENTS

Chapter 10. NON-METALS

10.1	Non-metals position in Mendeleev Periodical system.....	199
10.2	Physical properties of non-metals.....	200
10.3	Hydrogen. Peroxide hydrogen water.....	200
10.4	Halogens common characteristic.....	205
10.5	Common characteristic of sub-group oxygen elements.....	217
10.6	Common characteristic of main sub-group elements in group V.....	229
10.7	Common characteristic of main sub-group elements in group IV.....	243
10.8	Common chemical properties of non-metals.....	252
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	253
	Tests to chapter 10.....	254

Chapter 11. METALS

11.1	Metals position in Periodical system of elements.....	256
11.2.	Main methods of obtaining metals.....	256
11.3	Physical properties of metals.....	257
11.4	Metals alloys.....	259
11.5	Chemical properties of metals.....	260
11.6	Metals of main sub-group in group I.....	263

11.7	Metals of main sub-group in group II.....	265
11.8	Water hardness and methods of its eliminating.....	268
	Question and tasks for knowledge selfcontrol	270
11.9	Common characteristic of metals of main sub-group in group III.....	270
11.10	Common characteristic of metals of by sub-group in group I ..	273
11.11	Common characteristic of metals of by sub-group in group II. ..	277
11.12	Common characteristic of metals of by sub-group in group III ..	280
11.13	Common characteristic of metals of by sub-group in group IV.....	281
11.14	Common characteristic of metals of by sub-group in group V ..	282
11.15	Common characteristic of metals of by sub-group in group VI ..	283
11.16	Common characteristic of metals of by sub-group in group VII ..	286
11.17	Common characteristic of metals of by sub-group in group VIII ..	289
	Question and tasks for knowledge selfcontrol.....	295
	Tests to chapter 11.....	296

Part III. ORGANIC CHEMISTRY

Chapter 12. BASIC CONCEPTS AND LAWS IN ORGANIC CHEMISTRY

12.1.	Subject development of organic chemistry.....	298
12.2.	Classification of organic compounds.....	302
12.3.	Isomers of organic compounds.....	
12.4.	Mutual influence of atoms at each other.....	309
12.5.	Classification of organic reactions.....	311
	Questions for self- knowledge.....	314

HYDROCARBONS

Chapter 13. INTRODUCTION

13.1.	Variety of hydrocarbons.....	315
13.2.	Classification of hydrocarbons	316

Chapter 14. ALKANES (SATURATED HYDROCARBONS, PARAFFIN)

14.1	General Provisions . The structure of carbon atoms.....	318
14.2.	Homologous series of alkanes	319
14.3.	Isomerism and nomenclature.....	322
14.4.	Methods for producing.....	328
14.5.	Properties of saturated hydrocarbons.....	329
14.6.	Application.....	336
	Questions and exercises for self- knowledge.....	337
	Tests to chapter 14.....	338
	Examples of solving problems.....	341

Chapter 15. CYCLOALKANES	
15.1.	Isomerism and nomenclature..... 345
15.2.	Methods for producing..... 347
15.3.	Physical properties..... 347
15.4.	Chemical properties..... 348
15.5.	Application..... 351
	Questions and exercises for self- knowledge..... 351
	Tests to chapter 15..... 352
Chapter 16. UNSATURATED HYDROCARBONS	
(ALKENES, ALKADIENES, ALKYNES)	
16.1.	Hydrocarbons with one double bond . Alkenes..... 355
16.1.1.	Nomenclature and isomerism..... 356
16.1.2.	Methods for producing 357
16.1.3.	Physical and chemical properties..... 362
16.1.4.	Application 370
	Questions for self- knowledge 370
	Tests 372
	Examples of solving problems 375
16.2.	Alkadienes (diolefins)..... 377
16.2.1.	Structure and classification..... 377
16.2.2.	Isomers of conjugated diene..... 377
16.2.3.	Methods for producing..... 378
16.2.4.	Physical and chemical properties..... 379
16.2.5.	Rubber and rubber (elastomers) 381
	Questions and exercises for self- knowledge 385
	Tests..... 386
16.3.	Hydrocarbons with a triple bond . Alkynes 388
16.3.1.	Homologous series and structure of alkynes..... 388
16.3.2.	Nomenclature and isomerism 388
16.3.3.	Methods for producing 390
16.3.4.	Physical properties..... 391
16.3.5.	Chemical properties 392
16.3.6.	Individual representatives 397
	Questions and exercises for self- knowledge 398
	Tests 399
	Examples of solving problems 402
Chapter 17. AROMATIC HYDROCARBONS	
17.1.	Basic concepts 403
17.2.	The structure of benzene 405
17.3.	Isomerism and nomenclature..... 406
17.4.	Methods for producing 408
17.5.	Physical and chemical properties 410
17.6.	Terms of orientation (substitution) on the benzene ring 416
17.7.	Application 419

Questions and exercises for self- knowledge	421
Tests to chapter 17.....	422
Examples of solving problems	424
ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING OXYGEN	426
Chapter 18. HYDROXY COMPOUND	
18.1. Alcohols, their classification	427
18.1.1. Nomenclature and isomerism limit monofunctional.....	429
18.1.2. Physical properties of alcohols	430
18.1.3. Methods for preparing monovalent alcohols	431
18.1.4. Specific methods for preparing	433
18.1.5. Chemical properties	434
18.1.6. Application monofunctional	437
18.2. Polyhydric alcohols.....	438
18.2.1. Getting diols	439
18.2.2. Individual representatives	439
18.2.3. Receipt. Isomerism and nomenclature.....	440
18.2.4. Physical and chemical properties	442
18.2.5. Application	442
18.3. The phenols and aromatic alcohols	443
18.3.1. Isomerism and nomenclature	443
18.3.2. Methods for producing	444
18.3.3. Physical and chemical properties	446
18.3.4. Individual representatives	450
Questions and exercises for self- knowledge	451
Tests to chapter 18.....	452
Examples of solving problems	455
Chapter 19. CARBONYL COMPOUNDS	
19.1. Aldehydes and ketones. Homologous series.....	458
19.1.1 Isomerism and nomenclature of aldehydes and ketones	460
19.1.2 Methods for producing	462
19.1.3 Physical and chemical properties	464
19.1.4. Individual representatives	470
Questions and exercises for self- knowledge	471
Tests to chapter 19.....	472
Examples of solving problems	474
Chapter 20. CARBOXYLIC ACID	
20.1. Classification of carboxylic acids	477
20.2. Monocarboxylic acids	478
20.2.1. Isomerism and nomenclature	478
20.2.2. Physical properties	479
20.2.3. Methods for producing	481
20.2.4. Chemical properties.....	483
20.2.5. Some representatives	486

20.3.	Dibasic carboxylic acids limit	489
20.4.	Aromatic carboxylic acids	493
20.5.	Unsaturated carboxylic acids	495
	Questions and exercises for self- knowledge	499
	Tests to chapter 20.....	500
	Examples of solving problems	503
	Chapter 21. ESTERS. FATS AND SOAPS	
21.1	Esters . Nomenclature and isomerism	506
21.1.1	Physical properties	507
21.1.2.	Chemical properties	508
21.1.3	The most important representatives	509
21.2	Fats	510
21.2.1	Physical properties	511
21.2.2.	Chemical properties	511
21.2.3.	Application	512
21.3	Мыла и моющие средства.....	513
	Questions and exercises for self- knowledge	514
	Tests to chapter 21.....	517
	Examples of solving problems	517
	Chapter 22. ORGANIC NITROGEN CONNECTIONS	
22.1.	Amine compounds . Classification	518
22.1.1.	Limit aliphatic amines. Nomenclature and isomerism	519
22.1.2.	Methods for producing	520
22.1.3.	Physical properties	520
22.1.4.	Chemical properties	521
22.1.5.	Application	522
22.2.	Aromatic amines	523
22.2.1.	Methods for producing.....	524
22.2.3.	Physical and chemical properties	524
	Questions and exercises for self- knowledge	527
	Tests to chapter 22.....	528
	Examples of solving problems	530
	Chapter 23. HYDROXY ACID	
23.1.	Hydroxy acids . Nomenclature and isomerism	531
23.2.	Getting	533
23.3.	Physical and chemical properties	534
23.4.	Specific properties.....	534
23.5.	Dibasic and tribasic hydroxy acids	536
23.6.	Aromatic hydroxy acid	536
	Questions and exercises for self- knowledge	538
	Tests to chapter 23.....	538
	Chapter 24. Carbohydrates (sugars)	
24.1.	Classification of carbohydrates	540
24.2.	Monosaccharides	541

24.2.1. Getting	543
24.2.2. Chemical properties	544
24.3. Disaccharides	550
24.4. Polysaccharides	552
Questions and exercises for self- knowledge	558
Tests to chapter 24.....	559
Examples of solving problems	562
 Chapter 25. AMINO ACIDS . PROTEINS	
25.1. Classification of amino acids	565
25.1.1. Isomerism and nomenclature	566
25.1.2. Getting	568
25.1.3. Physical properties	569
25.1.4. Chemical properties	570
25.1.5. Application	573
25.2. Proteins	573
25.2.1. The composition and structure of proteins	574
25.2.2. Short report on the properties of some amino acids.....	577
25.2.3. Classification and function of proteins	578
25.2.4. Physical and chemical properties	579
Questions and exercises for self- knowledge	582
Tests to chapter 25.....	583
GLOSSARIY	588
APPS	
1. Great chemists of the world	603
2. Contribution to chemical science scientists - chemists Uzbekistan.....	611
3. Trivial names and chemical formulas of some compounds.....	614
LITERATURE	618
SUBJECT INDEX	619

Гарибян Ирина Ивановна

Химия
Учебник

Министерство высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан, приказ №51 и №192
Подписано в печать 26.02.2009, 11.05.2010 Формат 60x84 ¹/₁₆
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 40 Тираж 100 экз. Заказ 172

Типография Ташкентского института текстильной и лёгкой промышленности
100100, Ташкент, ул.Шохжахон, 5



Гарибян Ирина Ивановна

доцент кафедры «Химия» Ташкентского института
текстильной и лёгкой промышленности

Применяет на занятиях современные педагогические и информационные технологии, нетрадиционные формы обучения. Имеет более 150 опубликованных научных статей и тезисов, учебных и учебно-методических работ, авторское свидетельство, электронный учебник. Написала книги «В мир чудесной химии», «Интерактивные занятия химии», учебник «Органическая химия», учебные пособия: «Задачи и упражнения по органической химии», «Общая и неорганическая химия», «Номенклатура и изомерия органических соединений», «Тестовый контроль знаний по курсу химии», «Руководство к лабораторным занятиям по химии». Разработала учебно-методические комплексы с применением педагогических технологий по предмету «Химия» (разделы – Общая и неорганическая химия и Органическая химия) и совместно с проф. Рафиковым А.С. - по предмету «Физика и химия полимеров».

Творческая личность: увлекается поэзией, пишет стихи, составляет кроссворды по темам лекций, для студентов устраивает тематические конференции, химические викторины, игры. Активно участвует в жизни кафедры, института, Республики Узбекистан. Пользуется заслуженным авторитетом и уважением среди студентов и преподавателей.