



**Справочник
по элементарной
ХИМИИ**

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ				
		I	II	III	IV	V
1	I	(H)				
2	II	Li ³ ЛИТИЙ ₁ 6,939	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ ₂ 9,0122	B ⁵ БОР ₂ 10,811	C ⁶ УГЛЕРОД ₂ 12,0115	N ⁷ АЗОТ ₂ 14,0067
3	III	Na ¹¹ НАТРИЙ ₈ 22,9898	Mg ¹² МАГНИЙ ₈ 24,305	Al ¹³ АЛЮМИНИЙ ₈ 26,9815	Si ¹⁴ КРЕМНИЙ ₈ 28,086	P ¹⁵ ФОСФОР ₈ 30,9738
4	IV	K ¹⁹ КАЛИЙ ₈ 39,102	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ ₈ 40,08	Sc ²¹ СКАНДИЙ ₈ 44,956	Ti ²² ТИТАН ₈ 47,90	V ²³ ВАНАДИЙ ₈ 50,942
	V	Cu ²⁹ МЕДЬ ₈ 63,546	Zn ³⁰ ЦИНК ₈ 65,37	Ga ³¹ ГАЛЛИЙ ₈ 69,72	Ge ³² ГЕРМАНИЙ ₈ 72,59	As ³³ МЫШЬЯК ₈ 74,9216
5	VI	Rb ³⁷ РУБИДИЙ ₈ 85,47	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ ₈ 87,62	Y ³⁹ ИТТРИЙ ₈ 88,905	Zr ⁴⁰ ЦИРКОНИЙ ₈ 91,22	Nb ⁴¹ НИОБИЙ ₈ 92,906
	VII	Ag ⁴⁷ СЕРЕБРО ₈ 107,868	Cd ⁴⁸ КАДМИЙ ₈ 112,40	In ⁴⁹ ИНДИЙ ₈ 114,82	Sn ⁵⁰ ОЛОВО ₈ 118,69	Sb ⁵¹ СУРЬМА ₈ 121,75
6	VIII	Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ ₈ 132,905	Ba ⁵⁶ БАРИЙ ₈ 137,34	La* ⁵⁷ ЛАНТАН ₈ 138,91	Hf ⁷² ГАФИНИЙ ₈ 178,49	Ta ⁷³ ТАНТАЛ ₈ 180,948
	IX	Au ⁷⁹ ЗОЛОТО ₈ 196,967	Hg ⁸⁰ РУТУТЬ ₈ 200,59	Tl ⁸¹ ТАЛЛИЙ ₈ 204,37	Pb ⁸² СВИНЕЦ ₈ 207,19	Bi ⁸³ ВИСМУТ ₈ 208,980
7	X	Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ ₈ [223]	Ra ⁸⁸ РАДИЙ ₈ [226]	Ac** ⁸⁹ АКТИНИЙ ₈ [227]	Ku ¹⁰⁴ КУРЧАТОВИЙ ₈ [264]	105

* Л А Н Т А

Ce ⁵⁸ ЦЕРИЙ ₈ 140,12	Pr ⁵⁹ ПРАЗЕОДИЙ ₈ 140,907	Nd ⁶⁰ НЕОДИМ ₈ 144,24	Pm ⁶¹ ПРОМЕТИЙ ₈ [147]	Sm ⁶² САМАРИЙ ₈ 150,35	Eu ⁶³ ЕВРОПИЙ ₈ 151,96	Gd ⁶⁴ ГАДОЛИНИЙ ₈ 157,25
--	---	---	--	--	--	--

** А К Т И Н

Th ⁹⁰ ТОРИЙ ₈ 232,038	Pa ⁹¹ ПРОТАКТИНИЙ ₈ [231]	U ⁹² УРАН ₈ 238,03	Np ⁹³ НЕПТУНИЙ ₈ [237]	Pu ⁹⁴ ПЛУТОНИЙ ₈ [244]	Am ⁹⁵ АМЕРИЦИЙ ₈ [243]	Cm ⁹⁶ КЮРИЙ ₈ [247]
---	---	--	--	--	--	---

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ				ЭЛЕКТРОННЫЕ СЛОИ
VI	VII	VIII	В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устой- чивых изотопов	К L K M L K N M L K O N M L K O N M L K P O N M L K P O N M L K Q P O N M L K
	1 H ВОДОРОД 1,00797	2 He ГЕЛИЙ 4,0026		
8 O 2 КИСЛОРОД 15,9994	9 F 2 ФТОР 18,9984	10 Ne 2 НЕОН 20,179		
16 S 8 СЕРА 32,064	17 Cl 8 ХЛОР 35,453	18 Ar 2 АРГОН 39,948		
Cr 24 13 ХРОМ 51,996	Mn 25 13 МАРГАНЕЦ 54,9380	Fe 26 14 ЖЕЛЕЗО 55,847	Co 27 15 КОБАЛЬТ 58,9332	Ni 28 16 НИКЕЛЬ 58,71
34 Se 18 СЕЛЕН 78,96	35 Br 18 БРОМ 79,904	36 Kr 18 КРИПТОН 83,80		
Mo 42 13 МОЛИБДЕН 95,94	Tc 43 14 ТЕХНЕЦИЙ [99]	Ru 44 15 РУТЕНИЙ 101,07	Rh 45 16 РОДИЙ 102,905	Pd 46 18 ПАЛЛАДИЙ 106,4
52 Te 18 ТЕЛЛУР 127,60	53 I 18 ИОД 126,9044	54 Xe 18 КСЕНОН 131,30		
W 74 12 ВОЛЬФРАМ 183,85	Re 75 13 РЕНИЙ 186,2	Os 76 14 ОСМИЙ 190,2	Ir 77 15 ИРИДИЙ 192,2	Pt 78 17 ПЛАТИНА 195,09
84 Po 18 ПОЛОНИЙ [210]	85 At 18 АСТАТ [210]	86 Rn 18 РАДОН [222]		

Обозначение элемента

Атомный
вес

Li 3
ЛИТИЙ
6,939

Атомный
номер

Электронная
конфигурация
атома

Н О И Д Ы

Тб 65 27 ТЕРБИЙ 158,924	Dy 66 28 ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho 67 29 ГОЛЬМИЙ 164,930	Er 68 30 ЭРБИЙ 167,26	Tm 69 31 ТУЛИЙ 168,934	Yb 70 32 ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu 71 32 ЛЮТЕЦИЙ 174,97	P O N M L K
--------------------------------------	--	---------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	----------------------------

О И Д Ы

Вк 97 27 БЕРКЛИЙ [247]	Cf 98 28 КАЛИФОРНИЙ [252]	Es 99 29 ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	Fm 100 30 ФЕРМИЙ [257]	Md 101 31 МЕНДЕЛЕВИЙ [257]	(No) 102 32 (НОБЕЛИЙ) [255]	Lr 103 32 ЛОУРЕНСИЙ [256]	Q P O N M L K
-------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--	--	---------------------------------

А. Т. Пилипенко,
В. Я. Починок,
И. П. Середа,
Ф. Д. Шевченко

СПРАВОЧНИК ПО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ХИМИИ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ АКАДЕМИКА АН УССР
А. Т. ПИЛИПЕНКО

Издание второе,
переработанное и дополненное

КИЕВ
«НАУКОВА ДУМКА»
1978

УДК 546

Справочник по элементарной химии. Под общ. ред. А. Т. Пилипенко. Изд. 2-е, перераб. и доп. К., «Наук. думка», 1978. 544 с.

В справочнике изложены основы общей, неорганической и органической химии в объеме, несколько большем предусмотренного программой средней школы. В каждой части приведены примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения. В справочнике даны также задачи, предлагавшиеся в разное время на конкурсных экзаменах в Киевском ордена Ленина государственном университете им. Т. Г. Шевченко.

Рассчитан на желающих пополнить знания по химии учителей и учеников старших классов, а также на поступающих в вузы.

Ил. 58. Табл. 10.

Рецензент *А. А. Шаров*

Редакция справочной литературы

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий справочник является переработанным и дополненным изданием «Справочника для поступающих в вузы», вышедшего в 1971 г. Написан справочник для тех, кто уже изучал химию, и поэтому некоторые элементарные вопросы в нем опущены. По этой же причине авторы не придерживались строгой последовательности изложения, предусмотренной школьной программой.

Сведения о строении атома, комплексных соединениях, окислительно-восстановительных процессах, гидролизе и некоторые разделы органической химии даны в справочнике в несколько большем объеме, чем это предусмотрено школьной программой и программой вступительных экзаменов в вузы. Мы надеемся, что это будет способствовать углублению понимания и лучшему усвоению программного материала средней школы.

Материал справочника расположен в следующем порядке: теоретические вопросы общей химии (ч. I, гл. I—VI); описание элементов и их соединений по группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева (ч. II, гл. VII—XIV); краткий обзор свойств металлов (гл. XV); органическая химия (ч. III, гл. XVI—XX).

В конце некоторых глав ч. I, а также в конце частей II и III даны примеры решения типовых задач, контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения.

Главы I—V написаны Ф. Д. Шевченко, глава VI — А. Т. Пилипенко, главы VII—XV — И. П. Середой, главы XVI—XX — В. Я. Починком.

Во втором издании введена новая номенклатура, существенно переработана первая часть. Так, главы II—VI дополнены новым материалом о строении атома, природе химической связи и строении молекул, кинетике химических реакций, теории электролитической диссоциации, об электрохимических и окислительно-восстановительных процессах. Обновлены также многие приведенные в справочнике задачи и вопросы для самостоятельной работы.

Читатели первого издания справочника прислали ряд вопросов и замечаний, относящихся, главным образом, к опечаткам и некоторым неточностям. Особенно много труда затратил на внимательный просмотр справочника учитель Ленинградской средней школы № 38 [П. К. Григориади]. Эти замечания учтены при подготовке настоящего издания.

Замечания и пожелания читателей настоящего издания также будут приняты с благодарностью.

Авторы

Химия — наука, изучающая состав, строение, свойства веществ, а также процессы превращения одних веществ в другие.

Использование для нужд человека природных ресурсов: руд, каменного угля, нефти, природного газа, известняков, глин, песка — тесно связано с их химической переработкой. Из природного сырья человек производит разнообразные вещества, используемые во всех отраслях техники, в сельском хозяйстве и в быту. Разрабатываются новые методы использования отходов производства и получения различных материалов.

Химизация народного хозяйства является одним из решающих условий технического прогресса. Использование новейших достижений химии позволяет значительно повысить выплавку металлов из руд, создавать сплавы высокой прочности и термостойкости, что необходимо для современного машино- и приборостроения. Развитие новых отраслей техники, в том числе атомной энергетики и космической техники, тесно связано с применением новых материалов, высококалорийного топлива и т. д. Растет потребность в различных пластических массах и синтетических материалах, которые во все больших количествах должна производить наша химическая промышленность. Внедрение в химическую технологию принципиально новых методов переработки сырья позволило значительно расширить производство многих ценных продуктов из нефти и природных газов, каменного угля, извести, воды, воздуха.

Велика роль химии в борьбе за повышение продуктивности сельского хозяйства. Применение минеральных удобрений дает возможность в несколько раз повысить урожайность сельскохозяйственных культур. Широкая химизация сельского хозяйства позволяет повысить производство продуктов питания в нашей стране. Все большее значение приобретают химические средства борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур. Наряду с минеральными ядохимикатами применяются синтетические органические вещества.

Коммунистическая партия Советского Союза придает большое значение развитию химической промышленности, внедрению в производство новых технологических процессов, выпуску химической продукции во все возрастающих масштабах, усматривая в этом одно из важнейших условий создания материально-технической базы коммунизма. Химизация народного хозяйства является мощным рычагом повышения эффективности общественного производства.

Именно поэтому в качестве одной из основных задач партия выдвигает всемерное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможность роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления. Металл, дерево и другие материалы будут все шире заменяться экономичными, практичными и легкими синтетическими материалами. Резко возрастет производство минеральных удобрений и химических средств защиты растений. Выполнение этих задач — залог увеличения общественного богатства, создания изобилия продуктов питания и товаров широкого потребления.

Основоположителем современной химии является М. В. Ломоносов. Его атомно-молекулярное учение и сформулированный им закон сохранения массы веществ послужили основой, на которой развилась химия. Большое значение имело введение Ломоносовым количественных методов исследования химических реакций.

Значительный вклад в развитие химии внесли выдающиеся русские ученые Д. И. Менделеев, А. Н. Бутлеров, Н. Н. Бекетов, Г. И. Гесс, Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, Н. Д. Зелинский, С. В. Лебедев и др. Успешно работают над разрешением ее важнейших проблем советские ученые. Они заняты выяснением причин химических превращений, установлением закономерностей протекания химических реакций, внедрением достижений современной химии во все отрасли народного хозяйства.

Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1. Атомно-молекулярное учение

Представление о том, что все вещества состоят из отдельных частиц, возникло задолго до нашей эры. Древнегреческие философы считали, что вещества построены из мельчайших неделимых частиц — атомов, находящихся в непрерывном движении. В промежутках между атомами находится пустое пространство. Древние мыслители полагали, что все вещества отличаются друг от друга формой, числом и расположением образующих их атомов, а все происходящие в природе изменения объясняли соединением или разъединением атомов.

Атомистические представления древних философов были развиты М. В. Ломоносовым в стройное атомно-молекулярное учение, сущность которого сводится к следующему. Все вещества состоят из находящихся в непрерывном движении мельчайших частиц — *корпускул* (так Ломоносов называл молекулы). Корпускулы, в свою очередь, состоят из *элементов* (атомов). Атомы подобно молекулам находятся в состоянии непрерывного движения и характеризуются определенными химическими свойствами, весом и размерами. Ломоносов считал, что при образовании корпускул атомы соединяются в определенных соотношениях. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, а молекулы сложных веществ — из различных атомов. Свойства молекул зависят не только от вида

и числа входящих в их состав атомов, но и от порядка расположения этих атомов в молекуле вещества.

Четко различая понятия *атом* и *молекула*, выдающийся ученый намного опередил зарубежных химиков. Задолго до английского ученого Дальтона Ломоносов применил атомистические представления для объяснения ряда химических и физических явлений. Он полагал, что от вида и числа атомов, а также от порядка соединения их между собой зависят свойства образующихся веществ. При химических реакциях превращения одних веществ в другие происходят вследствие превращения одних молекул в другие.

По современным представлениям вещества состоят из молекул, находящихся в непрерывном движении. Мерой интенсивности молекулярного движения является температура. Молекулы твердых веществ совершают преимущественно колебания относительно положения равновесия. В жидкостях и газах они находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, сталкиваясь между собой и ударяясь о стенки сосуда.

Отдельные молекулы вещества в одинаковых условиях движутся с различными скоростями, поэтому приходится пользоваться понятием о средней скорости движения молекул. Скорость движения молекул зависит от свойств вещества и его агрегатного состояния. Различие в скоростях движения молекул различных газов обусловлено различием их масс: чем меньше масса молекулы, тем больше скорость ее движения. Так, молекулы водорода имеют наименьшую массу, поэтому обладают самой высокой скоростью, которая уже при 0°C достигает 700 м/с .

С непрерывным движением молекул связан целый ряд физических явлений, подтверждающих их реальное существование. Одно из таких явлений — диффузия — проникновение молекул одного вещества в другое вещество. Диффузия наблюдается в газах, жидкостях и твердых телах. Например, она объясняет постепенное распространение сернистого газа (который вдвое тяжелее воздуха) по всему помещению, где горела сера; кристаллик перманганата калия, опущенный на дно цилиндра с водой, растворяется и постепенно окрашивает весь раствор в малиновый цвет. Диффузия металлов была доказана таким опытом: две отшлифованные пластинки — свинцовая и золотая — были положены одна на другую и оставлены под грузом. Через несколько лет во всех частях свинцовой пластинки были найдены частицы золота (и наоборот).

При нагревании твердого вещества амплитуда колебаний его молекул все время увеличивается. По достижении определенной температуры взаимное притяжение частиц уже не может обеспечить строгого порядка в их расположении и вещество плавится.

В жидкостях с повышением температуры все большее число молекул приобретает скорость, позволяющую им преодолеть молекулярные силы сцепления, оторваться от поверхности жидкости и вылететь в пространство над ней. При температуре кипения парообразование начинается происходить не только на поверхности, но и в массе жидкости — она закипает.

До сих пор шла речь лишь о движении молекул. Однако не следует забывать, что входящие в состав молекул атомы тоже находятся в непрерывном движении, правда, характер этого движения более или менее ограничен. Большинство физических явлений (переход вещества из твердого состояния в жидкое, парообразова-

ние, увеличение объема при нагревании и т. п.) не сопровождается изменением химического состава молекул. Так, молекулы воды состоят из двух атомов водорода и одного атома кислорода независимо от того, в каком состоянии находится вода — твердом, жидком или газообразном.

В результате химических реакций атомы переходят из одних молекул в другие. Образуются молекулы новых химических веществ.

До конца XIX в. реальность существования атомов и молекул не могла быть подтверждена из-за невозможности непосредственно их измерить и взвесить. Считалось, что атомно-молекулярное учение не отражает объективной реальности, а введено в науку для облегчения понимания химических процессов. Этим сомнениям был положен конец классическими опытами французского физика Перрена.

Перрен изготовил из смолистого вещества очень маленькие шарики, которые в его опытах играли роль моделей молекул газа. Шарики были приблизительно одинакового объема, и вес их можно было вычислить. Взболтав эти шарики в воде, Перрен наблюдал в микроскоп их распределение в сосуде. Вычислив количество шариков в единице объема на различных уровнях, ученый установил, что оно точно соответствует закону уменьшения концентрации газов с высотой. А этот закон был выведен из кинетической теории газов, в основе которой лежало атомно-молекулярное учение.

Перрен определил далее кинетическую энергию этих частиц и обнаружил, что она полностью совпадает с кинетической энергией молекул газов, вычисленной при той же температуре на основании кинетической теории газов.

В настоящее время возможно не только вычислить размеры отдельных молекул и их абсолютный вес, но и определить расстояние между ними, а в некоторых случаях — даже сфотографировать их.

§ 2. Закон сохранения массы веществ

Взвешивая герметически закрытые сосуды с металлическими порошками до и после прокаливания, М. В. Ломоносов установил, что их вес не меняется, хотя с металлами в сосудах происходят химические превращения. Так, применяя количественные методы изучения химических реакций, Ломоносов в 1748 г. открыл один из важнейших законов природы, получивший название закона сохранения массы. Он выразил этот закон следующими словами: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько же присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте».

В настоящее время закон сохранения массы веществ формулируется так: *масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.*

Этот закон иногда называют также законом сохранения веса веществ, так как в одной и той же географической точке вес пропорционален массе.

С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы веществ объясняется тем, что при химических реакциях

общее количество атомов не изменяется, а происходит лишь их перегруппировка. Закон сохранения массы веществ является основным законом химии. Все расчеты по химическим уравнениям производятся на основе этого закона*. В связи с этим возникновение современной химии как точной науки связывают с открытием М. В. Ломоносовым закона сохранения массы веществ.

§ 3. Закон постоянства состава

Закон сохранения массы веществ послужил основой для изучения количественного состава различных химических соединений. Многочисленные опыты показали, что качественный и количественный состав различных сложных веществ постоянен и не зависит от способа их получения.

Так, 4 г серы, соединяясь с 7 г порошка железа, образуют 11 г сульфида железа. При этом никакие другие вещества не образуются, а сера и железо полностью вступают в реакцию.

Если на 4 г серы взять 9 г порошка железа, то и в этом случае получится 11 г сульфида железа. Избыточные 2 г железа в реакцию не вступят.

Чистая (без примесей) вода независимо от того, получена ли она синтезом из водорода и кислорода, при нейтрализации щелочи кислотой, при любой другой реакции, а также чистая природная вода всегда состоит из водорода и кислорода в весовом соотношении 1 : 8.

Французский ученый Ж. Л. Пруст, обобщив большой экспериментальный материал о составе различных веществ, в 1799 г. сформулировал **закон постоянства состава**. *Каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.*

Этот закон находится в полном соответствии с атомно-молекулярным учением. Действительно, молекула данного вещества состоит из вполне определенного количества атомов, имеющих постоянную массу. Поэтому весовой состав молекул, а следовательно, и весовой состав вещества являются постоянными независимо от способов получения.

§ 4. Закон эквивалентов

Закон постоянства состава позволил установить весовые соотношения, в которых различные химические элементы соединяются между собой. Дальтон ввел в науку понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных **эквивалентами**. *Химическим эквивалентом элемента называют такую массу его, которая соединяется с единицей (точнее, с 1,008) массы водорода или с 8 единицами массы кислорода или замещает эти же количества в их соединениях.* Из опытных данных следует, что 1 весовая часть (вес. ч.) водорода эквивалентна (равноценна) 8 вес. ч. кислорода, или 16 вес. ч. серы, или 9 вес. ч. алюминия, или 35,5 вес. ч. хлора и т. д.

* В микромире этот закон нарушается: сумма масс частиц до реакции не равна сумме масс частиц после реакции. При расчетах ядерных реакций основываются на законе взаимосвязи массы и энергии.

В конце XVIII ст. был открыт очень важный для химии закон эквивалентов. *Вещества вступают в химические реакции в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Для определения эквивалента \mathcal{E} элемента необходимо знать весовой состав его соединения с другим элементом, эквивалент которого известен.

Пример. Определим \mathcal{E}_{Ca} , если известно, что 0,5 г кальция при сгорании дают 0,7 г оксида кальция. Из условия видно, что в 0,7 г оксида кальция содержится 0,5 г кальция. Следовательно, кислорода в этом количестве оксида кальция будет 0,7 г — 0,5 г = 0,2 г. Составляем пропорцию:

$$0,5 : 0,2 = \mathcal{E}_{\text{Ca}} : \mathcal{E}_{\text{O}}.$$

Учитывая, что \mathcal{E}_{O} равен 8, можем записать

$$\mathcal{E}_{\text{Ca}} = \frac{0,5 \cdot 8}{0,2} = 20.$$

Пример. Определим \mathcal{E}_{Al} , зная, что в хлориде алюминия содержится 20,2% алюминия, а \mathcal{E}_{Cl} равен 35,5.

Составляем пропорцию

$$20,2 : (100 - 20,2) = \mathcal{E}_{\text{Al}} : 35,5,$$

откуда

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

Если один элемент образует с другим элементом несколько соединений, то его эквиваленты в этих соединениях будут различными. Например, сера с кислородом образует диоксид серы SO_2 и триоксид серы SO_3 . В первом соединении на 8 вес. ч. кислорода приходится 8 вес. ч. серы. В триоксиде серы на 8 вес. ч. кислорода приходится 5,3 вес. ч. серы. Следовательно, в диоксиде серы $\mathcal{E}_{\text{S}} = 8$, а в триоксиде серы $\mathcal{E}_{\text{S}} = 5,3$.

Закон эквивалентов находится в полном согласии с атомно-молекулярными представлениями о строении вещества. Действительно, один атом одного элемента способен соединяться с определенным числом атомов другого элемента, поэтому весовые соотношения вступающих в реакцию элементов тоже вполне определены.

Важной характеристикой химического элемента является его *валентность*. Валентностью называется свойство атомов данного элемента присоединять или замещать в соединении определенное число атомов другого элемента. За единицу валентности принята валентность атома водорода, которая во всех соединениях равна единице. Валентность элемента выражается только целым числом. Она, подобно химическому эквиваленту, для одних элементов (натрий, калий, кальций, алюминий, кислород) постоянна, для других (углерод, сера, железо) переменна.

Валентность, эквивалент и атомная масса элемента связаны соотношением:

$$\text{валентность} \cdot \text{эквивалент} = \text{атомная масса}$$

$$(B \cdot \mathcal{E} = A).$$

Из этого уравнения следует, что эквивалент элемента можно рассчитать, разделив атомную массу элемента на его валентность:

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

Пример. Эквивалент серы в H_2S и SO_2 соответственно равен

$$\frac{32}{2} = 16 \text{ и } \frac{32}{4} = 8.$$

Понятие об эквиваленте распространяется и на сложные вещества. *Химическим эквивалентом сложного вещества называют такое весовое количество его, которое в данной реакции взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого другого вещества.*

При решении задач на нахождение эквивалентов необходимо иметь в виду следующее.

а. Эквивалент основания равен сумме эквивалентов металла и гидроксильной группы.

б. Эквивалент кислоты равен сумме эквивалентов водорода и кислотного остатка.

в. Эквивалент оксида равен сумме эквивалентов кислорода и элемента, входящего в состав оксида.

г. Эквивалент соли равен сумме эквивалентов металла и кислотного остатка.

Для вычисления химического эквивалента кислоты необходимо разделить ее молекулярную массу на основность кислоты, которая для данной реакции определяется числом атомов водорода, замещающихся металлом.

Пример. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 в зависимости от условий протекания реакций может выступать как одно-, двух- или трехосновная.

В реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ одна молекула кислоты реагирует с одной молекулой гидроксида натрия. В этом случае эквивалент ортофосфорной кислоты будет равен ее молекулярной массе:

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

В реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ одна молекула ортофосфорной кислоты взаимодействует с двумя молекулами гидроксида натрия и поэтому ее эквивалент определяется по формуле

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

В реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ортофосфорная кислота ведет себя как трехосновная, реагируя с тремя молекулами гидроксида натрия. В этой реакции кислота соответствует трем эквивалентам водорода или, что то же самое, трем эквивалентам

NaOH, поэтому в данной реакции эквивалент кислоты будет равен ее молекулярной массе, деленной на три:

$$\vartheta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,7.$$

Чтобы вычислить химический эквивалент основания, необходимо его молекулярную массу разделить на кислотность основания, определяемую числом вступающих в реакцию гидроксильных групп.

Пример. Химический эквивалент гидроксида натрия равен его молекулярной массе:

$$\vartheta_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40,$$

а эквивалент гидроксида кальция — его молекулярной массе, деленной на два:

$$\vartheta_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{74}{2} = 37.$$

Чтобы вычислить эквивалент соли, необходимо ее молекулярную массу разделить на произведение числа атомов металла в молекуле соли на валентность металла (или разделить на произведение числа кислотных остатков на валентность кислотного остатка).

Пример. Химический эквивалент нитрата натрия равен его молекулярной массе:

$$\vartheta_{\text{NaNO}_3} = \frac{85}{1 \cdot 1} = 85,$$

а эквивалент сульфата хрома равен его молекулярной массе, деленной на шесть:

$$\vartheta_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{392,2}{2 \cdot 3} = 65,4.$$

Из приведенных примеров следует, что эквивалент сложного вещества в общем случае не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение.

§ 5. Закон кратных отношений

Известны случаи, когда два элемента, соединяясь между собой в разных весовых соотношениях, образуют несколько различных химических соединений. Так, углерод и кислород образуют два соединения следующего весового состава: оксид углерода (угарный газ) CO — 3 вес. ч. углерода и 4 вес. ч. кислорода; диоксид углерода CO₂ — 3 вес. ч. углерода и 8 вес. ч. кислорода.

Количества весовых частей кислорода, приходящиеся в этих соединениях на одно и то же весовое количество углерода (3 вес. ч.), относятся, как 4 : 8, или 1 : 2.

Принимая во внимание данные о количественном составе различных соединений, образованных двумя элементами, и исходя из атомистических представлений, английский химик Дальтон в 1803 г. сформулировал **закон кратных отношений**. *Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одно и то же весовое количество одного элемента приходятся такие весовые количества другого элемента, которые относятся между собой как небольшие целые числа.*

То, что элементы вступают в соединения определенными порциями, явилось еще одним подтверждением плодотворности применения атомистического учения для объяснения природы химических процессов.

Однако атомистические представления сами по себе не могли объяснить некоторых фактов, например количественных соотношений, которые соблюдаются во время химических реакций между газами.

Французский ученый Ж. Гей-Люссак, изучая химические реакции между газообразными веществами, обратил внимание на соотношения объемов реагирующих газов и газообразных продуктов реакции. Им было установлено, что 1 л хлора целиком вступает в реакцию с 1 л водорода с образованием 2 л хлороводорода; или 1 л кислорода взаимодействует без остатка с 2 л водорода и при этом получается 2 л водяного пара. Эти опытные данные Гей-Люссак обобщил в **законе объемных отношений**. *Объемы реагирующих газообразных веществ относятся между собой и к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.*

Для объяснения этого закона было сделано предположение, что в равных объемах простых газов, таких, как кислород, водород, хлор, при одних и тех же условиях содержится одинаковое число атомов. Однако многие экспериментальные данные противоречили этому предположению. Стало ясно, что закон объемных отношений Гей-Люссака нельзя объяснить только на основе атомистических представлений.

§ 6. Закон Авогадро

Итальянский физик А. Авогадро сделал очень важное дополнение к атомистической теории. Он ввел понятие о молекуле как о мельчайшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Авогадро использовал понятие о молекуле для объяснения простых объемных отношений между реагирующими газами. В 1811 г. он выдвинул следующую гипотезу: *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное число молекул.*

Авогадро принимал, что молекулы простых газов состоят из двух атомов: O_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 . При этом допущении реакцию между водородом и хлором, приводящую к образованию хлороводорода, можно представить уравнением $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, из которого видно, что из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлороводорода. Следовательно, и объем, занимаемый хлороводородом, должен быть вдвое больше объема вступившего в реакцию водорода или хлора. Суммарный же объем исходных газов в соответствии с приведенным уравнением должен быть равен объему образовавшегося хлороводорода.

Гипотеза Авогадро была подтверждена большим числом экспериментальных данных и вошла в науку под названием закона Авогадро.

§ 7. Основные химические понятия

В середине XIX ст. атомно-молекулярное учение завоевало полное признание. На международном съезде химиков в Карлсруэ в 1860 г. были приняты четкие определения понятий атома и молекулы.

Молекула — наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая химическими свойствами данного вещества. Имеет смысл говорить именно о химических свойствах вещества, так как большинство физических свойств (температура кипения, температура плавления и т. п.) обусловлено совокупностью большого числа молекул.

Атом — наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ.

С точки зрения атомистической теории химический элемент есть вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств. В результате сочетания однотипных атомов образуется *простое вещество*, которое, следовательно, является формой существования элемента в свободном состоянии. Сочетание разных атомов дает *сложное вещество*, т. е. химическое соединение.

Многие химические элементы образуют не одно, а несколько простых веществ. Такое явление называется *аллотропией*, а каждое из этих простых веществ называется *аллотропным видоизменением* (модификацией) данного элемента.

Существование аллотропных видоизменений связано с неодинаковой кристаллической структурой простых веществ или с различием числа атомов, входящих в состав молекул отдельных аллотропных форм.

Аллотропия наблюдается у углерода, кислорода, серы, фосфора и ряда других элементов. Так, *графит* и *алмаз* являются аллотропными видоизменениями химического элемента углерода. При сгорании каждого из этих веществ образуется диоксид углерода. Это является подтверждением того, что графит и алмаз состоят из одинаковых атомов, атомов элемента углерода*. Для серы известны три аллотропные модификации: ромбическая, моноклинная и пластическая (некристаллическая форма) сера. Эти модификации состоят из атомов одного и того же химического элемента — серы. Доказательством является то, что при сгорании в кислороде они образуют одно и то же вещество — диоксид серы.

Аллотропные видоизменения химического элемента отличаются физическими свойствами и химической активностью. Так, белый фосфор светится в темноте, очень ядовит, самовоспламеняется на воздухе, легко вступает в химические реакции с другими элементами. Красный фосфор, напротив, не светится, неядовит, не самовоспламеняется на воздухе, в химические реакции вступает при более высоких температурах, чем белый фосфор.

Явление аллотропии широко распространено в природе. В настоящее время известно более 400 простых веществ.

* В последнее время открыта третья форма углерода — *карбин*.

§ 8. Атомная масса. Молекулярная масса

Одной из важнейших характеристик атома является его масса. Абсолютная масса атома — величина чрезвычайно малая. Так, атом водорода имеет массу $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Поэтому для практических целей значительно удобнее пользоваться относительной величиной, которую называют *атомной массой* и которая показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше массы атома другого элемента, принятой за единицу.

В качестве единицы измерения атомных и молекулярных масс принята 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Эта единица измерения массы получила название *углеродной единицы* (у. е.).

Атомной массой элемента называется масса его атома, выраженная в углеродных единицах. Иными словами, атомная масса показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше 1/12 массы атома ^{12}C . Например, атомная масса азота составляет 14, т. е. его атом в $\frac{14}{12}$ раза тяжелее атома углерода.

Поскольку масса молекулы любого вещества складывается из масс образующих ее атомов, то молекулярную массу также выражают в углеродных единицах.

Молекулярной массой вещества называется масса его молекулы, выраженная в углеродных единицах. Например, молекулярная масса диоксида серы равна 64 у. е. Это означает, что молекула диоксида серы в 64 раза тяжелее 1/12 массы атома углерода.

До 1961 г. для измерения атомных масс пользовались кислородной единицей (к. е.), равной 1/16 части массы атома кислорода. Часто кислородной единицей пользуются и в настоящее время*.

При переходе от кислородных единиц к углеродным атомные массы химических элементов изменяются не более чем на две единицы последнего десятичного знака, указанного в периодической системе.

В химических расчетах обычно пользуются округленными атомными массами, поэтому практически можно пользоваться как углеродной, так и кислородной шкалой атомных масс. Если нет указаний на то, что атомные и молекулярные массы приведены в кислородных единицах, предполагается, что они выражены в углеродных единицах.

Зная формулу химического соединения, можно определить его молекулярную массу как сумму атомных масс элементов, входящих в состав молекул данного соединения. Например, молекулярная масса серной кислоты H_2SO_4 , молекула которой состоит из двух атомов водорода (атомная масса 1,008), одного атома серы (атомная масса 32,066) и четырех атомов кислорода (атомная масса 16,000), равна: $1,008 \cdot 2 + 32,066 + 16,000 \cdot 4 = 98,082 \approx 98$ у. е.

* Введение углеродной шкалы атомных масс вместо кислородной связано с различием эталонов физической и химической шкал атомных масс. При масс-спектрографических измерениях атомных масс в качестве единицы измерения применялась 1/16 массы изотопа ^{16}O , а в основе химической шкалы была 1/16 средней массы атома природного кислорода, состоящего из смеси изотопов ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Поэтому величины некоторых констант, рассчитанных по физической и химической шкалам, оказались различными. Кроме того, изотопный состав природного кислорода также непостоянен. В связи с этим и для физических и для химических расчетов атомных масс в качестве единой единицы измерений была принята 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

К такому же результату можно прийти, вычисляя молярный объем других газов. Следовательно, *грамм-молекулы различных газов при нормальных условиях занимают объем 22,4 л.*

Представление о грамм-молекулярном объеме газа позволяет легко рассчитать массу газа в определенном объеме и, наоборот, объем, занимаемый данной массой газа при нормальных условиях.

Например, объем, занимаемый 8 г диоксида серы при нормальных условиях, можно вычислить из пропорции

$$\begin{array}{l} 64 \text{ г } \text{SO}_3 \text{ занимают объем } 22,4 \text{ л} \\ 8 \text{ г } \text{SO}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad x \text{ л} \end{array}$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 8}{64} = 2,8 \text{ л.}$$

Массу диоксида серы, занимающего при нормальных условиях объем 7 л, вычислим, воспользовавшись пропорцией

$$\begin{array}{l} 64 \text{ г } \text{SO}_2 \text{ занимают объем } 22,4 \text{ л} \\ x \text{ г } \text{SO}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad 7 \text{ л} \end{array}$$

$$x = \frac{64 \cdot 7}{22,4} = 20 \text{ г.}$$

Зная объем грамм-молекулы газа при нормальных условиях, можно рассчитать объем грамм-эквивалента данного газа. Так, объем грамм-эквивалента водорода при нормальных условиях можно вычислить из пропорции

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль } \text{водорода (2 г)} \text{ занимает объем } 22,4 \text{ л} \\ 1 \text{ г-эквивалент } \text{» (1 г)} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad x \text{ л} \end{array}$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 1}{2} = 11,2 \text{ л.}$$

Объем грамм-эквивалента кислорода можно вычислить из пропорции:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль } \text{кислорода (32 г)} \text{ занимает объем } 22,4 \text{ л} \\ 1 \text{ г-эквивалент } \text{» (8 г)} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad x \text{ л} \end{array}$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 8}{32} = 5,6 \text{ л.}$$

§ 9. Определение молекулярной массы

Закон Авогадро открывает путь для экспериментального определения молекулярных масс газов и веществ, переходящих в газообразное состояние без разложения. Допустим, что число молекул в заданном объеме сравниваемых газов составляет N . Если массу молекулы первого газа обозначить m_1 , а массу молекулы второго газа — m_2 , то массы заданных объемов первого и второго газов g_1 и g_2 соответственно будут равны

$$g_1 = m_1 \cdot N \text{ и } g_2 = m_2 \cdot N.$$

Отношение массы данного объема одного газа к массе такого же объема другого газа называется *плотностью* первого газа по второму и обозначается буквой D :

$$D = \frac{g_1}{g_2} \text{ или } D = \frac{m_1}{m_2}.$$

Принимая во внимание, что молекулярная масса (M) пропорциональна массе молекулы (m), получим

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

Плотность D газа показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Если известна плотность D первого газа по второму и молекулярная масса M_2 последнего, можно вычислить молекулярную массу M_1 первого газа.

Обычно плотность газа определяют по водороду или по воздуху, вводя соответственно обозначения D_{H_2} или $D_{\text{возд}}$. Если известна плотность газа по водороду, то $M_1 = M_{\text{H}_2} D_{\text{H}_2}$, а так как молекулярная масса водорода округленно равна двум, то $M_1 = 2D_{\text{H}_2}$.

Если известна плотность газа по воздуху, средняя молекулярная масса которого принимается равной 29, то искомая молекулярная масса газа $M_1 = 29D_{\text{возд}}$.

Пример. Вычислим молекулярную массу диоксида углерода, плотность которого по водороду равна 22.

$$M_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 22 = 44.$$

Пример. Вычислим молекулярную массу диоксида серы, если его плотность по воздуху составляет 2,21.

$$M_{\text{SO}_2} = 29 \cdot 2,21 = 64,09.$$

Для определения молекулярной массы газа можно использовать также представление о его грамм-молекулярном объеме. Грамм-молекула любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Следовательно, если известна масса (m) некоторого объема (V) газа при нормальных условиях, его молекулярную массу (M) можно вычислить из пропорции

$$\begin{array}{ccccccc} V \text{ л газа имеют массу } & m & \text{ г} \\ 22,4 \text{ л } & \gg & & \gg & & \gg & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{22,4m}{V} \text{ г,}$$

$$M = x.$$

Пример. Вычислим молекулярную массу пропана, 2,8 л которого при нормальных условиях имеют массу 5,5 г.

$$\begin{array}{ccccccc} 2,8 \text{ л пропана имеют массу } & 5,5 & \text{ г} \\ 22,4 \text{ л } & \gg & & \gg & & \gg & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{22,4 \cdot 5,5}{2,8} = 44 \text{ г.}$$

Грамм-молекула пропана весит 44 г, следовательно, его молекулярная масса M равна 44.

Зная молекулярную массу газа, можно вычислить его плотность по водороду, воздуху или вообще по отношению к любому другому газу, молекулярная масса которого известна.

Пример. Вычислим плотность по водороду метана CH_4 , молекулярная масса которого равна 16.

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{16}{2} = 8.$$

Пример. Найдем плотность по воздуху диоксида серы SO_2 , молекулярная масса которого равна 64.

$$D_{\text{возд}} = \frac{M_{\text{SO}_2}}{29} = \frac{64}{29} = 2,21.$$

Если температура и давление газа отличаются от нормальных, молекулярную массу удобно вычислять с помощью *уравнения Клапейрона — Менделеева*, которое связывает объем газа, его массу, молекулярную массу, давление и температуру:

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

где P — давление, под которым находится газ; V — объем газа; m — масса газа в граммах; M — его грамм-молекулярная масса; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура в градусах.

Численное значение универсальной газовой постоянной R зависит от того, в каких единицах измеряются давление и объем газа.

Если объем измерять в литрах, а давление в атмосферах, то $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{град})$. При измерении объема газа в миллилитрах, а давления в миллиметрах ртутного столба $R = 62\,400 \text{ мл} \cdot \text{мм рт. ст.}/(\text{моль} \cdot \text{град})$.

Пример. Вычислим молекулярную массу ацетона, если 500 мл паров ацетона при 87°C и давлении 720 мм рт. ст. имеют массу 0,93 г.

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,93 \cdot 62400 \cdot 360}{720 \cdot 500} = 58 \text{ г.}$$

Грамм-молекулярная масса ацетона равна 58 г, следовательно, его молекулярная масса M равна 58.

Пример. Найдем молекулярную массу брома, если 100 г его при 87°C , находясь в сосуде емкостью 4,5 л, создают давление 4,1 атм.

$$M = \frac{100 \cdot 0,082 \cdot 360}{4,1 \cdot 4,5} = 160 \text{ г.}$$

Молекулярная масса брома равна 160.

§ 10. Химические формулы

Для обозначения состава молекул простых и сложных веществ пользуются химическими формулами. Все молекулы данного вещества одинаковы, поэтому химическая формула выражает состав не только отдельной молекулы, но всего химического соединения. *Химическая формула вещества показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента входит в состав его молекулы.*

Химическая формула позволяет вычислить молекулярную массу вещества, а также весовое и процентное отношение входящих в его состав элементов.

П р и м е р. Вычислим процентный состав сульфата натрия. Молекулярная масса $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 142$. Следовательно, содержание натрия равно $32,38\% \left(\frac{46}{142} \cdot 100 \right)$; содержание серы — $22,54\% \left(\frac{32}{142} \cdot 100 \right)$; содержание кислорода — $45,08\% \left(\frac{64}{142} \cdot 100 \right)$.

Если известно процентное содержание каждого элемента, входящего в состав данного вещества, можно установить формулу этого вещества.

П р и м е р. Выведем формулу углеводорода, содержащего 80% углерода и 20% водорода. Плотность углеводорода по водороду равна 15.

Предположим, что в молекулу этого углеводорода входит x атомов углерода и y атомов водорода, т. е. углеводород имеет формулу C_xH_y . Масса углерода в этом соединении составит $12x$, а водорода — $1y$. Очевидно, отношение масс углерода и водорода будет равно отношению процентного содержания этих элементов в углеводороде:

$$\begin{aligned} 12x : y &= 80 : 20, \\ x : y &= 1 : 3. \end{aligned}$$

Из найденного видно, что в искомого углеводороде число атомов водорода втрое больше числа атомов углерода. Этому условию отвечает ряд соединений: CH_3 , C_2H_6 , C_3H_8 и т. д.

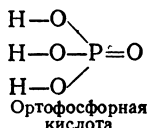
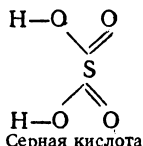
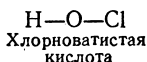
Химическая формула, показывающая соотношение чисел атомов, выраженное минимальными целыми числами, называется *простейшей* формулой. Следовательно, CH_3 является простейшей формулой искомого углеводорода.

Для нахождения *истинной* химической формулы соединения необходимо знать его молекулярную массу. По условию задачи плотность углеводорода по водороду равна 15. Следовательно, его молекулярная масса согласно уравнению $M = 2D_{\text{H}_2}$ равна $2 \cdot 15 = 30$. Разделив молекулярную массу углеводорода на молекулярную массу, соответствующую простейшей формуле, находим число 2. Истинная формула углеводорода — C_2H_6 .

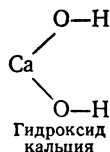
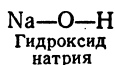
Часто для большей наглядности химические соединения изображают графически, показывая последовательность, в которой атомы соединены друг с другом в молекуле данного вещества. При этом символ каждого элемента снабжается количеством черточек, равным валентности элемента в этом соединении. Изображая те или иные соединения графически, необходимо следить, чтобы все

единицы валентности атомов, входящих в молекулу этого соединения, были взаимно насыщены.

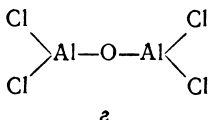
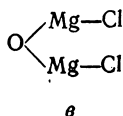
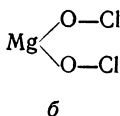
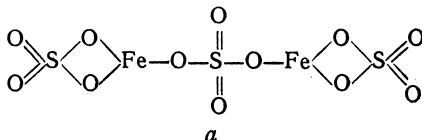
При графическом изображении молекул кислородсодержащих кислот необходимо помнить, что атомы водорода, способные замещаться металлом, всегда соединяются с кислотообразующим элементом через атом кислорода:



В молекулах оснований гидроксильная группа OH^- всегда присоединяется к атому металла посредством атома кислорода:



Ниже приведены графические формулы сульфата трехвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (а), гипохлорита магния $\text{Mg}(\text{OCl})_2$ (б), оксихлорида магния Mg_2OCl_2 (в) и оксихлорида алюминия Al_2OCl_4 (г):



Следует, однако, иметь в виду, что графическое изображение формул не всегда отражает действительное расположение и связи атомов в молекуле вещества. Поэтому нельзя отождествлять графическое изображение со *структурными формулами*. Совпадение графического изображения со структурными формулами наблюдается у веществ с молекулярным типом кристаллической решетки. У этих соединений молекулы, находящиеся в узлах кристалли-

ческой решетки, сравнительно слабо связаны между собой. Молекулярные кристаллические решетки имеют многие кислоты, оксиды неметаллов и большинство органических соединений.

При написании формул соединений с ионным типом кристаллической решетки — солей, оснований, оксидов металлов — ограничиваются графическим изображением, так как у этих соединений весь кристалл представляет собой гигантскую молекулу. Находящиеся в узлах кристаллической решетки ионы симметрично окружены противоположно заряженными ионами.

Структурные формулы, изображая порядок соединения атомов в молекуле, не отображают, однако, их действительного пространственного расположения. С помощью пространственных моде-

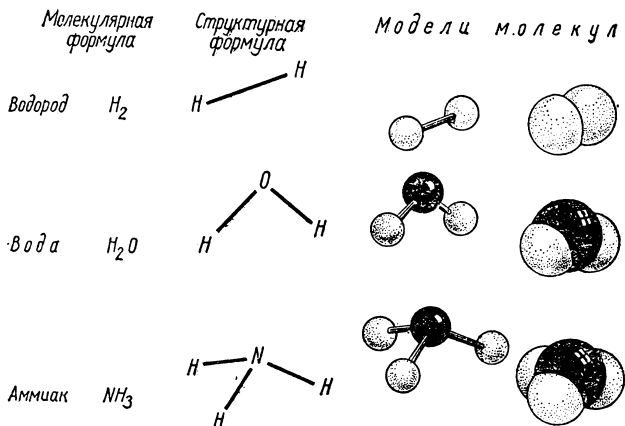


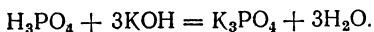
Рис. 1. Способы изображения молекул.

лей можно наглядно представить связи между атомами и их взаимное расположение. *Шаро-стержневые модели* молекул делают наглядным относительное положение атомов в пространстве, но они не соответствуют действительному соотношению атомных радиусов и длин химических связей. *Масштабные пространственные модели* молекул, сделанные из усеченных шаров (Стюарт, Бриглеб и др.), широко используются для установления возможной степени сближения групп в молекуле. На рис. 1 приведено несколько способов изображения молекул водорода, воды и аммиака.

§ 11. Химические уравнения

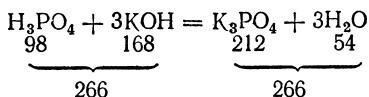
Выражение реакции при помощи химических формул называется *химическим уравнением*. Химическое уравнение показывает, какие вещества вступают в химическую реакцию и какие вещества образуются в результате этой реакции. Уравнение составляется на основе закона сохранения массы и показывает количественные соотношения веществ, участвующих в химической реакции.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие гидроксида калия с фосфорной кислотой:



Из уравнения видно, что 1 моль фосфорной кислоты (98 г) реагирует с 3 молями гидроксида калия ($3 \cdot 56$ г). В результате реакции образуется 1 моль фосфата калия (212 г) и 3 моля воды ($3 \cdot 18$ г).

Подписав под формулами веществ, принимающих участие в реакции, их количества



видим, что масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. Уравнение химической реакции позволяет производить различные расчеты, связанные с данной реакцией.

Пример. Определим количество граммов фосфата калия, которое получится при нейтрализации фосфорной кислотой 42 г гидроксида калия.

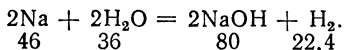
В соответствии с приведенным выше химическим уравнением составляем пропорцию

$$\begin{array}{l} 168 \text{ г KOH образуют } 212 \text{ г K}_3\text{PO}_4 \\ 42 \text{ г KOH} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad x \text{ г K}_3\text{PO}_4 \\ x = \frac{42 \cdot 212}{168} = 53 \text{ г.} \end{array}$$

В уравнении реакции коэффициенты перед газообразными веществами показывают не только соотношение масс реагирующих газов, но и объемные соотношения между ними. Это позволяет рассчитывать объемы участвующих в реакции газов непосредственно по уравнению, минуя вычисление массы газа.

Пример. При взаимодействии металлического натрия с водой выделилось 280 мл водорода (условия нормальные). Сколько граммов натрия вступило в реакцию?

Запишем уравнение реакции взаимодействия натрия с водой:



Из уравнения следует, что 2 г-атома натрия ($2 \cdot 23$) вытесняют из воды 1 моль водорода (22,4 л при нормальных условиях). Количество вступившего в реакцию натрия можно найти из пропорции:

$$\begin{array}{l} 46 \text{ г Na вытеснили } 22,4 \text{ л H}_2 \\ x \text{ г Na} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad 0,28 \text{ л H}_2 \\ x = \frac{46 \cdot 0,28}{22,4} = 0,575 \text{ г.} \end{array}$$

Примеры решения типовых задач *

Задача. Соединение некоторого элемента X с кислородом содержит 65,22% этого элемента. Найти его эквивалент \mathcal{E}_X .

Решение. Если кислородное соединение элемента содержит 65,22% элемента, то на долю кислорода в этом соединении приходится

$$100 - 65,22 = 34,78\%.$$

В соответствии с законом эквивалентов вещества вступают в химические реакции в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Поэтому отношение весовых количеств кислорода и элемента в данном соединении должно быть равно отношению их эквивалентов.

Зная, что эквивалент кислорода равен 8, можем записать пропорцию

$$65,22 : 34,78 = \mathcal{E}_X : 8,$$

откуда

$$\mathcal{E}_X = \frac{65,22 \cdot 8}{34,78} = 15.$$

Задача. Вычислить эквивалент металла, 1 г которого вытесняет из кислоты 560 мл водорода, измеренного при нормальных условиях.

Решение. Эквивалент металла можно установить по количеству вытесненного металлом водорода, имея в виду, что объем водорода, вытесняемого одним грамм-эквивалентом металла, составляет при нормальных условиях 11200 мл.

Из пропорции

$$\begin{array}{ccccccc} 1 \text{ г металла} & \text{вытесняет} & 560 \text{ мл водорода} \\ x \text{ г} & \text{»} & \text{»} & 11200 \text{ мл} & \text{»} \end{array}$$

находим

$$x = \frac{1 \cdot 11200}{560} = 20 \text{ г.}$$

Следовательно, эквивалент металла равен 20.

Задача. Определить эквивалент металла, 7,1 г оксида которого дают 15,1 г сульфата этого металла.

Решение. Так как эквивалент сложного вещества равен сумме эквивалентов образующих его атомов, то эквивалент оксида металла равен сумме эквивалентов металла \mathcal{E}_M и кислорода \mathcal{E}_O : $\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_M + \mathcal{E}_O$ или $\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_M + 8$, так как эквивалент кислорода равен 8.

Эквивалент сульфата металла ($\mathcal{E}_{\text{сульфата}}$) равен сумме эквивалентов металла \mathcal{E}_M и кислотного остатка $\mathcal{E}_{\text{SO}_4}$:

$$\mathcal{E}_{\text{сульфата}} = \mathcal{E}_M + \mathcal{E}_{\text{SO}_4}.$$

* При решении приведенных в справочнике задач принимались округленные значения атомных масс элементов.

Если в задаче давление или температура не указываются, то давление следует принимать равным 1 атм, а температуру — равной 0° С.

Эквивалент кислотного остатка SO_4 равен его массе, деленной на два, т. е. 48. Поэтому

$$\mathcal{E}_{\text{сульфата}} = \mathcal{E}_M + 48.$$

На основании закона эквивалентов составляем пропорцию

$$7,1 : 15,1 = (\mathcal{E}_M + 8) : (\mathcal{E}_M + 48),$$

откуда

$$\mathcal{E}_M = 27,5.$$

З а д а ч а. Вычислить молекулярную массу газа, 800 мл которого при 17°C и 780 мм рт. ст. имеют массу 2 г.

Р е ш е н и е. Из уравнения Клапейрона — Менделеева получаем

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

Так как объем газа дан в миллилитрах, масса — в граммах, а давление — в миллиметрах ртутного столба, используем значение универсальной газовой постоянной R , равное 62400 мл·мм рт. ст./ (моль · град). Подставив в уравнение Клапейрона — Менделеева заданные величины, получим

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{2 \cdot 62400 \cdot (273 + 17)}{780 \cdot 800} = 58 \text{ г.}$$

Следовательно, молекулярная масса газа равна 58.

З а д а ч а. Определить объем 320 г диоксида серы при давлении 4,1 атм и температуре 27°C .

Р е ш е н и е. Из уравнения Клапейрона — Менделеева находим

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

Поскольку давление газа выражено в атмосферах, используем значение R , равное 0,082 л · атм/ (моль · град).

Подставив заданные величины в выражение для объема, получим

$$V = \frac{320 \cdot 0,082 \cdot (273 + 27)}{64 \cdot 4,1} = 30 \text{ л.}$$

З а д а ч а. Определить массу пентана (C_5H_{12}), содержащегося в баллоне емкостью 50 л под давлением 16,4 атм при температуре 87°C .

Р е ш е н и е. Из уравнения Клапейрона — Менделеева

$$\begin{aligned} m &= \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(12 \cdot 5 + 1 \cdot 12) \cdot 16,4 \cdot 50}{0,082 \cdot (273 + 87)} = \\ &= \frac{72 \cdot 16,4 \cdot 50}{0,082 \cdot 360} = 2000 \text{ г.} \end{aligned}$$

Масса пентана равна 2 кг.

Задача. Определить давление 5 кг азота в баллоне емкостью 40 л при температуре 7° С.

Решение. Давление газа можно рассчитать по уравнению Клапейрона — Менделеева, учитывая, что молекулярная масса азота равна 28:

$$P = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot M} = \frac{5000 \cdot 0,082 \cdot (273 + 7)}{40 \cdot (2 \cdot 14)} = 102,5 \text{ атм.}$$

Задача. Определить температуру монооксида углерода, при которой масса 1 л его при нормальном давлении составляет 1 г.

Решение. Искомую температуру в абсолютной шкале определяем из уравнения Клапейрона — Менделеева

$$T = \frac{M \cdot P \cdot V}{m \cdot R} = \frac{(12 + 16) \cdot 1 \cdot 1}{1 \cdot 0,082} = 341,5^\circ.$$

По шкале Цельсия эта температура будет составлять

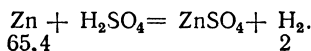
$$341,5 - 273 = 68,5^\circ.$$

Задача. При растворении в серной кислоте 10 г сплава цинка с магнием выделилось 5,2 л водорода, измеренного при 26° С и давлении 920 мм рт. ст. Определить процентный состав сплава.

Решение. Первый вариант. Пользуясь уравнением Клапейрона — Менделеева, определим массу выделившегося водорода:

$$m = \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot 920 \cdot (5,2 \cdot 1000)}{62400 \cdot (273 + 26)} = 0,51 \text{ г.}$$

Взаимодействие цинка с серной кислотой происходит по уравнению:



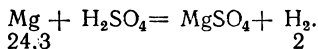
Обозначим количество граммов цинка в сплаве через x , тогда количество граммов магния в сплаве будет равно $10 - x$.

Из уравнения видно, что 65,4 г цинка вытесняют 2 г водорода. Количество водорода, образующегося за счет взаимодействия x г цинка с кислотой, находим из пропорции

$$\begin{array}{ccccccc} 65,4 \text{ г} & \text{Zn} & & & 2 \text{ г} & \text{водорода} \\ x \text{ г} & \text{Zn} & & \gg & a \text{ г} & \end{array}$$

$$a = \frac{2 \cdot x}{65,4} \text{ г.}$$

Магний взаимодействует с кислотой также с выделением водорода:



Количество водорода, выделенное из кислоты $(10 - x)$ г магния, находим из пропорции

$$\begin{array}{rcccl} 24,3 \text{ г Mg} & \text{вытеснят} & 2 \text{ г водорода} & & \\ (10 - x) \text{ г Mg} & & \text{»} & b \text{ г} & \text{»} \end{array}$$

$$b = \frac{2 \cdot (10 - x)}{24,3} \text{ г.}$$

Общее количество полученного в результате реакции водорода

$$a + b = 0,51 \text{ г,}$$

или

$$\frac{2 \cdot x}{65,4} + \frac{2 \cdot (10 - x)}{24,3} = 0,51 \text{ г,}$$

откуда $x = 6 \text{ г}$, $10 - x = 4 \text{ г}$.

Следовательно, сплав содержит 60% Zn и 40% Mg.

Второй вариант.

Пользуясь уравнением, объединяющим газовые законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0},$$

определим объем, который занимал бы выделившийся в результате реакций водород при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{920 \cdot 5,2 \cdot 273}{760 \cdot 299} = 5,75 \text{ л.}$$

Из уравнений реакций взаимодействия цинка и магния с кислотой составим пропорции

$$\begin{array}{rcccl} 65,4 \text{ г Zn} & \text{вытесняют} & 22,4 \text{ л водорода} & & \\ x \text{ г Zn} & & \text{»} & a \text{ л} & \text{»} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcccl} 24,3 \text{ г Mg} & \text{вытесняют} & 22,4 \text{ л водорода} & & \\ (10 - x) \text{ г Mg} & & \text{»} & b \text{ л} & \text{»} \end{array}$$

Откуда

$$a = \frac{22,4 \cdot x}{65,4}; \quad b = \frac{22,4 \cdot (10 - x)}{24,3}$$

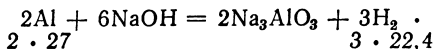
и, поскольку $a + b = 5,75 \text{ л}$,

$$\frac{22,4 \cdot x}{65,4} + \frac{22,4 \cdot (10 - x)}{24,3} = 5,75 \text{ л.}$$

Решая это уравнение, находим: $x = 6 \text{ г}$; $10 - x = 4 \text{ г}$.

Задача. При обработке гидроксидом натрия некоторого количества сплава алюминия с кальцием выделилось 11,2 л водорода. При взаимодействии такого же количества сплава с соляной кислотой выделилось 14 л водорода. Определить состав сплава.

Р е ш е н и е. При обработке сплава гидроксидом натрия в реакцию вступает лишь алюминий, оксид которого имеет амфотерные свойства:

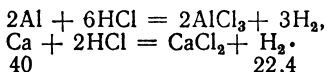


На основании этого уравнения составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 54 \text{ г Al} & \text{вытесняют} & 67,2 \text{ л водорода} \\ x \text{ г Al} & \text{»} & 11,2 \text{ л} \end{array}$$

$$x = \frac{54 \cdot 11,2}{67,2} = 9 \text{ г.}$$

При взаимодействии сплава с соляной кислотой в реакцию вступает как алюминий, так и кальций:



Алюминий при этом вытеснил 11,2 л водорода, следовательно, кальцием вытеснено

$$14 - 11,2 = 2,8 \text{ л}$$

водорода.

Из пропорции

$$\begin{array}{rcl} 40 \text{ г Ca} & \text{вытесняют} & 22,4 \text{ л водорода} \\ y \text{ г Ca} & \text{»} & 2,8 \text{ л} \end{array}$$

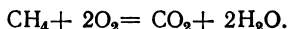
находим

$$y = \frac{40 \cdot 2,8}{22,4} = 5 \text{ г.}$$

Сплав содержал 9 г алюминия и 5 г кальция.

З а д а ч а. К 50 мл смеси метана и азота прибавили 100 мл кислорода. После сгорания метана за счет прибавленного кислорода объем смеси составил 78 мл. Определить объемный состав исходной газовой смеси.

Р е ш е н и е. Горение метана происходит по уравнению:



Объем газовой смеси в результате реакции уменьшился на

$$150 - 78 = 72 \text{ мл.}$$

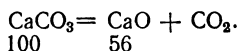
Из уравнения реакции видно, что объем образующегося диоксида углерода равен объему вступившего в реакцию метана. Следовательно, уменьшение объема газовой смеси произошло за счет 72 мл вступившего в реакцию кислорода. Из уравнения видно также, что объем метана вдвое меньше объема реагирующего кислорода. А это значит, что с 72 мл кислорода прореагировало 36 мл метана, содержащегося в исходной смеси. Объем азота в смеси составлял

$$50 - 36 = 14 \text{ мл.}$$

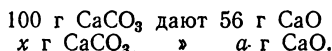
З а д а ч а. После прокаливания смеси карбонатов кальция и стронция весом 1,738 г получили смесь оксидов весом 1,078 г. Определить количество карбоната кальция в исходной смеси.

Р е ш е н и е. Количество граммов карбоната кальция в исходной смеси обозначим через x . Тогда количество граммов карбоната стронция в смеси будет равно $(1,738 - x)$ г.

Карбонат кальция при нагревании разлагается по уравнению:



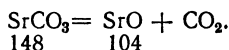
Из уравнения видно, что



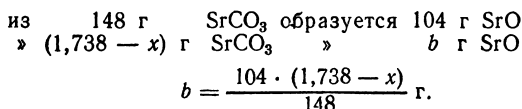
Отсюда

$$a = \frac{56 \cdot x}{100} \text{ г.}$$

Карбонат стронция при нагревании разлагается с образованием оксида стронция:



Количество образующегося оксида стронция (b) находим из пропорции:



По условию задачи

$$a + b = 1,078 \text{ г.}$$

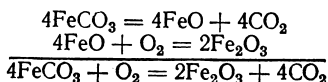
Значит,

$$\frac{56 \cdot x}{100} + \frac{104 \cdot (1,738 - x)}{148} = 1,078 \text{ г,}$$

откуда $x = 1$ г. Следовательно, в исходной смеси содержался 1 г карбоната кальция.

З а д а ч а. В наполненном кислородом и запаянном сосуде объемом 2 л прокалили 2,9 г карбоната железа (II). Рассчитать давление в сосуде после прокаливании и охлаждения продуктов реакции до исходной температуры, если начальное давление составляло 1 атм.

Р е ш е н и е. Процессы, происходящие в сосуде при нагревании, можно выразить уравнениями:



Первая реакция приводит к повышению, а вторая — к снижению давления в сосуде. Расчеты удобно производить по суммарному уравнению.

Количество образующегося диоксида углерода рассчитаем из пропорции:

$$\begin{array}{lcl} \text{из } 4 \cdot 116 \text{ г FeCO}_3 & \text{образуется} & 4 \cdot 22,4 \text{ л CO}_2 \\ \text{» } 2,9 \text{ г FeCO}_3 & \text{»} & x \text{ л CO}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{2,9 \cdot 4 \cdot 22,4}{4 \cdot 116} = 0,56 \text{ л.}$$

Объем вступившего в реакцию кислорода находим из пропорции:

$$\begin{array}{lcl} 4 \cdot 116 \text{ г FeCO}_3 & \text{реагируют с} & 22,4 \text{ л O}_2 \\ 2,9 \text{ г FeCO}_3 & \text{»} & y \text{ л O}_2 \end{array}$$

$$y = \frac{2,9 \cdot 22,4}{4 \cdot 116} = 0,14 \text{ л.}$$

Объем кислорода, остающегося в сосуде после реакции, составляет

$$2 - 0,14 = 1,86 \text{ л.}$$

Таким образом, в запаянном сосуде заключено $1,86 + 0,56 = 2,42$ л газов, приведенных к нормальным условиям. А так как объем сосуда равен 2 л, то давление в нем возрастает до 1,21 атм ($2,42 : 2 = 1,21$).

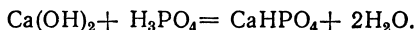
Задача. Определить количество гидрофосфата кальция, образующегося при взаимодействии 3,7 г гидроксида кальция с 3,92 г ортофосфорной кислоты.

Решение. Определим количество грамм-молекул гидроксида кальция ($M=74$) и ортофосфорной кислоты ($M=98$):

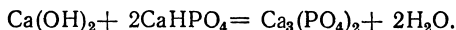
$$\text{число грамм-молекул Ca(OH)}_2 \text{ составляет } \frac{3,7}{74} = 0,05$$

$$\text{» » H}_3\text{PO}_4 \text{ » } \frac{3,92}{98} = 0,04.$$

Образование гидрофосфата кальция происходит по уравнению:



Из этого уравнения следует, что 0,04 моля ортофосфорной кислоты, реагируя с 0,04 моля гидроксида кальция, образуют 0,04 моля гидрофосфата кальция. Избыточное количество гидроксида кальция, реагируя с гидрофосфатом кальция, частично превращает его в ортофосфат кальция по уравнению:



Избыток гидроксида кальция составляет 0,01 моля, следовательно, он свяжет 0,02 моля гидрофосфата кальция.

Таким образом, гидрофосфата кальция останется лишь 0,02 моля ($0,04 - 0,02 = 0,02$). Молекулярная масса гидрофосфата ка-

льция равна 136. В таком случае гидрофосфата кальция образуется 2,72 г ($136 \cdot 0,02 = 2,72$).

З а д а ч а. Вывести молекулярную формулу вещества, содержащего 58,5% углерода, 4,1% водорода, 11,4% азота и 26% кислорода. Молекулярная масса вещества — 123.

Р е ш е н и е. Из условия задачи вытекает, что данное вещество состоит из четырех элементов — углерода, водорода, азота и кислорода. В общем виде такое соединение можно представить формулой $C_xH_yN_zO_t$. Масса углерода в молекуле этого соединения составляет $12x$, водорода — $1y$, азота — $14z$, кислорода — $16t$ углеродных единиц. Очевидно, что соотношение масс углерода, водорода, азота и кислорода в молекуле этого вещества равно соотношению процентного содержания этих элементов в веществе:

$$12x : 1y : 14z : 16t = 58,5 : 4,1 : 11,4 : 26.$$

Избавившись от коэффициентов при неизвестных

$$x : y : z : t = \frac{58,5}{12} : \frac{4,1}{1} : \frac{11,4}{14} : \frac{26}{16},$$

получим

$$x : y : z : t = 4,87 : 4,1 : 0,81 : 1,62.$$

Так как x , y , z и t обозначают количество атомов в молекуле соединения и поэтому не могут быть дробными, полученное отношение превращаем в отношение целых чисел. Для этого все числа данного отношения делим на меньшее:

$$x : y : z : t = \frac{4,87}{0,81} : \frac{4,1}{0,81} : \frac{0,81}{0,81} : \frac{1,62}{0,81} = 6 : 5 : 1 : 2.$$

Следовательно, простейшая формула соединения — $C_6H_5NO_2$. Молекулярная масса вещества, рассчитанная как сумма атомных масс, составляет 123 у. е. Значит, полученная простейшая формула этого соединения $C_6H_5NO_2$ является истинной молекулярной формулой данного вещества.

З а д а ч а. При полном сгорании 3,1 г органического вещества образовалось 8,8 г диоксида углерода, 2,1 г воды и выделилось 0,47 г азота. Найти молекулярную формулу вещества, если масса 1 л паров этого вещества, приведенного к нормальным условиям, составляет 4,15 г.

Р е ш е н и е. Определим содержание углерода в веществе:

в 44 г CO_2 содержится 12 г углерода
 » 8,8 г CO_2 » » x г »

$$x = \frac{8,8 \cdot 12}{44} = 2,4 \text{ г.}$$

По количеству образовавшейся воды вычислим содержание водорода во взятом веществе:

в 18 г H_2O содержится 2 г водорода
 » 2,1 г H_2O » » y г »

$$y = \frac{2,1 \cdot 2}{18} = 0,23 \text{ г.}$$

Суммарная масса углерода, водорода и азота $3,1 \text{ г}$ ($2,4 + 0,23 + 0,47 = 3,1$) равна массе взятого вещества, следовательно, кислород в состав соединения не входит.

Если общая формула органического соединения — $C_xH_yN_z$, то

$$12x : 1y : 14z = 2,4 : 0,23 : 0,47,$$

откуда

$$x : y : z = \frac{2,4}{12} : \frac{0,23}{1} : \frac{0,47}{14} = 0,2 : 0,23 : 0,033 = 6 : 7 : 1.$$

Простейшая формула соединения — C_6H_7N ($M=93$).

Зная массу одного литра паров этого вещества, можно рассчитать его молекулярную массу:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ л весит } 4,15 \text{ г} \\ 22,4 \text{ л } \quad \quad \quad \gg \quad x \text{ г} \\ x = \frac{22,4 \cdot 4,15}{1} = 93 \text{ г.} \end{array}$$

Вычисленная молекулярная масса соединения равна 93, следовательно, простейшая формула C_6H_7N является его истинной формулой.

З а д а ч а. При полном сгорании $1,1 \text{ г}$ органического соединения образовалось $2,2 \text{ г}$ диоксида углерода и $0,9 \text{ г}$ воды. Найти молекулярную формулу вещества, если $0,7 \text{ л}$ его паров, приведенных к нормальным условиям, имеют массу $2,75 \text{ г}$.

Р е ш е н и е. Определим содержание углерода в веществе:

$$\begin{array}{l} \text{в } 44 \text{ г } CO_2 \text{ содержится } 12 \text{ г углерода} \\ \gg 2,2 \text{ г } CO_2 \quad \quad \quad \gg \quad a \text{ г } \quad \quad \quad \gg \\ a = \frac{2,2 \cdot 12}{44} = 0,6 \text{ г.} \end{array}$$

Содержание водорода в соединении определим по количеству образовавшейся воды:

$$\begin{array}{l} \text{в } 18 \text{ г } H_2O \text{ содержится } 2 \text{ г водорода} \\ \gg 0,9 \text{ г } H_2O \quad \quad \quad \gg \quad b \text{ г } \quad \quad \quad \gg \\ b = \frac{0,9 \cdot 2}{18} = 0,1 \text{ г.} \end{array}$$

Суммарная масса углерода и водорода, входящего в состав соединения, составляет $0,7 \text{ г}$, масса взятого вещества равна $1,1 \text{ г}$. Следовательно, в состав соединения, помимо углерода и водорода, входит также и кислород в количестве $0,4 \text{ г}$ ($1,1 - 0,7 = 0,4$).

Если общая формула органического соединения — $C_xH_yO_z$, то

$$12x : 1y : 16z = 0,6 : 0,1 : 0,4,$$

откуда

$$x : y : z = \frac{0,6}{12} : \frac{0,1}{1} : \frac{0,4}{16} = 0,05 : 0,1 : 0,025 = 2 : 4 : 1.$$

Простейшая формула соединения C_2H_4O ($M=44$).

Грамм-молекулярную массу соединения находим из пропорции:

масса 0,7 л паров составляет 2,75 г
» 22,4 л » » М г

$$M = \frac{22,4 \cdot 2,75}{0,7} = 88 \text{ г.}$$

Следовательно, молекулярная масса вещества равна 88, а его истинная формула — $C_4H_8O_2$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить эквивалент серы в ее оксидах, содержащих 40 и 50% серы.
О т в е т: 5,33 и 8.
2. При сгорании 1 г фосфора образуется 2,29 г его полупятиокси. Определить эквивалент фосфора.
О т в е т: 6,2.
3. Сульфид металла содержит 29,48% серы. Определить эквивалент металла, если эквивалент серы равен 16.
О т в е т: 38,27.
4. Бромид металла содержит 89,88% брома. Определить эквивалент металла.
О т в е т: 9.
5. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и 0,4 г другого элемента. Найти эквивалент этого элемента.
О т в е т: 16.
6. Определить эквивалент металла, 1 г оксида которого при растворении в серной кислоте дает 3 г сульфата.
О т в е т: 12.
7. Из 5,7 г сульфата металла получено 2,6 г его гидроксида. Каков эквивалент металла?
О т в е т: 9.
8. Определить эквивалент металла, из 1 г карбоната которого образуется 1,71 г нитрата металла.
О т в е т: 15.
9. При взаимодействии 5 г карбоната металла с азотной кислотой образовалось 8,2 г нитрата этого металла. Определить эквивалент металла.
О т в е т: 20.
10. Определить эквивалент металла, 1,4 г гидроксида которого образуют 4,15 г иодида.
О т в е т: 39.
11. Определить эквивалент воды при реакции ее: а) с калием и б) с оксидом калия.
О т в е т: 18 и 9.
12. Определить эквивалент металла, для восстановления 3,4 г оксида которого потребовалось столько водорода, сколько его выделяется при реакции 6,5 г цинка с кислотой.
О т в е т: 9.
13. Одно и то же количество металла соединяется с 0,4 г кислорода и 3,995 г галогена. Какой это галоген?
О т в е т: бром, $E_{Br} = 79,9$.

14. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 5,21 г сульфата некоторого металла, образуется 3,61 г его сульфида. Найти эквивалент металла.
О т в е т: 56,2.
15. Определить эквивалент металла, из 3,85 г нитрата которого получено 1,6 г его гидроксида.
О т в е т: 15.
16. 0,3 г металла вытесняют из соляной кислоты 0,28 л водорода, измеренного при нормальных условиях. 0,5 г этого же металла вытесняют 4,5 г серебра из растворов его солей. Определить эквивалент серебра.
О т в е т: 108.
17. Найти эквивалент металла, из 2 г гидроксида которого можно получить 3,74 г его сульфата.
О т в е т: 18,52.
18. 2,043 г металла вытесняют из кислоты 0,7 л водорода. Это же количество металла вытесняет 6,475 г свинца из растворов его солей. Определить эквивалент свинца.
О т в е т: 103,6.
19. При обработке серной кислотой 1 г смеси магния с оксидом магния выделилось 224 мл водорода. Определить процентное содержание оксида магния в исходной смеси.
О т в е т: 76%.
20. Определить эквивалент фосфорной кислоты, если при получении фосфата некоторого металла на 1 вес. ч. его расходуется 1,635 вес. ч. фосфорной кислоты, а 4 г этого металла вытесняют из кислоты столько водорода, сколько его вытесняет 1,8 г алюминия, эквивалент которого равен 9.
О т в е т: 32,7.
21. Оксид пятивалентного элемента содержит 43,67% элемента. Рассчитать атомную массу этого элемента.
О т в е т: 31.
22. Определить валентность металла, атомная масса которого равна 204,4, а хлорид содержит 14,8% хлора.
О т в е т: 1.
23. Оксид трехвалентного элемента содержит 17,29% кислорода. Рассчитать атомную массу элемента.
О т в е т: 114,8.
24. Определить валентность металла, атомная масса которого равна 40, а бромид содержит 80% брома.
О т в е т: 2.
25. Какова масса хлора, образовавшегося из 20 л хлороводорода?
О т в е т: 31,7 г.
26. Найти плотность по водороду газовой смеси, содержащей 60% диоксида серы и 40% диоксида углерода.
О т в е т: 28.
27. Сколько грамм-молекул газа содержится при нормальных условиях в объеме 33,6 л? Чему равна масса диоксида углерода, занимающая при нормальных условиях этот объем?
О т в е т: 1,5 моля; 66 г.
28. Сколько диоксида серы можно получить из 1 т железного колчедана, содержащего 40% серы?
О т в е т: 280 м³.

29. При нормальных условиях 500 мл газа весят 1,806 г. Найти его плотность по воздуху и молекулярную массу.
О т в е т: $D_{\text{возд}} = 2,79$; $M = 80,91$.
30. Вычислить массу азота, находящегося в баллоне емкостью 50 л под давлением 205 атм при температуре 27°C.
О т в е т: 11,67 кг.
31. В закрытом баллоне находится 200 г кислорода под давлением 3,5 атм при температуре 7°C. Вычислить массу диоксида углерода в таком же объеме при той же температуре под давлением 2,8 атм.
О т в е т: 220 г.
32. Найти объем 3 г паров воды при температуре 103°C и давлении 760 мм рт. ст.
О т в е т: 5,2 л.
33. Смесь равных объемов кислорода и водорода при 158° С находится в закрытом сосуде под давлением 0,2 атм. Каким будет давление этой смеси в том же объеме при 50°C?
О т в е т: 0,15 атм.
34. В баллоне емкостью 25 л находится метан при температуре 15°C и давлении 4 атм. Вычислить массу метана.
О т в е т: 67,75 г.
35. Найти массу 1 л диоксида углерода при температуре 27°C и давлении 6 атм.
О т в е т: 10,72 г.
36. Какой объем при 21°C и 765 мм рт. ст. займет водород, необходимый для превращения 8,3 г Ni_2O_3 в металлический никель?
О т в е т: 3,6 л.
37. Для полного восстановления 16 г оксида металла потребовалось 4,78 л водорода, взятого при 7°C и 730 мм рт. ст. Вычислить эквивалент металла.
О т в е т: 32.
38. Найти объемный состав смеси кислорода с озоном, плотность которой по водороду равна 17,6.
О т в е т: $\text{O}_2 : \text{O}_3 = 4 : 1$.
39. Какой объем озонированного кислорода, содержащего 24% озона по объему, необходим для сжигания 11,2 л водорода?
О т в е т: 5 л.
40. После пропускания через кислород тихого электрического разряда его объем уменьшился на 0,2 л. Найти объем прореагировавшего кислорода.
О т в е т: 0,6 л.
41. Найти объемный состав смеси монооксида углерода и диоксида углерода, плотность которой по водороду равна 20,4.
О т в е т: Смесь содержит 20% CO и 80% CO_2 .
42. Из скольких атомов состоит молекула паробразного фосфора, если он реагирует с кислородом в объемном соотношении 1 : 5, образуя P_2O_5 ?
О т в е т: из двух.
43. При прохождении смеси равных объемов азота и водорода через контактный аппарат 30% азота превращается в аммиак. Определить в процентах объемный состав газовой смеси, которая выходит из контактного аппарата.
О т в е т: 42,9% NH_3 , 7,1% H_2 , 50% N_2 .

44. Найти объемный состав смеси кислорода с диоксидом углерода, плотность которой по водороду равна 17,2.
 Ответ: $O_2: CO_2 = 4 : 1$.
45. В закрытом сосуде при $150^\circ C$ находится смесь равных объемов водорода и кислорода. Как изменится давление в сосуде, если водород сжечь за счет кислорода и сосуд привести к начальной температуре?
 Ответ: уменьшится на 25%.
46. Найти объемный состав смеси углекислого газа с окисью углерода, плотность которой по водороду равна 19,6.
 Ответ: $CO_2: CO = 7 : 3$.
47. Как изменится давление в сосуде, если в смеси равных объемов азота и водорода 25% азота превращается в аммиак?
 Ответ: уменьшится на 25%.
48. На нейтрализацию 7 г кислоты расходуется 8 г гидроксида калия. Определить эквивалент кислоты.
 Ответ: 49.
49. Для превращения 1 г смеси карбоната калия и гидроксида калия в хлорид калия было израсходовано 0,6261 г хлороводорода. Сколько граммов гидроксида калия было в смеси?
 Ответ: 0,8 г.
50. В растворе было 7,4 г гидроксида кальция и 4,4 г диоксида углерода. Сколько образовалось осадка?
 Ответ: 10 г.
51. При растворении 3,45 г сплава цинка с алюминием в серной кислоте выделилось 1,344 л водорода. Определить процентный состав сплава.
 Ответ: 94,78% цинка и 5,22% алюминия.
52. В раствор сулемы опустили медную пластинку массой 46 г. После окончания реакции масса пластинки стала равной 51,4 г. Сколько граммов сулемы было в растворе?
 Ответ: 10,7 г.
53. Найти количество алюминия, взаимодействующее с 2,1 л хлора, взятого при нормальных условиях.
 Ответ: 1,69 г.
54. Объем смеси оксида углерода и кислорода составляет 100 мл. После сжигания оксида углерода за счет находящегося в смеси кислорода объем уменьшился на 30 мл. Найти объемный состав исходной смеси.
 Ответ: 60 мл CO и 40 мл O_2 .
55. Смешивают 0,5 л монооксида азота с 3 л воздуха. Весь монооксид азота превращается в диоксид. Определить объемный состав газовой смеси после реакции.
 Ответ: 0,5 л NO_2 , 2,4 л N_2 , 0,35 л O .
56. К 100 мл смеси ацетилена и азота прибавили 300 мл кислорода. После реакции объем смеси составил 280 мл. Найти объемный состав исходной газовой смеси.
 Ответ: 80 мл ацетилена, 20 мл азота.
57. Смесь, состоящую из двух литров хлора и одного литра водорода, оставили на свету. Через некоторое время 30% хлора вступило в реакцию. Определить объемный состав газовой смеси после реакции.
 Ответ: 1,4 л хлора, 0,4 л водорода, 1,2 л хлороводорода.
58. Сколько граммов ортофосфата кальция образуется при взаи-

- модействии 3,92 г ортофосфорной кислоты с 3,7 г гидроксида кальция?
 Ответ: 3,1 г.
59. Плотность смеси кислорода с озоном по водороду равна 18. Определить процентный состав смеси.
 Ответ: 75% O_2 , 25% O_3 .
60. Какой объем при нормальных условиях занимает $9,4 \cdot 10^{21}$ молекул газа?
 Ответ: 0,35 л.
61. Вычислить количество молекул в 1 мл газа при нормальных условиях.
 Ответ: $\approx 2,7 \cdot 10^{19}$.
62. Во сколько раз объем 4 г водорода больше объема такого же количества кислорода (при одинаковых условиях)?
 Ответ: в 16 раз.
63. Определить плотность газа по водороду, если его плотность по воздуху равна 1,93.
 Ответ: 28.
64. Определить количество молекул воды в объеме 10 мл при $4^\circ C$.
 Ответ: $3,33 \cdot 10^{23}$.
65. Из какого количества атомов состоит молекула паров олова, если 0,445 г его паров при нормальных условиях занимают бы объем 84 мл?
 Ответ: из одного атома.
66. Сколько молекул кислорода содержится в 1 л воздуха, если принять, что воздух содержит 21% кислорода по объему?
 Ответ: $5,625 \cdot 10^{22}$.
67. Из какого количества атомов состоит молекула паров фосфора, если 175 мл этих паров, приведенных к нормальным условиям, имеют массу 0,97 г?
 Ответ: из четырех атомов.
68. Какой объем водорода полностью сгорит в 1 л воздуха?
 Ответ: 0,42 л.
69. Вычислить массу молекулы сероводорода.
 Ответ: $5,67 \cdot 10^{-23}$ г.
70. При каком соотношении метана и воздуха их смесь наиболее взрывоопасна?
 Ответ: 1 : 10.
71. В запаянном сосуде емкостью 50 мл, наполненном воздухом при нормальных условиях, сожгли 9,3 г фосфора. Какое давление установится в сосуде при $0^\circ C$?
 Ответ: 0,832 атм.
72. Определить плотность по воздуху и массу 1 л пропана при нормальных условиях.
 Ответ: 1,52; 1,96 г.
73. При пропускании над катализатором смеси, содержащей 256 г диоксида серы и 192 г кислорода, образовалось 256 г серного ангидрида. Сколько грамм-молекул диоксида серы и кислорода не вступило в реакцию?
 Ответ: 0,8 моля SO_2 и 4,4 моля O_2 .
74. Какой объем воздуха необходим для полного сгорания 1 м³ газовой смеси, имеющей объемный состав: 50% H_2 , 40% CO , 5% CO_2 и 5% N_2 ?
 Ответ: 2,25 м³.

75. В перевернутом вверх дном стеклянном цилиндре с опущенными в воду краями подожгли 1 г фосфора. Фосфор, оставшийся после реакции, имел массу 0,783 г. Какой объем при нормальных условиях занимал воздух в цилиндре?
О т в е т: 980 мл.
76. Определить процентное содержание гидрокарбоната натрия в кальцинированной соде, после прокаливания 10 г которой получили 9,69 г твердого остатка.
О т в е т: 8,4%.
77. К раствору 1,202 г смеси солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ прибавили раствор хлорида бария в избытке. Масса полученного осадка составляла 1,086 г. Определить состав исходной смеси.
О т в е т: 0,808 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,394 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
78. Плотность по водороду смеси газов NO_2 и N_2O_4 равна 28. Сколько NO_2 содержится в 100 мл этой смеси?
О т в е т: 78,3 мл.
79. На нейтрализацию 0,336 г кислоты расходуется 0,292 г гидроксида натрия. Вычислить эквивалент кислоты.
О т в е т: 46.
80. Оксид металла в низшей степени окисления содержит 22,56% кислорода, а в высшей степени окисления — 50,48% кислорода. Определить атомную массу металла.
О т в е т: 54,94.
81. Плотность газа по водороду равна 23. Определить массу 1 л этого газа при нормальных условиях и его плотность по воздуху.
О т в е т: 2,05 г; 1,59.
82. Определить плотность по водороду газообразного вещества, 1 г которого при температуре 27°C и давлении 770 мм рт. ст. занимает объем 760 мл.
О т в е т: 16.
83. Вычислить процентное содержание кислорода в его смеси с водородом, если известно, что 120 мл такой смеси после сжигания водорода и приведения полученной смеси к первоначальным условиям заняли объем 66 мл (объем воды не учитывать).
О т в е т: 70%.
84. При некоторой температуре плотность паров серы по воздуху равна 8,83. Из скольких атомов состоит молекула серы при этой температуре?
О т в е т: из восьми.
85. При сжигании некоторого количества вещества, состоящего из углерода, водорода и хлора, было получено 0,22 г диоксида углерода и 0,09 г воды. Хлор, содержащийся во взятой пробе, в результате химических реакций образовал 1,43 г хлорида серебра. Вычислить процентный состав вещества.
О т в е т: 14,11% углерода, 2,35% водорода, 83,54% хлора.
86. Определить плотность по водороду газовой смеси, содержащей 300 мл метана и 100 мл кислорода.
О т в е т: 10.
87. Определить процентный состав газовой смеси, состоящей из CO и CO_2 , если 2,8 л ее прореагировали с 0,56 г кислорода?
О т в е т: 40% CO и 60% CO_2 .
88. Определить процентное содержание хлорида натрия в смеси хлоридов натрия и калия, если 0,3250 г этой смеси при

- взаимодействии с нитратом серебра образовали 0,7175 г осадка.
О т в е т: 53,4%.
89. 3,75 г смеси карбоната и гидрокарбоната цезия обработали соляной кислотой. При этом выделилось 0,336 л газа. Определить процентный состав смеси.
О т в е т: 55,33% Cs_2CO_3 ; 44,67% CsHCO_3 .
90. Масса 1 л газа при нормальных условиях составляет 1,162 г. Определить плотность этого газа по кислороду.
О т в е т: 0,8134.
91. При полном сгорании 1,33 г некоторого вещества образовалось 0,392 л диоксида углерода, измеренного при нормальных условиях, и 2,23 г диоксида серы. Установить простейшую формулу вещества.
О т в е т: CS_2 .
92. Вещество содержит 45,95% калия, 16,45% азота, 37,60% кислорода. Найти его формулу.
О т в е т: KNO_2 .
93. После удаления кристаллизационной воды из 1,39 г кристаллогидрата сульфата железа (II) получено 0,76 г безводной соли. Вычислить процентное содержание воды в кристаллогидрате и вывести его формулу.
О т в е т: 45,32%; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
94. Анализ показал, что соль содержит 17,1% кальция, 26,5% фосфора, 54,7% кислорода, 1,7% водорода. Найти формулу соли.
О т в е т: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.
95. При прокаливании 4,42 г основного карбоната меди образовалось 3,18 г CuO , 0,88 г диоксида углерода и 0,36 г воды. Найти формулу соли.
О т в е т: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.
96. Криолит содержит 60% фторида натрия и 40% фторида алюминия. Найти формулу криолита.
О т в е т: $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.
97. На сжигание 1 л паров горючего вещества израсходовано 3 л кислорода. Получено 1 л диоксида углерода и 2 л диоксида серы. Найти формулу вещества.
О т в е т: CS_2 .
98. Для сжигания 500 мл горючего газа потребовалось 2,5 л кислорода. В результате реакции образовалось 1,5 л диоксида углерода и 2 л водяного пара. Найти формулу газа и его плотность по диоксиду углерода.
О т в е т: C_3H_8 ; 1.
99. На сжигание 0,44 г спирта израсходовано 0,84 л кислорода. Получено 0,56 л диоксида углерода и 0,54 г воды. Определить формулу спирта.
О т в е т: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.
100. При сжигании 3,3 г хлорсодержащего органического вещества получено 1,493 л диоксида углерода и 1,2 г воды. После превращения всего хлора, содержащегося в данном количестве вещества, в хлористое серебро получено 9,56 г AgCl . Плотность паров вещества по водороду равна 49,5. Определить истинную формулу исследуемого вещества.
О т в е т: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Глава II. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 12. Сложность строения атомов

В конце XIX в. изучение электрических разрядов в газах положило конец представлению об атоме как о простейшей неделимой частице элемента.

Было обнаружено, что если из стеклянной трубки, в оба конца которой впаяны металлические электроды, откачать воздух до давления менее 0,01 мм рт. ст. и подвести к электродам напряжение несколько тысяч вольт, то стекло трубки начинает светиться слабым зеленоватым светом. Свечение трубки вызывается невидимыми для

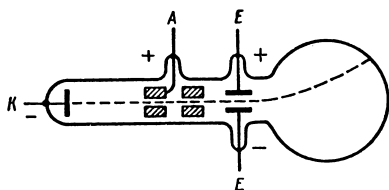


Рис. 2. Схема катодной трубки: *K* — катод; *A* — анод с узким отверстием в центре; *E* — две металлические пластины, между которыми создано электрическое поле.

глаза лучами, исходящими в этих условиях от отрицательно заряженного электрода — катода и получившими вследствие этого название *катодных лучей*. При изучении свойств этих лучей оказалось, что они действуют на фотографическую пластинку, вызывают свечение стекла и других материалов, способны на своем пути вращать вертушку. В магнитном и электрическом полях катодные лучи отклоняются от прямолинейного направления, причем в элек-

трическом поле отклоняются в сторону положительно заряженного электрода (рис. 2). Твердое тело под действием катодных лучей приобретает отрицательный электрический заряд. Всестороннее изучение свойств этих лучей показало, что катодные лучи представляют собой поток быстро движущихся отрицательно заряженных частиц. Масса этих частиц примерно в 1840 раз меньше массы атома водорода и составляет 0,00055 у. е. Определение величины заряда показало, что каждая частица несет в себе отрицательный заряд, равный $4,8 \cdot 10^{-10}$ абсолютной электростатической единицы, или $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Эти частицы получили название *электронов*. Следовательно, электроны представляют собой мельчайшие частицы, несущие отрицательный заряд.

Возникновение катодных лучей наблюдается в газоразрядных трубках с катодом, изготовленным из самых разнообразных материалов. Это свидетельствует о том, что электроны входят в состав различных атомов.

Электроны излучаются из веществ (эмиттируют) не только в разрядных трубках. Многие вещества испускают электроны под действием ультрафиолетовых или рентгеновских лучей. Щелочные металлы испускают электроны уже при воздействии на них видимого света. Испускание электронов наблюдается также при нагревании многих металлов.

Если поток быстрых электронов встречает на своем пути препятствие, то в результате столкновения возникает излучение, называемое *рентгеновским*.

На рис. 3 схематически показана рентгеновская трубка. Катод *K* трубки при нагревании испускает электроны, которые под действием приложенного к электродам высокого напряжения с громадной скоростью устремляются к аноду *A*. При ударе электронов об анод (антикатод) и возникают рентгеновские лучи. Эти лучи не отклоняются ни в электрическом, ни в магнитном поле и представляют собой электромагнитные волны очень малой длины. Самая длинная рентгеновская волна почти в 200 раз короче самой короткой волны видимого света.

Рентгеновские лучи обладают способностью ионизировать газы. Под действием рентгеновских лучей часть электронейтральных молекул газов теряет электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы, а часть присоединяет электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Вызываемая рентгеновскими лучами ионизация газов свидетельствует о сложности строения атома.

Способность электролитов в растворенном или расплавленном состоянии проводить электрический ток также свидетельствует об их ионизации и, следовательно, о сложности атомов.

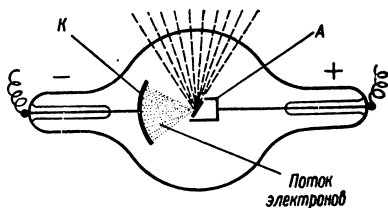


Рис. 3. Схема рентгеновской трубки.

Очень важным для дальнейшего развития учения о строении атома было открытие явления *радиоактивности*.

Французский ученый А. Беккерель обнаружил, что соединения урана являются источниками излучения, которое действует на фотографическую пластинку, ионизирует воздух, проникает через непрозрачные тела.

Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри продолжили исследование Беккереля и открыли в урановой руде два новых элемента — радий и полоний, обладающие высокой активностью излучения. Способность к излучению была обнаружена также у тория, актиния и у ряда других элементов. Это свойство получило название радиоактивности. Было доказано, что интенсивность излучения пропорциональна количеству радиоактивного элемента, независимо от того, входит ли он в состав соединений или находится в виде простого вещества. Следовательно, радиоактивность является свойством атомов этих элементов.

Исследование лучей радия показало, что они имеют сложный характер. В электрическом и магнитном полях пучок лучей радия расщепляется на три пучка, которые получили название α -, β - и γ -лучей (рис. 4). α -Лучи в электрическом поле отклоняются от прямолинейного направления в сторону отрицательно заряженной пластинки. Оказалось, что они представляют собой поток положительно заряженных частиц, вылетающих из атома со скоростью около 20000 км/с. Масса каждой такой частицы равна четырем углеродным единицам, а величина положительного заряда вдвое больше

заряда электрона. α -Частицы, следовательно, являются ионами гелия, несущими заряд $+2$.

β -Лучи, подобно катодным, в электрическом поле отклоняются в направлении положительно заряженной пластины. Было установлено, что β -лучи представляют собой поток электронов, имеющих скорость от 100 000 до 300 000 км/с. Как α -, так и β -лучи легко поглощаются различными материалами.

γ -Лучи, как и рентгеновские лучи, не изменяют своего направления ни в электрическом, ни в магнитном поле.

Подобно видимому свету и рентгеновским лучам γ -лучи являются электромагнитными волнами очень малой длины. Из-за этого γ -лучи легко проникают через различные материалы.

Обстоятельное изучение свойств радия показало, что во время радиоактивного излучения он распадается, образуя два новых элемента: гелий и радон. Происходит превращение атомов одного элемента в атомы других элементов. Таким образом, ионизация жидкостей и газов и особенно явление радиоактивности убедительно доказывают, что атомы не являются неделимыми, а состоят из более простых частиц.

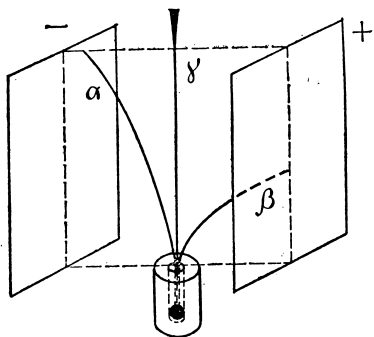


Рис. 4. Расщепление радиоактивного луча в электрическом поле.

§ 13. Планетарная модель атома Резерфорда

Принимая во внимание электронейтральность атома, следует заключить, что в нем должна находиться также положительно заряженная состав-

ная часть, заряд которой уравнивает отрицательный заряд электронов. Эта положительно заряженная часть атома, открытая в 1911 г. английским физиком Резерфордом, была названа *ядром атома*.

Резерфорд изучал траектории полета α -частиц, бомбардирующих листки золотой фольги толщиной около 0,0005 мм. При этом было обнаружено, что подавляющее большинство α -частиц, пройдя через фольгу, продолжало двигаться в прежнем направлении. Небольшая часть α -частиц отклонялась от своего пути на различные углы, а отдельные частицы начинали двигаться в противоположном направлении. Это явление известно под названием *рассеяния α -частиц* (рис. 5). Такое поведение α -частиц можно объяснить лишь тем, что они, проходя через металл, как бы наталкивались на своем пути на положительно заряженную часть атома — ядро, масса которого больше массы α -частицы, и попадали в поле действия кулоновских сил отталкивания. Столкновение с электроном не может существенно отразиться на траектории α -частицы, так как масса электрона ($9,1 \cdot 10^{-28}$ г) почти в 7500 раз меньше массы α -частицы.

Проходя через фольгу, α -частицы встречают на своем пути множество атомов металла, но отклоняются от первоначального пути

очень редко (отклоняется только одна из ста тысяч α -частиц, прошедших через фольгу). Это можно объяснить лишь тем, что размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома и вероятность того, что траектория полета α -частицы пройдет через ядро, очень мала. Основная масса α -частиц пролетает сквозь атом, не меняя направления полета.

Если предположить, что атом, ядро и электрон имеют форму шара, то диаметр атома будет равен примерно 10^{-8} см, а диаметр ядра — 10^{-13} см, т. е. ядро занимает примерно $\frac{1}{10^{15}}$ часть объ-

ема атома. Если для наглядности представить себе атом увеличенным до размеров шара с диаметром 100 м (высота тридцатипятиэтажного дома), то ядро атома в этом случае имело бы диаметр не более 1 мм. В то же время вся масса атома фактически сосредоточена в его ядре. Следовательно, удельный вес атомных ядер очень велик. Если бы можно было собрать 1 см^3 атомных ядер, то их масса оказалась бы равной приблизительно 116 млн. т.

Резерфорд предложил *планетарную* модель атома, согласно которой ядро находится в центре атома, а электроны вращаются вокруг ядра по орбитам подобно планетам, вращающимся вокруг Солнца. Заряды электронов уравновешиваются положительным зарядом ядра, и атом в целом остается электронейтральным.

Возникающая вследствие вращения электронов центробежная сила уравновешивается электростатическим притяжением электронов к противоположно заряженному ядру.

Опыты по рассеянию α -частиц позволили не только обнаружить существование атомного ядра, но и определить его заряд. При этом оказалось, что *величина положительного заряда ядра атома численно равна порядковому номеру элемента в периодической системе*. Следовательно, порядковый номер элемента не просто регистрирует положение элемента в периодической системе, а является важнейшей константой элемента, выражающей положительный заряд ядра его атома. Из электронейтральности атома следует, что и количество вращающихся вокруг ядра электронов равно порядковому номеру элемента. Такой физический смысл порядкового номера элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Планетарная, или ядерная, модель атома Резерфорда была крупным шагом в познании строения атома. Но в некоторых случаях она вступала в противоречие с твердо установленными фактами.

Так, планетарная модель не могла объяснить устойчивости атома. Вращаясь вокруг ядра, электрон должен часть своей энергии испускать в виде электромагнитных колебаний. Это должно привести к нарушению равновесия между электростатическим притяжением электрона к ядру и центробежной силой, обусловленной вращением электрона вокруг ядра. Для восстановления равновесия

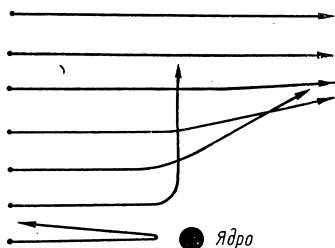


Рис. 5. Рассеяние α -частиц.

электрон должен переместиться ближе к ядру. Следовательно, непрерывно излучая электромагнитную энергию, электрон должен постепенно приближаться к ядру и в конце концов упасть на него — существование атома должно прекратиться. В действительности атом очень устойчив и может существовать бесконечно долгое время.

Модель Резерфорда не могла объяснить также характера атомного спектра. Известно, что солнечный свет, проходя через стеклянную призму, образует спектр — цветную полосу, содержащую все цвета радуги. Это явление объясняется тем, что солнечный свет состоит из электромагнитных волн различных частот. Волны разных частот неодинаково преломляются призмой, что приводит к образованию *сплошного спектра*. Аналогичным образом ведет себя свет, излучаемый раскаленными жидкостями и твердыми телами. Спектр раскаленных газов и паров представляет собой отдельные цветные линии, разделенные темными промежутками — *линейчатый спектр*. Причем атомы каждого элемента дают вполне определенный спектр, отличающийся от спектра другого элемента. На

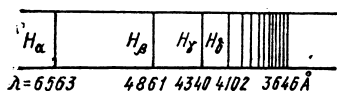


Рис. 6. Атомный спектр водорода в видимой области.

рис. 6 показана видимая часть атомного спектра водорода.

Линейчатый характер спектра водорода не согласуется с теорией Резерфорда, так как излучающий энергию электрон должен приближаться к ядру непрерывно и его спектр должен быть непрерывным, сплошным.

Следовательно, планетарная модель атома не могла объяснить ни устойчивости атомов, ни линейчатого характера спектров газов и паров.

§ 14. Строение атома по Бору

Следующим шагом в развитии представлений о строении атома явилась теория, созданная в 1913 г. датским физиком Нильсом Бором. Эта теория объединяла ядерную модель атома с квантовой теорией света. Согласно квантовой теории света, лучистая энергия испускается или поглощается телами отдельными порциями — *квантами*, а излучение представляет собой поток *фотонов*, энергия которых тем больше, чем выше частота излучения. Принимая во внимание линейчатый характер атомных спектров и положение квантовой теории света о прерывистом характере излучения, Бор в основу своей теории положил представление о дискретном, прерывном изменении энергии электрона в атоме.

Согласно теории Бора, электроны могут обращаться вокруг ядра атома только по строго определенным, *разрешенным* круговым орбитам, причем, двигаясь по таким орбитам, электрон не излучает электромагнитной энергии. То, какую именно разрешенную орбиту будет занимать электрон, зависит от энергии атома. В основном, невозбужденном состоянии атом обладает минимальной энергией, и электрон вращается по наиболее близкой к ядру орбите. В этом случае связь электрона с ядром наиболее прочная. Если атом получает дополнительную порцию энергии, он переходит в *возбуж-*

денное состояние. При этом электрон перемещается на одну из более удаленных от ядра орбит.

Таким образом, энергия электрона в возбужденном атоме больше, чем энергия электрона в атоме в основном, невозбужденном состоянии. Возбужденное состояние атома очень непродолжительно: оно длится лишь стомиллионные доли секунды, после чего электрон возвращается на исходную орбиту. Он может перейти с отдаленной орбиты на исходную непосредственно либо через находящиеся между ними другие разрешенные орбиты. Этот переход электрона сопровождается уменьшением энергии атома и выделением ее в виде электромагнитного излучения. По Бору, *изменение энергии атома происходит только при переходе электрона с более отдаленных орбит на орбиты, расположенные ближе к ядру*. Электрон, движущийся по одной и той же орбите, энергии не излучает. В атоме, находящемся в основном состоянии, электрон может вращаться бесконечно долгое время, т. е. такой атом является очень устойчивой системой.

При переходе электрона с более отдаленной от ядра орбиты на орбиту, более близкую к ядру, энергия излучения изменяется не непрерывно, а порциями — квантами. Величина кванта энергии связана с частотой излучения ν или длиной волны λ соотношением

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda},$$

где E_1 и E_2 — энергия атома в состояниях 1 и 2; h — постоянная Планка, равная $6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг · с; c — скорость света, равная $2,998 \cdot 10^{10}$ см/с.

Теория Бора находилась в резком противоречии с положениями классической физики, которая допускает вращение электрона по любой орбите и считает невозможным движение заряженной частицы по круговой орбите без излучения. Однако рассчитанные Бором атомные спектры хорошо совпадали со спектрами, полученными экспериментальным путем. Так, в атомном спектре водорода линии в ультрафиолетовой части оказались связанными с переходами электрона с более удаленных разрешенных орбит на первую от ядра орбиту. Линии в видимой части спектра (см. рис. 6) соответствовали переходам электрона с третьей (H_α), четвертой (H_β) и пятой (H_γ) орбит на вторую. В инфракрасной области спектра водорода линии связаны с переходами электрона с более удаленных разрешенных орбит на третью и т. д.

Таким образом, теория Бора не только объяснила физическую природу линейчатого характера атомных спектров как результат перехода электрона с одной разрешенной орбиты атома на другую, но и позволила рассчитать положение линий в спектре.

В дальнейшем в теорию Бора были внесены дополнения, допускавшие возможность движения электрона в атоме не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам, расположенным в пространстве по-разному. Несмотря на эти дополнения и усовершенствования, теория Бора не смогла объяснить некоторых свойств многоэлектронных атомов.

§ 15. Современные представления о строении атома

Подтвержденная экспериментально в 1927 г. двойственная природа электрона, обладающего свойствами не только частицы, но и волны, побудила ученых к созданию новой теории строения атома, учитывающей оба эти свойства. Современная теория строения атома опирается на квантовую механику.

Двойственность свойств электрона проявляется в том, что он, с одной стороны, обладает свойствами частицы (имеет определенную массу покоя), а с другой — его движение напоминает волну и может быть описано определенной амплитудой, длиной волны, частотой колебаний и т. д. Поэтому нельзя говорить о какой-то определенной траектории движения электрона, можно лишь судить о той или иной степени вероятности нахождения электрона в данной точке пространства.

Следовательно, под электронной орбитой следует понимать не определенную линию перемещения электрона, а некоторую часть пространства вокруг ядра, в пределах которого вероятность пребывания электрона наибольшая. Иными словами, электронная орбита не характеризует последовательность перемещения электрона от точки к точке, а определяется вероятностью нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра. В связи с этим электрон представляют не в виде материальной точки, а как бы «размазанным» по всему объему атома в виде так называемого *электронного облака*, имеющего области сгущения и разрежения электрического заряда. Представление об электроне как о некотором облаке электрического заряда удобно, оно довольно точно передает особенности поведения электрона. Однако следует иметь в виду, что электронное облако не имеет резко очерченных границ и даже на большом расстоянии от ядра еще существует вероятность пребывания электрона. Для характеристики формы электронного облака введено понятие «орбиталь» вместо понятия «орбита» именно для того, чтобы не смешивать движение электрона с движением тела в классической физике. Однако при упрощенном рассмотрении строения атома иногда сохраняют термин «орбита», помня, тем не менее, об особом характере движения электрона в атоме.

По современным представлениям состояние электрона в атоме описывается *четырьмя квантовыми числами*. Главное квантовое число n характеризует величину энергии электрона и может принимать только положительные целочисленные значения 1, 2, 3 и т. д. С увеличением главного квантового числа энергия электрона возрастает. Состояние электрона, отвечающее определенному значению главного квантового числа, называют *энергетическим уровнем* электрона в атоме. Помимо энергии электрона главное квантовое число определяет размеры электронного облака: чем выше значение главного квантового числа, тем больше электронное облако. Электроны, характеризующиеся одним и тем же главным квантовым числом, имеют электронные облака приблизительно одинаковых размеров. Поэтому говорят о существовании в атоме *электронных слоев*. Электронные слои обозначают большими буквами латинского алфавита K, L, M, N, O , причем K -слой является первым от ядра атома, ему соответствует главное квантовое число $n=1$; L -слой является вторым, M -слой — третьим и т. д. Электроны, образующие данный слой, могут обладать несколько отличающейся друг от друга энергией

и иметь орбитали различных форм. Из квантово-механической теории следует, что с увеличением главного квантового числа n изменяется число и характер электронных орбиталей в пределах данного электронного слоя. Количество орбиталей для каждого значения n равно квадрату главного квантового числа (n^2).

Второе квантовое число l , описывающее форму электронного облака, называется *орбитальным (побочным) квантовым числом*. При данном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число l может принимать любые целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Соответствующие орбитали обозначаются строчными буквами латинского алфавита: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Орбитальное квантовое число отображает энергию электрона на *подуровне*. Электроны с различными орбитальными квантовыми числами несколько отличаются друг от друга: их энергия тем выше, чем больше число l . Число возможных подуровней в каждом энергетическом уровне совпадает с порядковым номером электронного слоя, но фактически ни один энергетический уровень не содержит больше четырех подуровней. Это справедливо для стационарного состояния атомов всех элементов. Так, первому энергетическому уровню соответствует s -подуровень, второму уровню — два подуровня: s и p , третьему уровню — три подуровня: s , p и d , четвертому и следующим уровням — четыре подуровня: s , p , d и f .

Ориентацию орбиталей в пространстве определяет третье квантовое число, называемое *магнитным квантовым числом* и обозначаемое m . При данном орбитальном квантовом числе l магнитное квантовое число m может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, в том числе нулевое значение. Оно определяет число орбиталей в одном и том же электронном слое: одна s -орбиталь ($m = 0$), три p -орбитали ($m = -1; 0; +1$), пять d -орбиталей ($m = -2; -1; 0; +1; +2$), семь f -орбиталей ($m = -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3$). Орбитали с различными магнитными квантовыми числами, но с одинаковыми главным и орбитальным квантовыми числами характеризуются одной и той же энергией. Магнитное квантовое число есть вектор, следовательно, ему соответствует не только определенное числовое значение, но и направление, что выражается в знаках $(+)$ и $(-)$.

Четвертое квантовое число, называемое *спином* и обозначаемое m_s , раньше связывали с вращением электрона вокруг своей оси, но теперь ему не придают какого-либо наглядного образа и считают чисто квантово-механической величиной. Спин электрона может иметь два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

§ 16. Форма электронных облаков

Электронное облако не имеет резко очерченных границ в пространстве, поэтому представления о размерах и формах электронного облака требует специального пояснения. Обратимся к рис. 7, на котором изображено электронное облако атома водорода. В этом облаке можно провести поверхности, на которых электронная плотность будет иметь одинаковое значение. В случае атома водорода это — сферические поверхности, внутри которых заключена большая или меньшая часть электронного облака. Если проведенная поверхность охватывает 90% заряда и массы электрона,

ее называют *граничной поверхностью*. Размеры и формы граничной поверхности отождествляют с размерами и формой электронного облака.

Рассмотрим зависимость вероятности (W)* пребывания электрона в данной точке пространства от ее отдаленности от ядра (r) на примере $1s$ -электрона атома водорода. Цифра 1 показывает, что

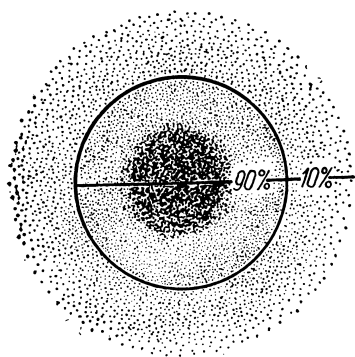


Рис. 7. Электронное облако $1s$ -электрона.

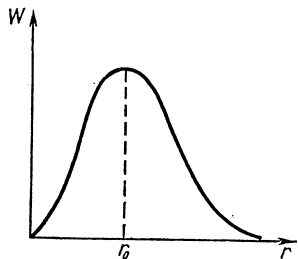


Рис. 8. Вероятность пребывания $1s$ -электрона в данной точке пространства в зависимости от ее отдаленности от ядра.

число возрастает, расстояние наиболее вероятного пребывания электрона от ядра также увеличивается, и электронное облако становится более размытым. На рис. 9 схематически показано электронное облако $2s$ -орбитали ($2s$ -электрона).

Для $2p$ -электронов (главное квантовое число $n = 2$, орбитальное квантовое число $l = 1$) кривая зависимости вероятности обнаружения электрона (W) от расстояния r имеет максимум (см. рис. 10).

главное квантовое число этого электрона $n=1$, а буква s — равенство нулю его орбитального квантового числа: $l = 0$. Из рис. 8 следует, что вероятность обнаружения электрона на малых расстояниях от ядра, так же и на больших расстояниях от ядра, близка к нулю. На некотором расстоянии от ядра r_0 вероятность нахождения электрона максимальна. Для атома водорода это расстояние точно совпадает с радиусом первой боровской орбиты и равно $0,529\text{Å}$. Однако следует иметь в виду, что, по Бору, эта величина показывает, на каком расстоянии от ядра электрон находится, а по представлениям квантовой механики это расстояние отвечает максимальной вероятности обнаружения электрона. Следовательно, в отличие от модели атома, по Бору, электрон может находиться и на других расстояниях от ядра — как меньших, так и больших $0,529\text{Å}$. Характер зависимости W от r для $1s$ -электрона свидетельствует о том, что электронное облако $1s$ -электрона обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара с ядром в центре. s -Электроны с главным квантовым числом $n = 2, 3, 4, \dots$ также обладают сферической симметрией. По мере того как главное квантовое

* $W = 4\pi r^2 \psi^2$, где W — вероятность обнаружения электрона, r — расстояние от ядра атома, ψ — волновая функция, соответствующая амплитуде волнового процесса.

Такому распределению вероятности обнаружения $2p$ -электрона соответствует форма электронного облака, напоминающая двойную грушу или восьмерку. Магнитное квантовое число $2p$ -электронов может иметь три значения: -1 ; 0 и $+1$, что соответствует ориентации «восьмерки» вдоль трех координатных осей: x , y , z . Иными словами, три p -электронных облака ориентированы в пространстве во взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому три $2p$ -электронных облака обозначают так: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Электроны всех трех $2p$ -орбиталей имеют одинаковую энергию. Форма

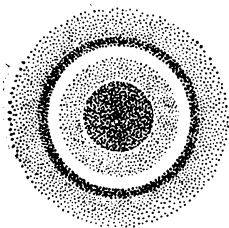


Рис. 9. Электронное облако $2s$ -электрона.

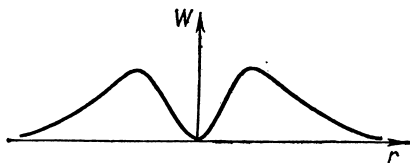


Рис. 10. Вероятность пребывания $2p$ -электрона в данной точке пространства в зависимости от ее удаленности от ядра.

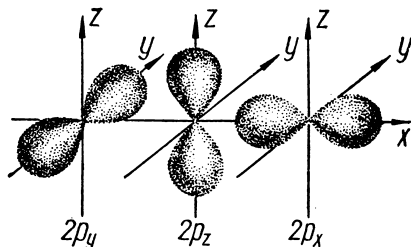


Рис. 11. Схематическое изображение электронных облаков $2p$ -электронов.

электронного облака $2p$ -орбиталей изображена на рис. 11. Как и в случае s -электронов, p -орбитали становятся более размытыми, когда главное квантовое число возрастает, однако сохраняют ту же симметрию — подобны восьмерке.

Для $3d$ -электронов (главное квантовое число $n = 3$, орбитальное квантовое число $l = 2$) возможны пять пространственных расположений электронного облака, отвечающих пяти значениям магнитного квантового числа m : -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$. Электронные облака $3d$ -электронов показаны на рис. 12. Все электроны $3d$ -орбиталей имеют одинаковую энергию.

Модели атомов элементов первых двух периодов схематически показаны на рис. 13.

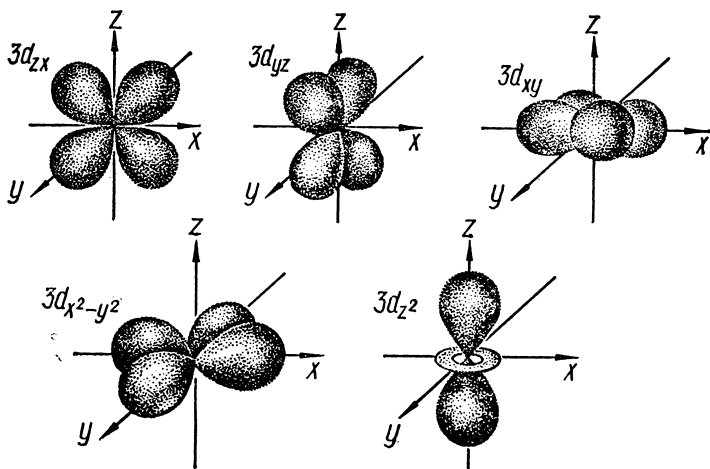


Рис. 12. Схематическое изображение электронных облаков $3d$ -электронов.

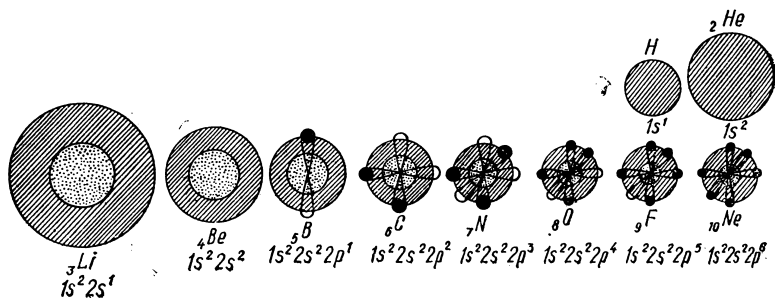


Рис. 13. Схемы моделей атомов элементов первых двух периодов.

§ 17. Структура электронной оболочки многоэлектронного атома

В атоме водорода на электрон действует только сила притяжения положительно заряженного ядра. В многоэлектронном атоме к этому взаимодействию прибавляется взаимное отталкивание электронов. Электроны внутренних слоев атома ослабляют притяжение внешнего электрона ядром, как бы *экранируют* внешний электрон от ядра. При этом экранирование оказывается неодинаковым для электронов с неодинаковой формой электронного облака. Поэтому в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного квантового числа n , но и от величины орбитального квантового числа l , определяющего форму электронного облака.

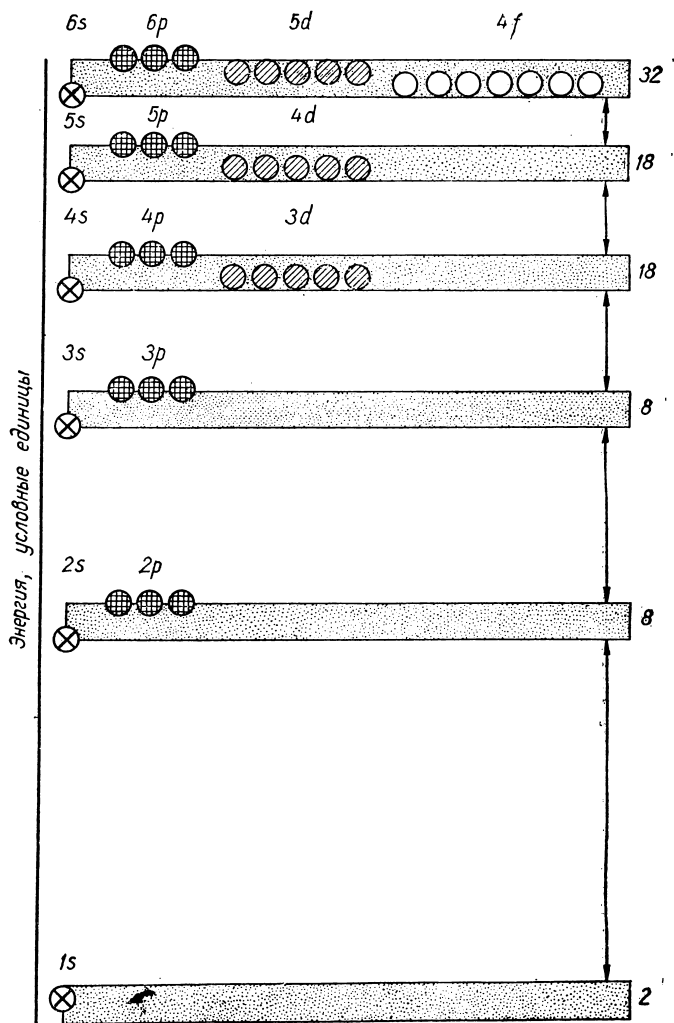


Рис. 14. Диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома.

На рис. 14 приведена диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома для $n = 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 . Из этой диаграммы видно, что самой низкой энергией обладает электрон s -орбитали, составляющий первый электронный слой. Энергия электронов второго слоя намного больше энергии электронов первого; между энергиями $2s$ - и $2p$ -электронов, составляющих второй электронный слой, есть

небольшое различие. Энергетические уровни всех орбиталей третьего электронного слоя еще выше. Однако при переходе к четвертому электронному слою и далее это правило нарушается: отдельные орбитали следующего слоя обладают меньшей энергией, чем наиболее высокие орбитали предыдущего слоя. Например, из приведенной диаграммы видно, что $4s$ -орбиталь имеет меньшую энергию, чем $3d$ -орбиталь предыдущего слоя. В общем, следует сказать, что энергия электронов ($n - 1$) d -орбитали всегда больше энергии электронов ns -орбитали и меньше энергии электронов np -орбитали. Энергия $4f$ -электронов оказывается выше энергии $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -электронов.

При заполнении электронных слоев атома в стационарном (невозбужденном) состоянии выдерживается *принцип наименьшего запаса энергии*, в соответствии с которым *наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме отвечает минимальная из возможных его энергия*. Поэтому заполнение электронных слоев начинается с уровней, характеризующихся самой низкой энергией.

Советский ученый В. М. Клечковский установил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$). В соответствии с **правилом Клечковского** заполнение электронных слоев происходит в порядке увеличения сумм главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$). Так, сумма ($n + l$) для электронов $3d$ -орбитали равна $3 + 2 = 5$, для электронов $4s$ -орбитали составляет $4 + 0 = 4$. Поэтому заполняется электронами вначале $4s$ -орбиталь, а затем $3d$ -орбиталь. Сумма ($n + l$) для электронов $4f$ -орбитали равна $4 + 3 = 7$, что также больше суммы ($n + l$) для электронов $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -орбиталей. Если для двух орбиталей суммы ($n + l$) имеют одинаковые значения, то вначале электронами заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа. Например, для электронов $3d$ - и $4p$ -орбиталей сумма $n + l = 5$ (соответственно $3 + 2$ и $4 + 1$). Но, так как для электронов $3d$ -орбитали главное квантовое число $n = 3$, а для электронов $4p$ -орбитали $n = 4$, в первую очередь заполняются $3d$ -орбитали. Лишь после того как заполнены орбитали меньших энергий, начинается заполнение орбиталей больших энергий. В табл. 1 приведены значения главного квантового числа n , орбитального квантового числа l , их суммы и последовательность заполнения электронами уровней и подуровней энергии, обозначенных на рис. 14.

При заполнении электронных слоев кроме принципа наименьшего запаса энергии выполняется **принцип Паули**, согласно которому *в атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел*. Из этого следует, что на каждой орбитали, характеризующейся определенными значениями главного n , орбитального l и магнитного m квантовых чисел, может находиться не более двух электронов, спины которых имеют противоположные знаки. Два электрона, находящиеся на одной орбитали и характеризующиеся противоположно направленными спинами, называются *спаренными*. Спины одного направления называют параллельными, а противоположных направлений — антипараллельными.

Принцип Паули позволяет рассчитать максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне и подуровне в атоме. Максимальное число электронов на подуровне с орбитальным кван-

Последовательность заполнения энергетических уровней в зависимости от суммы главного и орбитального квантовых чисел

n	l	$n + l$	Последовательность заполнения энергетических уровней	n	l	$n + l$	Последовательность заполнения энергетических уровней
1	$l = 0$	$1 + 0 = 1$	1s	4	$l = 0$	$4 + 0 = 4$	3d
					$l = 1$	$4 + 1 = 5$	4p
					$l = 2$	$4 + 2 = 6$	5s
					$l = 3$	$4 + 3 = 7$	4d
2	$l = 0$	$2 + 0 = 2$	2s	5	$l = 0$	$5 + 0 = 5$	5p
	$l = 1$	$2 + 1 = 3$	2p		$l = 1$	$5 + 1 = 6$	6s
					$l = 2$	$5 + 2 = 7$	4f
3	$l = 0$	$3 + 0 = 3$	3s	6	$l = 0$	$6 + 0 = 6$	5d
	$l = 1$	$3 + 1 = 4$	3p				
	$l = 2$	$3 + 2 = 5$	4s				

товым числом l равно $2(2l + 1)$. При $l = 0$ (s-подуровень) магнитное квантовое число тоже равно нулю. Следовательно, на s-подуровне имеется всего одна орбиталь, и максимальное число электронов на s-подуровне каждого электронного слоя равно двум. При $l = 1$ (p-подуровень) магнитное квантовое число m может принимать три значения. На трех p-орбиталях может находиться не более шести электронов. При $l = 2$ (d-подуровень) магнитное квантовое число может принимать пять значений и, следовательно, на пяти d-орбиталях может находиться до десяти электронов. Итак: на одной s-орбитали не более 2 электронов, на трех p-орбиталях не более 6, на пяти d-орбиталях не более 10, на семи f-орбиталях может находиться не более 14 электронов.

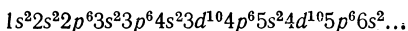
Строение каждого электронного слоя зависит от значения главного квантового числа. Так, K-слой ($n = 1$) содержит лишь одну s-орбиталь; L-слой ($n = 2$) состоит из одной 2s-орбитали и трех 2p-орбиталей; M-слой ($n = 3$) состоит из одной 3s-орбитали, трех 3p-орбиталей и пяти 3d-орбиталей; N-слой ($n = 4$) содержит одну 4s-орбиталь, три 4p-орбитали, пять 4d-орбиталей и семь 4f-орбиталей и т. д. Электронная емкость слоя, определяемая максимальным количеством электронов в данном электронном слое, описывается формулой

$$N = 2n^2,$$

где N — максимальное количество электронов с главным квантовым числом n . Рассчитанное по этой формуле максимальное количество электронов в каждом слое оказывается равным: для K-слоя 2 электронам; для L-слоя — 8; для M-слоя — 18; для N-слоя — 32 электронам и т. д.

Расположение электронов по слоям и орбиталям называется *электронной конфигурацией*. При записи электронных конфигура-

ций указывают значение главного квантового числа, затем — буквами s, p, d, f и т. д. — значение орбитального квантового числа, а сверху справа над буквой — число электронов на данных орбиталях. Например, запись $2p^4$ означает, что во втором электронном слое на p -орбиталях находится четыре электрона. Последовательность заполнения электронами орбиталей различных электронных слоев можно представить следующим образом:



В сокращенных формулах, выражающих распределение электронов в атомах, часто указывают лишь число электронов в каждом электронном слое. В качестве примера рассмотрим распределение по орбиталям электронов атома хлора. Порядковый номер хлора в периодической системе элементов — 17. Это значит, что положительный заряд ядра атома хлора уравнивается 17 электронами. На заполнение K -слоя идет два электрона, второй электронный слой может вместить 8 электронов. Остальные 7 электронов располагаются в третьем слое M . Емкость этого слоя — 18 электронов, следовательно, она вполне достаточна, чтобы принять 7 электронов. Электронную конфигурацию атома хлора записывают так: $_{17}Cl_{17} - 2, 8, 7$.

§ 18. Периодический закон Д. И. Менделеева

По мере накопления сведений о свойствах химических элементов возникла настоятельная необходимость в их классификации. Ко времени открытия Менделеевым периодического закона было известно уже свыше 60 элементов. Многие химики пытались разработать систематику элементов. Этим занимались Шанкуртуа во Франции, Мейер и Деберейнер в Германии, Ньюлендс в Англии и др. Так, Ньюлендс заметил, что при размещении элементов в порядке возрастания их атомных весов химические свойства восьмого элемента подобны свойствам первого. Этой закономерности он дал название *закона октав*. Деберейнер составлял *триады* из сходных в химическом отношении элементов, указывая, что в триадах атомный вес среднего элемента приблизительно равен среднему арифметическому атомных весов двух крайних элементов. Шанкуртуа разместил элементы в порядке возрастания атомных весов по винтовой линии, описанной вокруг цилиндра. Сходные элементы при этом располагались друг под другом. Мейер, разместив элементы в порядке увеличения их атомных весов, получил шесть групп подобных элементов. Однако никто из названных исследователей не сумел за этими отдельными аналогиями увидеть один из основных законов химии. Эта задача была блестяще решена в 1869 г. гениальным русским ученым Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834—1907). Открытый им *периодический закон* и созданная на его основе *периодическая система элементов* стали фундаментом современной химии.

Изучая свойства химических элементов, Д. И. Менделеев пришел к выводу, что многие из них определяются их атомным весом (атомной массой). Поэтому в основу систематики элементов он положил атомную массу как «точное, измеримое и никакому сомнению

не подлежащее» свойство. По мнению Менделеева, «масса вещества есть именно свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами их, с другой стороны».

Менделеев разместил все известные в то время элементы в порядке возрастания их атомных масс и обнаружил, что в полученном ряду наблюдается периодичность свойств элементов. Например, в ряду от Li к F по мере увеличения атомной массы наблюдалось закономерное изменение химических свойств элементов и их соединений. Литий является типичным металлом, у следующего за ним элемента — бериллия металлические свойства выражены уже значительно слабее. По величине атомной массы за бериллием идет бор — элемент с неметаллическими свойствами. В ряду элементов от углерода до фтора происходит усиление неметаллических свойств, и фтор уже выступает как типичный неметалл. Следующий за фтором элемент — натрий резко отличается по свойствам от фтора, но проявляет большое сходство с литием. При переходе от натрия к хлору вновь наблюдается постепенное ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств. Периодически повторяются не только химические свойства элементов, но и формы их соединений. Например, литий образует с кислородом соединение состава Li_2O , аналогичную форму имеет соединение натрия с кислородом Na_2O . Д. И. Менделеев сформулировал открытый им закон так: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов.*

Первый вариант периодической системы элементов Д. И. Менделеев опубликовал в 1869 г. Все элементы ученый разместил в порядке увеличения их атомных весов, однако с таким расчетом, чтобы подобные по свойствам элементы оказались друг под другом.

Сходные элементы, вошедшие в один вертикальный ряд, Менделеев объединил в *группы*. Последовательность элементов, в пределах которой закономерно изменяются свойства элементов от типичного металла до типичного неметалла, была названа *периодом*.

В настоящее время известно много вариантов периодической системы элементов, однако наиболее удобной остается таблица, предложенная Менделеевым. В первоначальный вариант таблицы позже были внесены некоторые дополнения. Часть из них была сделана еще самим Д. И. Менделеевым.

Современная периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева состоит из семи периодов и восьми групп (см. форзац книги). В настоящее время таблица содержит 105 элементов. При составлении периодической системы Д. И. Менделеев, беря за основу атомные массы элементов, не оставлял без внимания их химические свойства. Так, в некоторых случаях в таблице нарушен принцип возрастания атомных масс. Например, теллур, атомная масса которого больше атомной массы иода, стоит перед иодом. В противном случае иод находился бы в одной группе с серой, а не с хлором, с которым он проявляет большое сходство. Это же относится и к паре элементов калий — аргон. Атомная масса калия меньше атомной массы аргона, однако Менделеев поместил калий после аргона, поэтому калий оказался в одной группе с другими щелочными металлами.

При составлении периодической системы Менделееву пришлось преодолеть немало трудностей, связанных с тем, что одни элементы в то время еще не были открыты, свойства других были еще мало изучены, атомные массы третьих были определены неправильно.

Менделеев глубоко верил в правильность открытого им закона, он был твердо убежден в том, что периодический закон отражает объективную реальность. На основании периодической системы Менделеев исправил атомные веса ряда элементов, предсказал существование в природе нескольких еще не открытых элементов и даже описал свойства этих элементов и их соединений. В течение последующих пятнадцати лет один за другим были открыты предсказанные Менделеевым элементы: в 1875 г. француз Лекок де Буабодран открыл элемент номер 31, назвав его галлием; в 1879 г. швед Нильсон открыл элемент номер 21 и назвал его скандием; в 1886 г. немец Винклер открыл элемент 32, который был назван германием.

Менделеев вывел физические и химические свойства этих трех элементов на основании свойств окружающих их в таблице элементов. Например, атомную массу и плотность элемента номер 21 он рассчитал как среднее арифметическое атомных масс и плотностей бора, иттрия, кальция и титана.

Ниже, в качестве примера, приведены свойства элемента с порядковым номером 32 — германия, которые были предсказаны Менделеевым и впоследствии экспериментально подтверждены Винклером.

Свойства элемента № 32, предсказанные Менделеевым в 1871 г.:

атомный вес — 72;
серый тугоплавкий металл;
плотность — 5,5 г/см³;
должен получаться восстановлением оксида водородом;
формула оксида — O_2 ;
плотность оксида — 4,7 г/см³;
хлорид ЭCl_4 , жидкость;
плотность ЭCl_4 — 1,9 г/см³;
температура кипения ЭCl_4 — 90°C.

Свойства германия, установленные опытным путем в 1886 г.:

атомный вес — 72,6;
серый тугоплавкий металл;
плотность — 5,35 г/см³;
получается восстановлением оксида водородом;
формула оксида GeO_2 ;
плотность оксида — 4,7 г/см³;
хлорид GeCl_4 , жидкость;
плотность GeCl_4 — 1,887 г/см³;
температура кипения GeCl_4 — 90°C.

Открытие предвиденных Менделеевым элементов и блестящее совпадение предсказанных им свойств с установленными опытным путем привело к всеобщему признанию периодического закона.

Следует отметить, что Менделеев сомневался в возможности резкого перехода от таких активных неметаллов, какими являются галогены, к щелочным металлам. Он полагал, что этот переход должен быть более плавным. Вскоре это научное предвидение Менделеева оправдалось: были открыты инертные газы. Для них в периодической системе не было свободных мест и они были выделены в самостоятельную группу. С целью подчеркнуть большую химическую инертность этих элементов группа была названа нулевой.

§ 19. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Современная периодическая система элементов имеет семь периодов, из которых I, II и III содержат по одному ряду элементов и называются *малыми периодами*, а IV, V, VI и VII называются *большими периодами*. IV, V и VI периоды содержат по два ряда эле-

ментов, VII период — незаконченный. Все периоды, за исключением первого, содержащего лишь два элемента, начинаются щелочным металлом и заканчиваются инертным газом.

В больших периодах переход свойств от активного металла к инертному газу происходит более плавно, чем в малых периодах. Большие периоды состоят из *четных* и *нечетных* рядов. В этих периодах наблюдается двойная периодичность: помимо характерного для всех периодов изменения свойств от щелочного металла до инертного газа наблюдается также изменение свойств в пределах четного ряда и отдельно — в пределах нечетного ряда. Например, в четном ряду IV периода валентность изменяется от единицы у калия до семи у марганца; после триады железо — кобальт — никель происходит такое же изменение валентности в нечетном ряду: от единицы у меди до семи у брома. Подобная двойная периодичность наблюдается и в других больших периодах.

У элементов четных рядов преобладают металлические свойства, и их ослабление слева направо замедлено. В нечетных рядах происходит заметное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических.

Особое положение в периодической системе занимают элемент номер 57 — лантан и следующие за ним 14 элементов, объединенные под названием *лантаноидов*. Эти элементы по химическим свойствам похожи на лантан и очень сходны между собой. Поэтому в периодической системе лантану и лантаноидам отведена одна клетка. Аналогичным образом в одну клетку VII периода помещен элемент номер 89 — актиний и следующие за ним 14 элементов — так называемые *актиноиды*. Элементы II и III периодов Менделеев назвал *типическими*. Подгруппы, содержащие типические элементы, называются *главными*. Элементы четных рядов составляют *побочные подгруппы*.

Элементы главных подгрупп по своим химическим свойствам значительно отличаются от элементов побочных подгрупп. Особенно наглядно это различие выступает на примере VII группы. Здесь элементы главной подгруппы четко проявляют неметаллические свойства, в то время как для элементов побочной подгруппы характерны металлические свойства.

В VIII группе в каждой клетке периодической системы находится по три элемента: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Номер группы, как правило, показывает высшую валентность элемента по кислороду. Ряд исключений существует для элементов подгруппы меди и VIII группы. Так, медь, серебро и золото образуют соединения, в которых валентность этих элементов достигает 3. Из элементов VIII группы валентность 8 проявляют только осмий и рутений. Из VII группы фтор имеет валентность только 1, а высшая валентность по кислороду для других галогенов равна 7.

Элементы главных подгрупп характеризуются также валентностью по водороду. Летучие водородные соединения образуют элементы IV, V, VI и VII групп. Валентность по водороду при переходе от элементов IV группы к элементам VII группы уменьшается от 4 до 1. Напротив, валентность этих же элементов по кислороду в том же направлении возрастает от 4 до 7. При этом сумма валентностей по кислороду и водороду для неметаллов этих групп остается равной 8. Следовательно, зная валентность элемента по

кислороду, можно определить его валентность по водороду (и наоборот). Например, сера находится в шестой группе периодической системы элементов, следовательно, ее высшая валентность по кислороду равна 6. Валентность же ее по водороду равна 2. Соединение серы с водородом должно иметь формулу H_2S .

В группах с увеличением атомной массы элемента усиливаются его металлические свойства. Особенно четко это проявляется в главных подгруппах. Наиболее сильно металлические свойства выражены у франция и цезия, неметаллические — у фтора.

Итак, в периодической системе свойства элементов (их атомная масса, валентность, характер химических соединений и т. д.) изменяются как по периодам, так и по группам. Следовательно, место каждого элемента в таблице определяется его свойствами и, наоборот, каждое место характеризуется сочетанием определенных свойств. Это позволяет довольно точно предсказать свойства элемента, если известно его положение в таблице.

Рассмотрим, например, элемент с порядковым номером 12. Принимая во внимание положение этого элемента во II группе периодической системы, можно сказать, что валентность элемента должна быть равна 2, а образуемый им оксид должен иметь формулу ЭО. Справа от него стоит металл алюминий. Из этого можно заключить, что описываемый элемент — тоже металл, причем довольно активный. Он должен вытеснять водород из кислот, так как расположенный над ним бериллий растворяется в кислотах с выделением водорода. Соединений с водородом элемент давать не должен или, по крайней мере, эти соединения будут очень непрочными. Оксид ЭО должен иметь основные свойства, возможно, слабо выраженные амфотерные, так как элемент располагается между щелочным металлом натрием и алюминием, оксид которого обладает амфотерными свойствами.

Атомная масса элемента как среднее арифметическое атомных масс окружающих его элементов (натрия, алюминия, бериллия и кальция) должна быть равна $\frac{23 + 27 + 9 + 40}{4} = 25$. Определенные таким путем свойства элемента хорошо согласуются со свойствами магния, занимающего это место в периодической системе.

* * *

Распространенность химических элементов в природе также связана с их положением в периодической системе. Наиболее широко распространены элементы первых четырех рядов периодической системы. Легких элементов в земной коре значительно больше, чем тяжелых. Элементов с четными порядковыми номерами значительно больше (86% массы земной коры), чем элементов с нечетными порядковыми номерами. Более 99% массы земной коры составляют одиннадцать элементов с атомной массой меньше 60 у. е.

Число, выражающее среднее содержание данного химического элемента в земной коре, называется *кларком* этого элемента. Чаще всего кларки элементов выражают в весовых процентах, принимая за 100% массу земной коры. Наибольший кларк (49,13) имеет кислород. По мере уменьшения кларка за кислородом следуют

кремний, алюминий, железо, кальций, натрий и др. На рис. 15 приведена диаграмма, показывающая распространенность элементов в земной коре.

Периодическая система элементов позволяет предвидеть не только химические свойства элементов, но и многие физические свойства простых веществ и соединений. Известно, например, что температура плавления, температура кипения, плотность изменяются периодически с увеличением атомной массы. Не соблюдается периодичность изменений атомных масс, теплостей, рентгеновских спектров элементов.

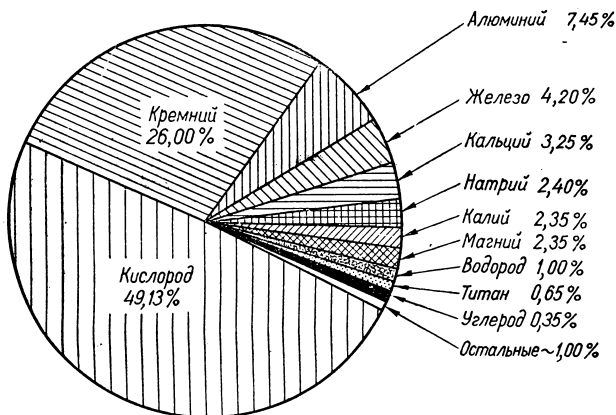


Рис. 15. Диаграмма распространенности элементов в земной коре.

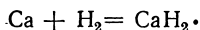
§ 20. Строение атома и периодическая система элементов

Между положением атома в периодической системе элементов и распределением его электронов по энергетическим уровням наблюдается определенная связь.

Количество электронных слоев в атоме соответствует номеру периода, в котором находится данный элемент. У атомов элементов первого периода электроны расположены в первом, *K*-слое, характеризуемом самой низкой энергией. Электроны в атомах элементов второго периода расположены в двух электронных слоях: *K* и *L*. У элементов третьего периода электроны размещены в трех слоях: *K*, *L* и *M*. У элементов четвертого периода заполнение *N*-слоя начинается еще до того, как завершится заполнение предыдущего *M*-слоя. Это происходит потому, что *4s*-электроны обладают меньшей энергией, чем *3d*-электроны. Подобное же явление наблюдается и в последующих периодах. Поэтому число элементов во всех периодах, начиная с третьего, не совпадает с электронной емкостью последнего электронного слоя.

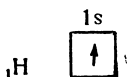
Проследим последовательность заполнения электронных слоев атомов в зависимости от положения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

В первом электронном слое согласно формуле $N = 2n^2$ может разместиться не более двух электронов. Поэтому в первом периоде находятся только два элемента: водород и гелий. Водород, занимающий первое место в периодической системе, имеет один электрон. Заряд его ядра равен $+1$. Следовательно, электронная формула атома водорода — $1s^1$. При химических реакциях атом водорода может отдавать этот электрон другим элементам, превращаясь при этом в положительно заряженный ион (катион) водорода H^+ . Емкость электронного слоя K равна двум, поэтому атом водорода может присоединить к себе еще один электрон, заполнив слой K . При этом атом водорода превращается в однозарядный анион H^- . Атом водорода присоединяет электрон при взаимодействии с активными металлами, например:

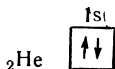


Рассматривая электронное строение атомов, условились разрешенные орбитали обозначать отдельными клетками («квантовыми ячейками»), а находящиеся на этих орбиталях электроны — стрелками.

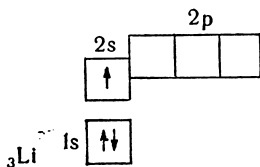
Наиболее устойчивому состоянию электрона отвечает минимальное значение его энергии. Поэтому в атоме водорода электрон находится на $1s$ -орбитали, обладающей самой низкой энергией, и электронную структуру атома водорода можно представить схемой



Порядковый номер гелия — 2, заряд его ядра $+2$; два электрона K -слоя исчерпывают емкость этого слоя. Законченный наружный электронный слой обуславливает повышенную устойчивость атома. У атома гелия на $1s$ -орбитали содержится два электрона, обладающие, в соответствии с принципом Паули, антипараллельными спинами:



Литий занимает третье место в таблице, заряд его ядра $(+3)$ уравнивается зарядами трех электронов, два из которых заполняют K -слой, а третий — располагается на следующем L -слое, емкость которого равна 8. Электронная структура лития — $1s^2 2s^1$ выражается схемой

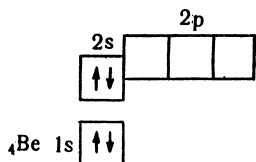


Из этой схемы видно, что электроны в атоме лития расположены в двух слоях, причем первый из них заполнен целиком. Второй слой состоит из четырех орбиталей (одной s - и трех p -орбиталей).

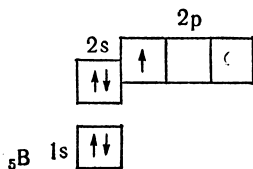
Второй слой характеризуется более высокой энергией, чем первый, а энергия его p -орбиталей несколько выше, чем энергия s -орбитали этого же слоя. В атоме лития на $2s$ -орбитали находится один электрон, в то время как три $2p$ -орбитали остаются вакантными. Во время химических реакций атом лития отдает один $2s$ -электрон, превращаясь в однозарядный ион Li^+ , при этом его заполненный K -слой становится наружным.

У следующих за литием элементов второго периода заряд ядра последовательно увеличивается на единицу и соответственно на единицу возрастает число электронов.

Электронная структура бериллия — $1s^2 2s^2$ — выражается схемой



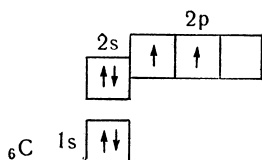
p -Орбитали атома бериллия, так же как у лития, остаются незанятыми. Электронная конфигурация следующего за бериллием элемента бора записывается формулой $1s^2 2s^2 2p^1$, что соответствует схеме



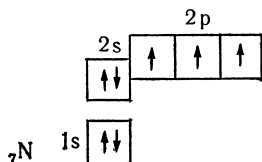
В атоме бора пятый электрон занимает одну из трех вакантных p -орбиталей.

У углерода — $1s^2 2s^2 2p^2$ — число электронов на p -орбитали возрастает до двух. Второй p -электрон может занять новую орбиталь или орбиталь, на которой уже есть один электрон. Каким именно образом будет происходить заполнение орбиталей, определяется **правилом Гунда**: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально. Если два электрона займут одну орбиталь $\boxed{\uparrow\downarrow \mid \mid}$, то их суммарный спин будет равен нулю. Заполнение электронами двух орбиталей $\boxed{\uparrow \mid \uparrow \mid \mid}$ даст суммарный спин, равный -1 .

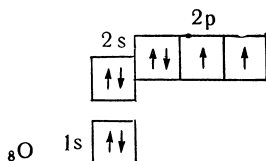
Следовательно, электронное строение атома углерода в невозбужденном состоянии должно выражаться схемой



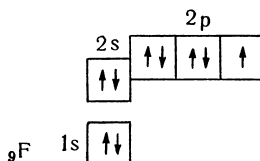
При переходе от углерода к азоту заряд ядра атома и число электронов возрастают на единицу. В соответствии с правилом Гунда, третий p -электрон займет свободную еще орбиталь и электронная структура атома азота выразится формулой $1s^2 2s^2 2p^3$ и схемой



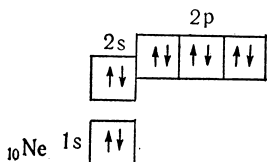
Совершенно очевидно, что у атома кислорода — $1s^2 2s^2 2p^4$ — один из 2 p -электронов будет спаренным:



У атома фтора — $1s^2 2s^2 2p^5$ — появляется еще один $2p$ -электрон и схема его электронной структуры будет иметь вид

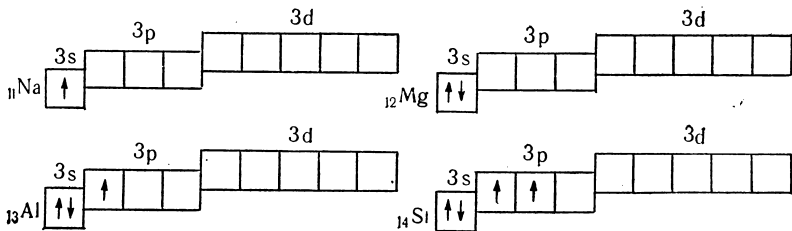


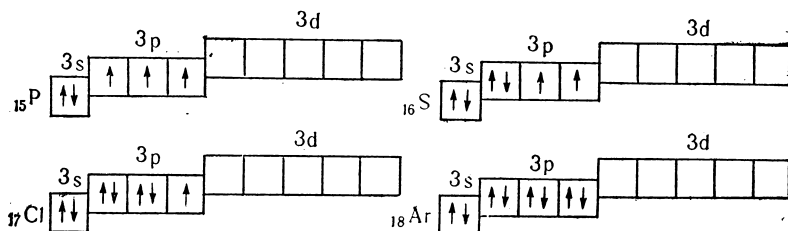
У атома неона — $1s^2 2s^2 2p^6$ — завершается заполнение $2p$ -орбитали, и тем самым заполнение второго электронного слоя, емкость которого равна 8:



Неоном заканчивается второй период системы элементов. Из сказанного видно, что элементы одного и того же периода имеют одинаковое количество электронных слоев. Поэтому в одном периоде по мере увеличения заряда ядра увеличивается сила притяжения электронов к ядру, что вызывает уменьшение радиуса атома. Например, при переходе от лития к фтору заряд ядра атома растет от 3 до 9, а радиус атома постепенно уменьшается от 1,57 до 0,64 Å. Согласно закону Кулона, притяжение электронов ядром в пределах периода слева направо увеличивается. В этом же ряду ослабевают металлические свойства, а неметаллические, напротив, становятся все более выраженными и достигают максимального проявления у фтора. Если атом лития легко теряет электрон L -слоя, то у последующих элементов этого периода тенденция к потере электронов ослабевает по мере увеличения числа электронов в L -слое. Так, у атома углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$), имеющего в L -слое $2s$ - и $2p$ -электроны, способность отдавать электроны или присоединять их до заполнения L -слоя примерно одинакова. У атома кислорода преобладает стремление к присоединению электронов, а фтор вообще не проявляет положительной валентности. Атомы элементов второго периода, присоединяющие во время реакций электроны до заполнения L -слоя, приобретают электронную конфигурацию неона, замыкающего данный период. Если атомы приобретают устойчивую электронную конфигурацию, теряя электроны своего последнего электронного слоя, то их электронная структура становится такой же, как у инертного газа предыдущего периода.

Третий период открывает натрий — элемент с порядковым номером 11. Имеющиеся у атома натрия 11 электронов заполняют электронные слои следующим образом: в K -слое — два электрона, в L -слое — восемь электронов, один электрон находится в M -слое ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$). Не показывая заполненных целиком слоев, электронную структуру атомов элементов третьего периода можно представить в виде схем:





Атомы элементов третьего периода имеют три электронных слоя, причем последний слой состоит из одной s -орбитали, трех p -орбиталей и пяти d -орбиталей. Однако фактически в атомах элементов этого периода заполняются электронами лишь s - и p -орбитали. Подобно второму, третий период начинается с элемента, содержащего во внешнем слое один s -электрон, и, далее, в пределах периода происходит последовательное заселение электронами s - и p -орбиталей. Вследствие этого строение внешнего электронного слоя соответствующих элементов второго и третьего периодов оказывается аналогичным. Так, у атомов лития и натрия имеется по одному s -электрону; у атомов бериллия и магния — по два s -электрона; у атомов бора и алюминия — по два s - и одному p -электрону и т. д. Следовательно, с увеличением заряда ядра строение внешних электронных слоев атомов периодически повторяется.

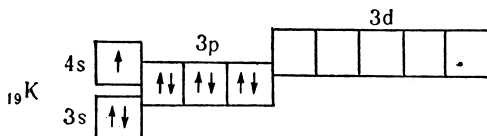
У следующих за натрием элементов этого периода происходит последовательное накопление электронов в M -слое до восьми (у атома аргона). Электронная емкость M -слоя равна 18, т. е. в этом слое остаются незаполненными еще десять вакантных мест на пяти $3d$ -орбиталях. Как и у элементов второго периода, по мере увеличения заряда ядра атома у элементов третьего периода происходит некоторое уменьшение радиуса атома и снижение способности атомов отдавать электроны, зато увеличивается их способность к присоединению электронов.

Третий период заканчивается инертным газом аргоном — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Подобно второму, третий период состоит из восьми элементов и является малым периодом.

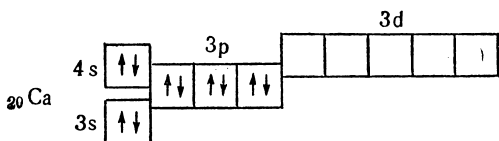
Четвертый период начинается элементом калием, имеющим порядковый номер 19, и заканчивается элементом номер 36 — криптоном. Это большой период — он состоит из двух рядов и содержит 18 элементов. Порядок заполнения электронных слоев в атомах больших периодов более сложен.

Рассмотрим электронную структуру атомов элементов четвертого периода.

В атоме калия 19 электронов располагаются по электронным слоям следующим образом: в K -слое — два, в L -слое — восемь, в M -слое — восемь, девятнадцатый электрон находится в N -слое, что соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ и схеме

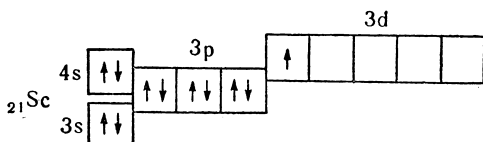


20-й электрон атома кальция также располагается в наружном слое на 4s-орбитали. Электронная структура атома этого элемента напоминает электронную структуру атомов предыдущего: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

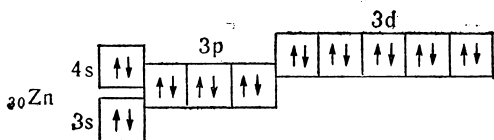


У калия и кальция порядок расположения электронов по электронным слоям такой же, как и у элементов малых периодов: происходит заполнение s-орбиталей. Различие в последовательности заполнения начинается с 21-го элемента — скандия.

Как мы видели, четвертый электронный слой начинает заполняться уже тогда, когда в третьем электронном слое еще остаются незаполненными пять d-орбиталей. Начиная со скандия происходит дальнейшее заполнение всех вакантных орбиталей, в то время как достройка N-слоя временно прекращается в связи с различием энергии орбиталей (см. рис. 14). 21-й электрон атома скандия попадает в M-слой на 3d-орбиталь: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^2$ *



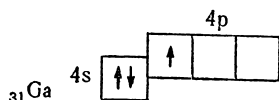
У следующих за скандием элементов — титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка — происходит заселение электронами 3d-орбиталей. Построение третьего слоя завершается у атома цинка, которому соответствует формула электронного строения $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ и схема



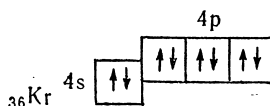
Достройка четвертого электронного слоя возобновляется с 31-го элемента — галлия, получающего электрон на 4p-орбиталь.

* В электронных формулах принято записывать сначала все электроны с данным значением главного квантового числа и лишь затем переходить к указанию электронов с более высоким значением главного квантового числа. Поэтому порядок записи и порядок заполнения энергетических подуровней не всегда совпадают. Например, в электронной формуле атома скандия 3d-орбиталь обозначена раньше 4s-орбитали, хотя в действительности они заполняются в обратной последовательности.

Электронная структура его атома выражается такой формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^1$ и схемой



Период заканчивается инертным газом криптоном. Строение электронной оболочки его атома ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6$) можно представить схемой



Элементы с порядковыми номерами от 21 до 30 называются *переходными элементами*. У переходных элементов происходит заполнение *d*- или *f*-орбиталей второго снаружи или лежащего еще более глубоко электронного слоя. Их разделяют на три группы: главную, или *d*-группу; лантаноиды и актиноиды.

К главной группе принадлежат три ряда переходных элементов: первый ряд — Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; второй ряд — Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd; третий ряд — La, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg.

У атомов элементов первого ряда происходит заполнение электронами *3d*-орбиталей, во втором ряду переходных элементов достраиваются *4d*-орбитали, а у элементов третьего ряда — *5d*-орбитали атомов. Каждый ряд содержит десять элементов, так как электронная емкость пяти *d*-орбиталей равна десяти.

Вторую группу переходных элементов составляют лантаноиды: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. У атомов элементов этого ряда заполняются *4f*-орбитали третьего снаружи электронного слоя. Для главного квантового числа 4 максимальное значение орбитального квантового числа равно 3. В таком случае магнитное квантовое число может принимать значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ и в четвертом слое должно быть семь *f*-орбиталей, суммарная емкость которых равна 14 электронам. Из этого следует, что в группу лантаноидов должно входить 14 элементов.

Третью группу переходных элементов составляют актиноиды: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. У атомов этих элементов электронами заполняются *5f*-орбитали, емкость которых также равна 14.

Таким образом, к переходным элементам принадлежат 58 элементов. Они все имеют на внешнем слое по два, иногда по одному электрону, и поэтому проявляют металлические свойства.

В табл. 2 показана последовательность заполнения электронных слоев атомов известных в настоящее время элементов.

Заполнение *M*-слоя электронами (от девятого до восемнадцатого) обуславливает очень медленное изменение свойств элементов в четном ряду. Только в нечетном ряду, когда начинает запол-

Электронные конфигурации атомов элементов

Порядковый номер	Элемент	$n = 1$							$n = 2$				$n = 3$			$n = 4$				$n = 5$				$n = 6$			$n = 7$
		$1s$							$2s$				$3s$			$4s$				$5s$				$6s$			$7s$
1	Водород	1																									
2	Гелий	2																									
3	Литий	2	1																								
4	Бериллий	2	2																								
5	Бор	2	2	1																							
6	Углерод	2	2	2																							
7	Азот	2	2	3																							
8	Кислород	2	2	4																							
9	Фтор	2	2	5																							
10	Неон	2	2	6																							
11	Натрий	2	2	6	1																						
12	Магний	2	2	6	2																						
13	Алюминий	2	2	6	2	1																					
14	Кремний	2	2	6	2	2																					
15	Фосфор	2	2	6	2	3																					
16	Сера	2	2	6	2	4																					
17	Хлор	2	2	6	2	5																					
18	Аргон	2	2	6	2	6																					
19	Калий	2	2	6	2	6	1																				
20	Кальций	2	2	6	2	6	2																				
21	Скандий	2	2	6	2	6	1																				
22	Титан	2	2	6	2	6	2																				
23	Ванадий	2	2	6	2	6	3																				
24	Хром	2	2	6	2	6	5																				
25	Марганец	2	2	6	2	6	5																				
26	Железо	2	2	6	2	6	6																				
27	Кобальт	2	2	6	2	6	7																				
28	Никель	2	2	6	2	6	8																				
29	Медь	2	2	6	2	6	10																				
30	Цинк	2	2	6	2	6	10																				
31	Галлий	2	2	6	2	6	10	1																			
32	Германий	2	2	6	2	6	10	2																			
33	Мышьяк	2	2	6	2	6	10	2																			
34	Селен	2	2	6	2	6	10	4																			
35	Бром	2	2	6	2	6	10	5																			
36	Криптон	2	2	6	2	6	10	6																			
37	Рубидий	2	8			18	2	6												1							
38	Стронций	2	8			18	2	6												2							
39	Иттрий	2	8			18	2	6												2							
40	Цирконий	2	8			18	2	6												2							
41	Ниобий	2	8			18	2	6												4							
42	Молибден	2	8			18	2	6												5							
43	Технеций	2	8			18	2	6												5							
44	Рутений	2	8			18	2	6												7							
45	Родий	2	8			18	2	6												8							
46	Палладий	2	8			18	2	6												10							
47	Серебро	2	8			18	2	6												10							
48	Кадмий	2	8			18	2	6												10							
49	Индий	2	8			18	2	6												10							
50	Олово	2	8			18	2	6												10							
51	Сурьма	2	8			18	2	6												10							
52	Теллур	2	8			18	2	6												10							
53	Иод	2	8			18	2	6												10							
54	Ксенон	2	8			18	2	6												10							
55	Цезий	2	8			18	2	6												10							
56	Барий	2	8			18	2	6												10							
57	Лантан	2	8			18	2	6												10							
58	Церий	2	8			18	2	6												10							
59	Празеодим	2	8			18	2	6												10							

Порядковый номер	Элемент	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$			$n = 4$				$n = 5$				$n = 6$			$n = 7$			
		1s	2s	2p	3s	3p		3d	4s	4p		4d	4f	5s	5p		5d	5f	6s	6p		6d	7s
60	Неодим	2	8					18	2	6	10	4	2	6				2					
61	Прометий	2	8					18	2	6	10	5	2	6				2					
62	Самарий	2	8					18	2	6	10	6	2	6				2					
63	Европий	2	8					18	2	6	10	7	2	6				2					
64	Гадолиний	2	8					18	2	6	10	7	2	6		1		2					
65	Тербий	2	8					18	2	6	10	9	2	6				2					
66	Диспрозий	2	8					18	2	6	10	10	2	6				2					
67	Гольмий	2	8					18	2	6	10	11	2	6				2					
68	Эрбий	2	8					18	2	6	10	12	2	6				2					
69	Тулий	2	8					18	2	6	10	13	2	6				2					
70	Иттербий	2	8					18	2	6	10	14	2	6				2					
71	Лютеций	2	8					18	2	6	10	14	2	6		1		2					
72	Гафний	2	8					18			32		2	6		2		2					
73	Тантал	2	8					18			32		2	6		3		2					
74	Вольфрам	2	8					18			32		2	6		4		2					
75	Рений	2	8					18			32		2	6		5		2					
76	Осмий	2	8					18			32		2	6		6		2					
77	Иридий	2	8					18			32		2	6		7		2					
78	Платина	2	8					18			32		2	6		9		1					
79	Золото	2	8					18			32		2	6		10		1					
80	Ртуть	2	8					18			32		2	6		10		2					
81	Таллий	2	8					18			32		2	6		10		2		1			
82	Свинец	2	8					18			32		2	6		10		2		2			
83	Висмут	2	8					18			32		2	6		10		2		3			
84	Полоний	2	8					18			32		2	6		10		2		4			
85	Астат	2	8					18			32		2	6		10		2		5			
86	Радон	2	8					18			32		2	6		10		2		6			
87	Франций	2	8					18			32		2	6		10		2		6			1
88	Радий	2	8					18			32		2	6		10		2		6			2
89	Активный	2	8					18			32		2	6		10		2		6		1	2
90	Торий	2	8					18			32		2	6		10		2		6		2	2
91	Протактиний	2	8					18			32		2	6		10		2		6		1	2
92	Уран	2	8					18			32		2	6		10		2		6		1	2
93	Нептуний	2	8					18			32		2	6		10		4		2		1	2
94	Плутоний	2	8					18			32		2	6		10		6		2		6	2
95	Америций	2	8					18			32		2	6		10		7		2		6	2
96	Кюрий	2	8					18			32		2	6		10		7		2		6	1
97	Берклий	2	8					18			32		2	6		10		8		2		6	2
98	Калифорний	2	8					18			32		2	6		10		9		2		6	2
99	Эйнштейний	2	8					18			32		2	6		10		11		2		6	2
100	Фермий	2	8					18			32		2	6		10		12		2		6	2
101	Менделевий	2	8					18			32		2	6		10		13		2		6	2
102	Нобелий	2	8					18			32		2	6		10		14		2		6	2
103	Лоуренсий	2	8					18			32		2	6		10		14		2		6	1
104	Курчатовий	2	8					18			32		2	6		10		14		2		6	2

няться внешний электронный слой атома, свойства элементов вновь закономерно изменяются, как у элементов II и III периодов.

Атомы хрома и меди во внешнем электронном слое имеют по одному электрону. Это связано с устойчивостью электронных структур, имеющих на *d*-орбиталях пять или десять электронов.

Заполнение электронных слоев в пятом, большом периоде происходит аналогично. У рубидия и стронция электроны размещаются в пятом, *О*-слое, а у элементов с иттрия до индия происходит

достройка N -слоя до 18 электронов, и только после этого возобновляется заполнение O -слоя до восьми электронов.

В шестом периоде в особую группу выделены лантаноиды — элементы, очень сходные между собой по химическим свойствам. Все они содержат в P -слое по два электрона, в O -слое — по восемь электронов* и отличаются лишь числом электронов в третьем снаружи N -слое, который заполняется у лантаноидов электронами с 19-го по 32-й. Следовательно, у лантаноидов происходит заполнение $4f$ -орбиталей. Так, электронная конфигурация лютетия имеет такой вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5d^1 6s^2$.

Седьмой период начинается францием, у которого появляется один электрон в Q -слое. Следующий элемент, радий, имеет в Q -слое два электрона. Элементы от тория (номер 90) до лоуренсия (номер 103) содержат в Q -слое по два электрона и, подобно лантаноидам, отличаются друг от друга только числом электронов в третьем снаружи слое. Эти элементы получили название актиноидов; у них происходит заполнение $5f$ -орбиталей. Замыкает периодическую систему элемент номер 105.

В зависимости от строения электронных оболочек атомов все элементы периодической системы Д. И. Менделеева делят на четыре семейства: s -, p -, d - и f -элементы. К семейству s -элементов относят химические элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами s -орбиталей (например, натрий, калий, магний, кальций). Элементы, у атомов которых заполняются электронами p -орбитали, принадлежат к p -элементам (например, бор, углерод, азот, кислород, фтор, неон). Семейство d -элементов включает переходные элементы, у атомов которых заселяются электронами d -орбитали. Наконец, у атомов семейства f -элементов происходит заполнение электронами f -орбиталей.

Максимальная емкость внешнего электронного слоя для всех элементов, кроме водорода и гелия, оказывается равной *восемью электронам*. Во втором снаружи электронном слое не бывает более 18 электронов. У водорода и гелия количество электронов не может превысить двух.

Наличие во внешнем электронном слое восьми электронов придает атому особую устойчивость. Атомы инертных газов, имеющие во внешнем слое восемь электронов, вступают в химические реакции с большим трудом.

Элементы главных подгрупп всех групп имеют во внешнем электронном слое количество электронов, равное номеру группы, к которой этот элемент принадлежит. Так, алюминий находится в главной подгруппе третьей группы периодической системы, во внешнем электронном слое его атома — три электрона. У атома фосфора, входящего в главную подгруппу пятой группы, в наружном слое имеется пять электронов.

Атомы элементов побочных подгрупп во внешнем электронном слое обычно имеют два s -электрона. Исключение составляют медь, серебро, золото, хром и некоторые другие элементы, у которых один внешний электрон с ns -орбитали переходит (проваливается) на $(n-1)d$ -орбиталь, дополняя количество электронов на d -орбитали до 5 или 10. Например, электронная формула атома хрома следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

* Лантан, гадолиний и лутетий имеют в O -слое по девять электронов.

Свойства химических элементов зависят от электронной конфигурации их атомов. Рассмотрим, например, свойства элемента, имеющего в периодической системе порядковый номер 12. Принимая во внимание принцип наименьшего запаса энергии и принцип Паули, для этого элемента можно написать такую электронную формулу: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Из этой электронной формулы следует, что элемент находится в третьем периоде (главное квантовое число равно трем), во второй группе (атом имеет два валентных электрона), в главной подгруппе (валентные электроны расположены в последнем электронном слое, а предпоследний электронный слой содержит восемь электронов).

Элемент может легко отдавать два электрона до образования устойчивой конфигурации инертного газа — значит, он должен быть металлом. С кислородом этот элемент образует оксид ЭО, который, по-видимому, будет обладать основными свойствами. Гидрат этого оксида $\text{Э}(\text{ОН})_2$ должен быть основанием. Элемент не может принимать электроны, а значит, не образует газообразных соединений с водородом.

У элемента с порядковым номером 25 электронная конфигурация такова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Элемент находится в четвертом периоде ($n = 4$), в седьмой группе (атом имеет семь валентных электронов: $3d^5 4s^2$), в побочной подгруппе (валентные электроны находятся на d -орбитали предпоследнего слоя и s -орбитали внешнего слоя). Элемент является металлом, так как в наружном электронном слое его атома имеется два электрона. Принимать дополнительные электроны элементу энергетически невыгодно. Элемент должен образовывать несколько оксидов, из которых низший оксид ЭО должен проявлять основные свойства, а высший $\text{Э}_2\text{O}_7$ — кислотные. Этим оксидам соответствуют гидраты $\text{Э}(\text{ОН})_2$ (основание) и $\text{Э}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{HЭO}_4$ (кислота). Элемент должен образовывать также амфотерный оксид, проявляя промежуточную степень окисления $+3$ или $+4$.

Электронная формула атома элемента с порядковым номером 34 имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$. Элемент находится в четвертом периоде ($n = 4$), в шестой группе (атом имеет шесть валентных электронов — $4s^2 4p^4$), в главной подгруппе (валентные электроны расположены в наружном электронном слое). Высшая степень окисления равна 6, значит, элемент должен образовывать оксид ЭO_3 . Гидрат этого оксида должен быть кислотой — $\text{H}_2\text{ЭO}_4$. Элемент является неметаллом, так как легко может присоединять два электрона до устойчивой конфигурации инертного газа. С водородом элемент образует гидрид состава $\text{H}_2\text{Э}$.

§ 21. Строение атома и периодический закон

Открытие новых элементов, создание новых представлений о строении атома, обнаружение новых закономерностей, связывающих свойства элементов с их положением в периодической системе, расширили и уточнили наши сведения о периодическом законе, объяснили многие вопросы, ответы на которые не мог дать периодический закон в том виде, в котором он был сформулирован Менделеевым. Представление о величине заряда ядра как о главном, определяющем свойстве атома, закон распределения электронов

по электронным слоям и другие достижения физики в области строения атома — все это дает теперь возможность раскрыть физическую сущность периодического закона, объяснить причину периодичности изменения свойств элементов, установить связь между химическими свойствами элементов и их положением в периодической системе.

Ранее уже говорилось о том, что порядковый номер элемента в периодической системе не просто определяет его положение в таблице, а отражает важнейшее свойство атома — величину заряда его ядра. Совпадение величины заряда ядра атома с порядковым номером элемента в периодической системе было подтверждено экспериментально английским физиком Г. Мозли, изучившим характер рентгеновских спектров различных элементов. Он подтвердил, что Менделеев правильно разместил элементы в периодической системе даже в тех случаях, когда был нарушен принцип возрастания атомных масс, как, например, для аргона, кобальта, иода. При расположении элементов в порядке увеличения заряда ядра эти незначительные отступления в периодической системе устраняются.

Величина положительного заряда атомного ядра определяет число электронов в атоме, которое возрастает от элемента к элементу на единицу. Эти количественные изменения в строении электронных слоев обуславливают глубокие качественные изменения, отличающие один элемент от другого.

В связи с этим **периодический закон** Д. И. Менделеева в современной формулировке звучит так: *свойства элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов*. Иными словами, периодическое изменение свойств элементов, а также формы и свойства их соединений зависят от периодического повторения подобных электронных структур атомов.

Такое толкование периодического закона позволяет объяснить причину периодического повторения свойств элементов. Мы уже видели, что в каждом периоде происходит заполнение электронами нового электронного слоя, благодаря этому электронные конфигурации наружных электронных слоев периодически повторяются. Это справедливо почти для всех элементов периодической системы.

Наибольшее значение для химической характеристики элемента имеет строение внешнего электронного слоя, так как электроны именно этого слоя обладают максимальным запасом энергии и принимают участие в образовании химической связи. Следовательно, причиной периодического повторения свойств элементов является периодическое повторение электронных конфигураций атомов.

Периоды заканчиваются инертными газами — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. В последнее время удалось получить некоторые химические соединения тяжелых инертных газов. Химическая пассивность этих элементов обусловлена высокой устойчивостью их внешних электронных структур, состоящих из двух электронов у гелия и восьми электронов у остальных инертных газов.

Электроны внешних электронных слоев, которые при химических реакциях отщепляются или принимают участие в образовании ковалентной связи, называются *валентными электронами*. Атомы металлов в наружном электронном слое в большинстве случаев имеют от одного до трех электронов. Эти электроны сравнительно

слабо притягиваются ядром, поэтому атомы металлов при химических реакциях отдают свои валентные электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Это является характерной особенностью всех металлов. Однако не все металлы отдают свои валентные электроны с одинаковой легкостью. Щелочные или щелочноземельные металлы при химических реакциях теряют валентные электроны значительно легче, чем, например, медь, ртуть или серебро.

Чем легче металл теряет электроны, тем он активнее, энергичнее вступает в химические реакции. Мерой реакционной способности металла может служить его *ионизационный потенциал*. Под ионизационным потенциалом понимают наименьшее напряжение электрического поля (в вольтах), при котором с внешнего слоя атома отрывается один электрон. Наименьший ионизационный потенциал имеют щелочные металлы; металлические свойства у них выражены наиболее ярко.

Атомы неметаллов в большинстве случаев на внешнем электронном слое имеют от четырех до семи электронов. При химических реакциях атомы неметаллов преимущественно присоединяют к себе электроны других атомов, превращаясь при этом в отрицательно заряженные ионы. Таким образом, самым характерным свойством неметаллов является их способность присоединять электроны во время химических реакций. Наиболее активно присоединяют к себе электроны атомы галогенов и кислорода. Мерой проявления неметаллических свойств является *сродство к электрону*, под которым понимают энергию, выделяющуюся вследствие присоединения электрона к атому неметалла. Сродство к электрону измеряют в эВ/атом или ккал/г-атом.

Деление элементов на металлы и неметаллы носит условный характер, так как нельзя провести резкой границы между ними. Известно немало элементов, обладающих свойствами металлов, однако в некоторых условиях проявляющих себя как неметаллы.

* * *

Рассмотрим свойства элементов группы щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs. Щелочные металлы имеют во внешнем электронном слое по одному *s*-электрону, однако расстояния между этим электроном и ядром атома у них не одинаковы. Наименьшее расстояние от валентного электрона до ядра атома у лития, наибольшее — у цезия. В этой же последовательности увеличивается атомный радиус и положительный заряд атомного ядра. С увеличением радиуса атома притяжение электрона к ядру уменьшается. Увеличение заряда ядра приводит к увеличению силы притяжения к нему электрона. Увеличение заряда ядра и радиуса атома оказывает противоположное действие на прочность связи валентного электрона с ядром. Однако увеличение радиуса сказывается сильнее. Поэтому в ряду щелочных металлов от лития к цезию сила притяжения валентного электрона к ядру уменьшается и металлические свойства проявляются сильнее. Ионизационный потенциал для лития равен 5,39 эВ, для цезия — 3,89 эВ, что и объясняет большую активность цезия по сравнению с литием и другими щелочными металлами.

Аналогично объясняется усиление металлических свойств элементов сверху вниз и в других группах периодической системы.

Последовательность размещения электронов по электронным слоям позволяет также объяснить ослабление металлических свойств элементов и усиление неметаллических свойств в пределах одного периода слева направо.

— В качестве примера рассмотрим свойства элементов третьего периода. Период начинается типичным и весьма активным щелочным металлом — натрием. За ним следует другой типичный металл — магний, однако он менее активен, чем натрий, о чем можно судить, например, по их взаимодействию с водой. Если натрий бурно вытесняет водород из воды при комнатной температуре, то магний взаимодействует с ней только при нагревании. За магнием следует металл алюминий, который в некоторых своих соединениях (в оксиде, гидроксиде) проявляет неметаллические свойства. Далее идут кремний, фосфор, сера и хлор. Они обладают неметаллическими свойствами, причем от кремния к хлору неметаллические свойства усиливаются, и хлор является типичным активным неметаллом. Заканчивается период инертным газом аргоном.

Электроны в атомах всех элементов третьего периода размещаются в трех электронных слоях: *K*-слой содержит два электрона, *L*-слой — восемь, число же электронов *M*-слоя при переходе от натрия к аргону постепенно увеличивается от одного до восьми. Одновременно заряд атомного ядра возрастает от $+11$ до $+18$.

Радиусы атомов элементов в периоде уменьшаются слева направо от $1,92\text{\AA}$ у натрия до $1,07\text{\AA}$ у хлора. Это объясняется тем, что заряд ядра увеличивается, тогда как количество электронных слоев остается постоянным. Энергия связи валентных электронов с ядром постепенно растет, поскольку и увеличение заряда ядра и уменьшение атомного радиуса действуют в одном направлении. Таким образом, в пределах периода слева направо отрыв электрона от атома затрудняется, т. е. энергия ионизации увеличивается.

Атомы кремния, фосфора, серы, хлора при химических реакциях с металлами и водородом стремятся дополнить число электронов во внешнем слое до восьми, причем этот процесс происходит тем активнее, чем большее число электронов в нем уже имеется.

Изменение химических свойств элементов больших периодов от типичного металла к типичному неметаллу происходит значительно медленнее, чем в малых. Это связано с тем, что в четных рядах больших периодов по мере увеличения положительного заряда ядра количество электронов во внешнем слое остается постоянным (один или два электрона). Такое количество электронов обуславливает металлические свойства *переходных* элементов. В нечетных рядах больших периодов, когда заполнение предпоследнего электронного слоя уже закончено, происходит достройка внешнего слоя до восьми электронов; по мере увеличения заряда ядра и числа электронов в наружном слое металлические свойства переходят в неметаллические, как и в малых периодах. Последовательность заполнения электронных слоев объясняет и то, что в подгруппах, состоящих из элементов нечетных рядов, металлические свойства выражены слабее, чем в подгруппах элементов четных рядов таблицы.

Теория строения атома позволяет объяснить, почему таблица Менделеева состоит именно из семи периодов, и ответить на долгое время остававшийся дискуссионным вопрос о количестве элементов в периодической системе.

Рассматривая расположение электронов в атоме по электронным слоям, мы видели, что *новый слой появляется лишь после того, как завершится достройка наружного слоя до восьми электронов*. Начало каждого периода совпадает с возникновением нового электронного слоя, а заканчиваются периоды инертными газами, у которых восемь электронов во внешнем слое создают устойчивую электронную конфигурацию s^2p^6 . Максимальное количество электронных слоев у атомов известных в настоящее время элементов (при их нормальном состоянии) — семь. Из этого следует, что в периодической системе элементов должно быть семь периодов.

§ 22. Значение периодического закона

Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева оказали большое влияние на развитие химии. Периодический закон послужил прочной основой для классификации химических элементов и объединения их в стройную систему. Свойства отдельного элемента можно понять в полной мере лишь только в связи со свойствами других элементов, в связи с положением данного элемента в периодической системе.

Периодическая система отражает диалектический характер развития химических элементов, в ней проявляется закон диалектики о переходе количества в качество. Мы видели, как по мере увеличения заряда атомного ядра изменяются свойства (качества) элементов. Ф. Энгельс в труде «Диалектика природы» дал очень высокую оценку работе Менделеева, указав, что «Менделеев... совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты — Нептуна».

Благодаря периодическому закону химия перестала быть описательной наукой. Периодический закон позволил предвидеть существование еще не открытых элементов, позволил описать свойства этих элементов и их соединений. За много лет до открытия галлия, скандия и германия Д. И. Менделеев на основе периодического закона описал их свойства, назвав новые элементы соответственно экабором, экаалюминием и экасилицием. Свойства открытых со временем элементов полностью подтвердили предсказания великого ученого.

Важное значение имела периодическая система для решения вопроса о валентности и атомных массах некоторых элементов. Атомные массы многих элементов были уточнены на основе периодической системы еще самим Менделеевым.

Большую роль сыграл периодический закон в успешном развитии теории строения атома, а эта теория, в свою очередь, помогла глубже раскрыть физическую сущность периодического закона. Важнейшие открытия физиков в области строения атома постоянно проверяются с точки зрения периодического закона. Опираясь на периодический закон, физики синтезировали ряд трансурановых элементов, которые дополнили периодическую систему и сделали ее еще более стройной.

§ 23. Атомное ядро

Рассматривая строение атома, мы не затрагивали вопроса о строении ядра. Явление радиоактивности, сопровождающееся выделением энергии и возникновением новых элементов, свидетельствует также и о сложном строении ядер атомов.

По современным представлениям положительно заряженное ядро состоит из *протонов* и *нейтронов*. Масса протона p равна приблизительно одной углеродной единице, а величина заряда $+1$. Нейтрон n представляет собой электронейтральную частицу с массой, приблизительно равной массе протона. Протоны и нейтроны ядра вместе называются *нуклонами*. Они связаны между собой особыми ядерными силами.

Ядерные силы удерживают внутри ядра одноименно заряженные протоны. Они действуют лишь на очень малых расстояниях (10^{-13} см). Один нуклон взаимодействует не со всеми нуклонами ядра, а только с несколькими соседними. Ядерные силы проявляются как при взаимодействии двух протонов, так и при взаимодействии протона и нейтрона или двух нейтронов.

Важным свойством ядерных сил является их обменный характер. Именно обмен нуклонов третьей частицей — пи-мезоном генерирует ядерные силы. В результате такого обмена нейтрон превращается в протон, а протон — в нейтрон:

$$p \rightleftharpoons n + \pi^+; \quad n = p + \pi^-; \quad p(n) = p(n) + \pi^0.$$

Таким образом, в процессе взаимодействия один нуклон испускает π -мезон (позитивный π^+ , негативный π^- либо нейтральный π^0), а другой — поглощает его. Пи-мезоны как бы «склеивают» нуклоны ядра.

Ядра атомов элементов образуются из различного количества протонов и нейтронов. Например, ядро атома фтора содержит девять протонов и десять нейтронов, т. е. всего в атомном ядре фтора имеется 19 нуклонов, масса каждого из которых равна единице. Практически вся масса атома сосредоточена в его ядре, поэтому масса атома фтора тоже равна 19 у. е.

Целое число, равное сумме протонов и нейтронов в ядре данного атома, называется *массовым числом* ядра. Так, атомная масса алюминия 26,98, а его массовое число равно 27. Это означает, что ядро атома алюминия состоит из 27 нуклонов.

Сколько именно протонов и нейтронов содержится в ядре атома алюминия, можно легко вычислить, исходя из того, что величина заряда ядра атома алюминия, а значит и количество протонов, равно его порядковому номеру, т. е. 13. Следовательно, в состав атомного ядра алюминия входит 13 протонов, а остальные частицы ($27 - 13 = 14$) являются нейтронами. Таким образом, число нейтронов N равно разности между массовым числом A и порядковым номером элемента Z :

$$N = A - Z.$$

Итак: а) заряд атомного ядра элемента определяется количеством протонов, входящих в состав ядра; б) порядковый номер элемента Z численно равен положительному заряду ядра атома и показывает количество протонов в ядре этого атома; в) массовое число ядра A равно сумме протонов и нейтронов, входящих в состав

атомного ядра; г) разность между массовым числом и порядковым номером элемента ($A - Z$) равна числу нейтронов в ядре атома данного элемента.

Для обозначения атомных ядер применяют *структурный символ* элемента, в котором рядом с его химическим символом ставят два числа: слева внизу — порядковый номер (заряд ядра), а слева сверху — массовое число. Например, ${}_{13}^{27}\text{Al}$, ${}_{8}^{16}\text{O}$, ${}_{9}^{19}\text{F}$.

Процессы прохождения атомных или ядерных реакций описываются уравнениями. При ядерных реакциях сумма массовых чисел исходных частиц равняется сумме массовых чисел частиц, образовавшихся после реакции, и алгебраические суммы зарядов исходных частиц и продуктов реакции также равны.

§ 24. Изотопы

Тщательное изучение массы и заряда ядер атомов различных элементов показало, что во многих случаях встречаются атомы одного и того же элемента с одинаковым зарядом ядра, но с различными массами. Положительный заряд их атомных ядер всегда один и тот же, и это свидетельствует о том, что они являются атомами одного и того же элемента. Так, атомная масса свинца, находящегося в урановых рудах, равна 206,1, тогда как атомная масса свинца из ториевых руд равна 207,97. Свинец имеет атомную массу 207,21. Химические свойства всех видов свинца совершенно одинаковы.

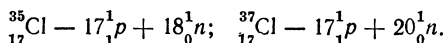
Разновидности химического элемента, атомы которых имеют разные массы, но один и тот же заряд ядер, и потому занимающие одно и то же место в периодической системе, называются *изотопами*.

Явление изотопии широко распространено среди химических элементов. Большинство элементов состоит из смеси изотопов. Исследования показали, что обычный свинец состоит из смеси четырех изотопов: ${}_{82}^{203}\text{Pb}$, ${}_{82}^{207}\text{Pb}$, ${}_{82}^{208}\text{Pb}$ и ${}_{82}^{214}\text{Pb}$. В зависимости от происхождения соотношение между этими изотопами в смеси может меняться, поэтому средняя атомная масса свинца из разных источников не является постоянной величиной.

Число изотопов может быть различным. Например, олово состоит из смеси десяти изотопов, ксенон — девяти, ртуть — семи, кислород — из смеси трех изотопов и т. д. Для некоторых элементов (фтор) известен только один природный изотоп.

Элементы с четными порядковыми номерами, как правило, имеют большее число изотопов, чем элементы с нечетными номерами. Атомные массы всех изотопов, определенные с точностью до 0,001, оказались целыми числами. Это дает основание полагать, что отклонения обычных атомных масс от целых чисел связаны с существованием изотопов. Таким образом, атомная масса элемента, указанная в периодической системе, является средней величиной из массовых чисел составляющих его изотопов (с учетом процентного содержания каждого изотопа). Так, обычный хлор представляет собой смесь изотопов с массовыми числами 35 (около 75%) и 37 (около 25%), что в среднем дает атомную массу 35,46. Ядра изотопов одного и того же элемента содержат одинаковое число прото-

нов, но разное число нейтронов. Например, ядро одного из изотопов хлора состоит из 17 протонов и 18 нейтронов, а другого — из 17 протонов и 20 нейтронов:



В настоящее время известно более 270 стабильных и более 1000 радиоактивных изотопов.

Так как химические свойства изотопов практически одинаковы, их разделение является сложной задачей и решается с помощью дробной перегонки, многократной диффузии и некоторых других физических методов.

В связи с открытием изотопов возник вопрос об уточнении понятия *химический элемент*. Действительно, изотопы химического элемента, отличающиеся только своей массой, можно было бы считать отдельными самостоятельными элементами. В таком случае количество химических элементов возросло бы со 105, известных в настоящее время, до 270 (не считая радиоактивных изотопов). Однако определяющим в атоме является не масса, а заряд ядра. Поэтому *химический элемент* определяют как *совокупность атомов с одинаковым положительным зарядом ядра*.

Массовые числа некоторых изотопов разных элементов могут совпадать. Например, один из изотопов калия имеет массовое число 40. Такое же массовое число имеет один из изотопов аргона и один из изотопов кальция. Этот пример — не исключение. Изотопы с одинаковыми массовыми числами известны также для хрома и железа (${}_{24}^{54}\text{Cr}$ и ${}_{26}^{54}\text{Fe}$), для сурьмы и теллура (${}_{51}^{123}\text{Sb}$ и ${}_{52}^{123}\text{Te}$) и др. Химические элементы, атомы которых имеют одинаковую массу, но разные заряды ядер, называются *изобарами*.

Химические свойства изотопов одного и того же элемента тождественны, за исключением свойств изотопов водорода. Обычный водород в основном состоит из смеси двух изотопов: из легкого водорода ${}_1^1\text{H}$, называемого *протием*, и тяжелого водорода ${}_1^2\text{D}$, называемого *дейтерием*. В обычном водороде содержится около 0,02% дейтерия. Известен также радиоактивный изотоп водорода ${}_1^3\text{T}$ — *тритий*. Содержание этого изотопа в природном водороде ничтожно.

Дейтерий, атомная масса которого равна двум углеродным единицам, обладает свойствами, отличными от свойств протия.

Соединение дейтерия с кислородом D_2O похоже на обычную воду, однако отличается от нее своими свойствами. Это соединение называют *тяжелой водой*. При электролизе обычной воды, которая постоянно содержит незначительное количество тяжелой воды, в первую очередь электрическим током разлагается обычная вода, а тяжелая постепенно накапливается в остатке. Фракционной перегонкой воды, обогащенной молекулами D_2O , и получают почти чистую тяжелую воду. В табл. 3 приведены некоторые физические постоянные обычной и тяжелой воды.

Химические реакции с тяжелой водой происходят значительно медленнее, чем с обычной. При исследовании влияния тяжелой воды на биологические процессы было установлено, что тяжелая вода угнетает жизнедеятельность организмов, понижает актив-

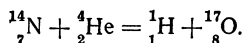
Физические свойства воды

Физическая постоянная	Обычная вода	Тяжелая вода
Молекулярная масса	18	20
Плотность при 20° С, г/см³	0,9982	1,1056
Температура, при которой плотность максимальна, ° С	4	11,6
Температура замерзания, ° С	0	3,82
Температура кипения, ° С	100	101,42
В 100 г воды при 25° С растворяется:		
NaCl, г	39	30,5
BaCl₂, г	35,7	28,9

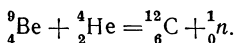
ность ферментов. Соединение трития с кислородом T_2O называют *сверхтяжелой водой*. Тритий является радиоактивным изотопом водорода, и его получают искусственно. Тяжелая вода применяется в качестве замедлителя в ядерных реакторах, а дейтерий и тритий используют в водородной бомбе.

§ 25. Искусственное превращение элементов

При бомбардировке атомов элементов частицами высоких энергий происходит превращение одних элементов в другие. Например, при бомбардировке атомов азота α -частицами возникают протоны и атомы изотопа кислорода $^{17}_8O$:

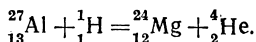


Облучение бериллия α -частицами сопровождается возникновением нейтронов и атомов углерода:

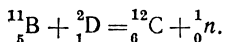


Помимо α -частиц для осуществления ядерных реакций применяются протоны, дейтроны*, нейтроны, а также многозарядные ионы. По сравнению с α -частицами протоны и дейтроны имеют вдвое меньший заряд, поэтому при одинаковой энергии они имеют значительно большую проникающую способность и легче сближаются с ядром.

Примером ядерной реакции, протекающей под действием быстрых протонов, может служить превращение алюминия в магний:



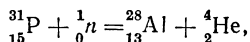
Бомбардировка атомов бора дейтронами приводит к следующей ядерной реакции:



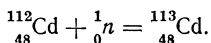
* Ядра дейтерия.

Самой эффективной частицей для осуществления ядерных превращений является нейтрон. Отсутствие у него электрического заряда значительно облегчает проникновение нейтрона в атомное ядро.

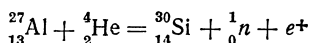
Быстрые нейтроны чаще всего выбивают из атомных ядер α -частицы или протоны:



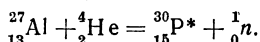
а медленные (тепловые) нейтроны захватываются ядрами атомов, образуя более тяжелый изотоп исходного элемента:



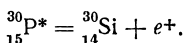
Выдающиеся французские исследователи Ирен и Фредерик Жолио-Кюри, изучая взаимодействие α -частиц с алюминием, обнаружили, что реакция



протекает в две стадии. Сначала алюминий превращается в изотоп фосфора* с выделением нейтрона:



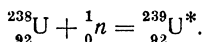
Потом неустойчивый изотоп фосфора распадается с образованием стабильного ядра кремния и излучением позитрона:



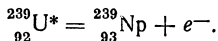
Так была открыта искусственная радиоактивность и новый тип радиоактивного распада с излучением позитронов. Искусственные радиоактивные изотопы получены для всех химических элементов; общее их число превышает тысячу.

Для получения искусственных радиоактивных изотопов используют частицы высоких энергий, получаемые в ускорителях заряженных частиц. Большое количество радиоактивных изотопов образуется в ядерных реакторах. *Искусственные радиоизотопы* получили широкое применение в народном хозяйстве. Так, их используют для контроля в различных производствах и научных исследованиях, особенно в области биологии и медицины.

Бомбардировка частицами высоких энергий атомов тяжелых элементов привела к открытию ряда новых элементов. Так, бомбардируя уран нейтронами, ученые получили элемент нептуний с порядковым номером 93. В процессе ядерной реакции сначала образуется неустойчивый изотоп урана ${}^{239}\text{U}$:

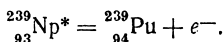


Затем изотоп урана, претерпевая β -распад, переходит в элемент номер 93 — нептуний:



* Знаком * помечены нестабильные изотопы элементов.

В свою очередь нептуний, также подвергаясь β -распаду, превращается в элемент с порядковым номером 94 — плутоний:



Кроме упомянутых, искусственно было получено еще 11 так называемых *трансурановых* элементов и четыре не обнаруженных в природе элемента, необходимость существования которых вытекает из периодического закона. Это элементы с порядковыми номерами 43 (технеций), 61 (прометий), 85 (астат), 87 (франций).

Искусственное превращение элементов происходит только под действием частиц с большой кинетической энергией, в то время как при обычных химических реакциях ядра атомов не претерпевают никаких изменений, а изменяются только их электронные оболочки. Это свидетельствует о большой прочности связи между протонами и нейтронами в ядре.

§ 26. Энергия атомного ядра

В ядре атома действует два рода сил: кулоновские силы отталкивания между одноименно заряженными протонами и ядерные силы взаимного притяжения между частицами ядра. Природа ядерных сил до сих пор не совсем ясна, однако известно, что они действуют на очень малых расстояниях (примерно $2 \cdot 10^{-13}$ см) и по величине значительно превышают кулоновские силы отталкивания, следствием чего является высокая прочность атомных ядер.

Ядра атомов легких элементов состоят из приблизительно одинакового числа протонов и нейтронов. Устойчивость атомных ядер тяжелых элементов обусловлена «разбавлением» протонов нейтронами. У тяжелых атомов число нейтронов значительно превышает число протонов. Наличие мощных ядерных сил было подтверждено выделением колоссального количества энергии при образовании ядер атомов из протонов и нейтронов.

Было замечено, что атомная масса изотопов, хотя и в незначительной степени, отклоняется от целого числа. Так, для ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ точное значение атомной массы равно 34,9787, для ${}_{50}^{120}\text{Sn}$ — 119,912. Кроме того, было установлено, что масса ядер атомов, вычисленная как сумма масс протонов и нейтронов, из которых состоят ядра, оказывается несколько больше найденной экспериментально.

Масса ядра атома гелия, состоящего из двух протонов (масса протона — 1,00757 у. е.) и двух нейтронов (масса нейтрона — 1,00893 у. е.), должна была бы равняться $2 \times 1,00757 \text{ у. е.} + 2 \times 1,00893 \text{ у. е.} = 4,03300 \text{ у. е.}$ В действительности же масса ядра атома гелия оказалась на 0,03040 у. е. меньше и равной 4,00260 у. е.

Подобные результаты получены и при вычислении масс атомных ядер других элементов. Найденная опытным путем масса ядра всегда меньше массы, вычисленной как сумма масс нуклонов, образующих ядро данного элемента. Это уменьшение массы получило название *дефекта массы*.

Объяснение уменьшения массы при образовании атомных ядер из нуклонов дает теория относительности, согласно которой связь между массой и энергией выражается уравнением Эйнштейна:

$$E_{\text{св}} = \Delta m c^2,$$

где $E_{\text{св}}$ — энергия, Δm — дефект массы, c — скорость света (3×10^{10} см/с). Приведенное уравнение не следует понимать как возможность превращения массы в энергию или энергии в массу. И масса, и энергия являются свойствами материи и не могут переходить друг в друга. Это уравнение показывает только, что всякое изменение массы системы обязательно приводит к соответствующему изменению энергии и наоборот.

В рассмотренном примере, когда при образовании 4 г ядер гелия масса уменьшается на $\Delta m = 0,03040$ г, количество выделившейся энергии составит:

$$E = \Delta m c^2 = \frac{0,03040 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2}{4,19 \cdot 10^{10}} = 6,46 \cdot 10^8 \text{ ккал}$$

(множитель $4,19 \cdot 10^{10}$ — коэффициент перехода от эрг к ккал). Для получения такого количества энергии необходимо было бы сжечь более 90 т каменного угля.

Обычные химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла, очевидно, тоже должны были бы приводить к уменьшению массы реагирующих веществ. Однако из-за большого значения множителя c^2 изменение массы при обычных химических реакциях незначительно.

Так, выделению при химической реакции 1 ккал тепла отвечает уменьшение массы лишь на $5 \cdot 10^{-11}$ г, что лежит далеко за пределами точности взвешивания. Поэтому даже самые тщательные опыты по проверке закона сохранения массы не обнаружили отклонений от него при химических реакциях.

Примеры решения типовых задач

Задача. Атомная масса бора 10,81. Бор состоит из двух изотопов: $^{10}_5\text{B}$ и $^{11}_5\text{B}$. Сколько процентов $^{11}_5\text{B}$ содержится в ортоборной кислоте H_3BO_3 ?

Решение. Если обозначить процент изотопа $^{11}_5\text{B}$ в природном боре через x , а изотопа $^{10}_5\text{B}$ через $100 - x$, то можно записать

$$\frac{11 \cdot x + 10 \cdot (100 - x)}{100} = 10,81,$$

откуда

$$x = 81\%.$$

Молекулярная масса ортоборной кислоты равна 61,84 у. е. Составляем пропорцию

$$\begin{array}{lcl} 61,84 \text{ у. е.} & \text{составляют} & 100\% \\ 10,81 \text{ у. е.} & \text{»} & x\% \end{array}$$

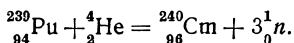
$$x = \frac{10,81 \cdot 100}{61,84} = 17,48\%.$$

Содержание изотопа $^{11}_5\text{B}$ в ортоборной кислоте находим из пропорции

$$\begin{aligned} 17,48 &— 100\% \\ x &— 81\% \\ x &= \frac{17,48 \cdot 81}{100} = 14,16\%. \end{aligned}$$

Задача. Составить уравнение реакции превращения плутония $^{239}_{94}\text{Pu}$ в кюрий $^{240}_{96}\text{Cm}$ при бомбардировке его α -частицами.

Решение. α -Частица представляет собой ядро атома гелия с зарядом $+2$ и массой 4 у. е. (^4_2He). Присоединение атомом плутония одной α -частицы приводит к увеличению положительного заряда ядра на две единицы, а его массы — на четыре единицы. Поскольку масса кюрия превышает массу плутония на единицу, рассматриваемый процесс должен сопровождаться выделением трех нейтронов по уравнению



Контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения

1. На чем основано деление всех элементов на металлы и неметаллы? В чем условность этого деления?
2. Что показывает порядковый номер элемента?
3. Какой гидроксид является более сильным основанием: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$? Какой гидроксид является более сильной кислотой: $\text{Si}(\text{OH})_4$ или $\text{Ge}(\text{OH})_4$? Ответы мотивируйте.
4. Назовите самый активный металл и самый активный неметалл.
5. Почему у марганца преобладают металлические свойства, тогда как расположенные в той же группе галогены — типичные неметаллы.
6. При взаимодействии с водой 0,25 г двухвалентного металла выделилось 140 мл водорода (условия нормальные). Какой это металл?
О т в е т: Ca.
7. Как меняются свойства водородных соединений элементов от номера 7 до номера 9?
8. С каким элементом германий более сходен: с кремнием или с титаном?
9. Известно, что оксид алюминия — амфотерный оксид. Обладает ли амфотерностью оксид трехвалентного таллия — элемента, находящегося в той же подгруппе?
10. Как изменяются свойства элементов пятой группы от азота к висмуту?
11. Чем объясняется относительная химическая инертность благородных газов?
12. Какова формула кислоты, соответствующей высшему оксиду элементов седьмой группы?

13. Элемент образует с водородом газообразное соединение, содержащее 12,5% водорода. Высший солеобразующий оксид его RC_2 . Назовите этот элемент.
 Ответ: Si.
14. У каких ионов распределение электронов по энергетическим уровням более сходно: у Ba^{2+} и Cs^+ или Ba^{2+} и Hg^{2+} ?
15. В чем различие химических свойств $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
16. Какие реакции произойдут: а) при прибавлении нескольких капель щелочи к раствору хлорида цинка; б) при прибавлении нескольких капель хлорида цинка к раствору щелочи?
17. Лантанонды помещаются в одной клетке периодической системы. Можно ли назвать их изотопами? Ответ мотивируйте.
18. С какими элементами III периода обнаруживает сходство хром в трех- и шестивалентном состояниях?
19. Можно ли назвать PbO_2 перекисью свинца?
20. В чем проявляются неметаллические свойства хрома и марганца? В каких соединениях они играют роль неметаллов, а в каких — металлов?
21. Как изменяется характер оксида и гидроксида одного и того же металла с увеличением его валентности?
22. Атомная масса хлора 35,453. В природе встречаются два устойчивых изотопа этого элемента: $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$. Определить процентное содержание в нем изотопа $^{35}_{17}\text{Cl}$.
 Ответ: 77,4% .
23. Природный изотоп калия $^{40}_{19}\text{K}$ распадается с испусканием β -частиц. Изотоп какого элемента получается в результате этого?
24. Изотоп урана-238 испускает α -частицу, две β -частицы и захватывает нейтрон. Изотоп какого элемента получится в результате этого?
 Ответ: $^{235}_{92}\text{U}$.
25. При делении тория на два осколка выделяется один нейтрон и образуется ксенон $^{139}_{54}\text{Xe}$. Определить, ядром какого элемента является второй осколок.
 Ответ: $^{92}_{38}\text{Kr}$.
26. Как известно, радиоактивный распад ядра урана-238 идет через радон $^{222}_{86}\text{Rn}$ до свинца $^{207}_{82}\text{Pb}$. Какие частицы и сколько их выделяет и поглощает при этом ядро урана, а затем радона?
 Ответ: — 8α — 6β + $\frac{1}{0}n$.
27. Почему возрастает сила галогеноводородных кислот от фтора к йоду?
28. Составить уравнение реакций: а) гидроксида цезия с селеноводородом; б) бромида радия с нитратом серебра.
29. Медь содержит два изотопа: $^{65}_{29}\text{Cu}$ и $^{63}_{29}\text{Cu}$. Атомная масса меди равна 63,54. Определить в процентах содержание каждого из изотопов.
 Ответ: 27% $^{65}_{29}\text{Cu}$; 73% $^{63}_{29}\text{Cu}$.
30. Атомная масса водорода, полученного из воды, составляет 1,008. Сколько атомов дейтерия находится в 1 г воды?
 Ответ: $5,35 \cdot 10^{20}$.

31. Природная медь состоит из двух изотопов: $^{65}_{29}\text{Cu}$ и $^{63}_{29}\text{Cu}$; атомная масса составляет 63,54 у. е. Сколько процентов $^{63}_{29}\text{Cu}$ в медном купоросе?
 Ответ: 18,7%.
32. Процентное содержание изотопа серебра составляет: $^{109}_{47}\text{Ag}$ — 44%; $^{107}_{47}\text{Ag}$ — 56%. Какова атомная масса серебра?
 Ответ: 107,88.
33. Ядро атома бериллия, поглощая одну α -частицу и испуская нейтрон, превращается в ядро другого элемента. Что это за элемент?
 Ответ: $^{12}_6\text{C}$.
34. Магний имеет три изотопа с массовыми числами 24, 25 и 26. Процентное содержание их составляет соответственно: 78,60%; 10,11%; 11,29%. Определить атомную массу магния.
 Ответ: 24,32.
35. Кислород является смесью трех изотопов с массовыми числами 16, 17, 18, водород — смесь двух изотопов с массовыми числами 1 и 2. Сколько видов молекул может содержать вода?
 Ответ: 9.

Глава III. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Свойства вещества определяются его химическим составом, порядком соединения в молекулу его атомов и их взаимным влиянием. Теория строения атомов объясняет механизм образования молекул и природу химической связи.

Важнейшими видами химической связи являются: *ионная* (электровалентная), *ковалентная* (атомная), *координационная* и *водородная*.

§ 27. Ионная связь

Для объяснения химической связи между атомами в молекулах солей, оксидов и щелочей наиболее пригодной является теория, в основу которой положено представление об ионной связи.

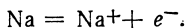
Согласно теории ионной связи, самой устойчивой электронной конфигурацией атома является такая, при которой во внешнем электронном слое находится восемь или два электрона (подобно инертным газам). Из-за особой устойчивости внешних электронных слоев инертные газы и получили свое название. Довольно устойчивым является также такое состояние атома, в котором его внешний слой содержит восемнадцать электронов.

Во время химических реакций атомы стремятся приобрести возможно более устойчивую электронную конфигурацию. Это достигается или путем присоединения электронов за счет атомов других элементов, или путем отдачи электронов внешнего слоя другим атомам. Атомы, отдавшие часть электронов, приобретают положительный заряд и становятся положительными ионами. Атомы, присо-

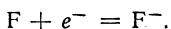
единившие к себе электроны, превращаются в отрицательные ионы. Разноименно заряженные ионы удерживаются друг около друга силами электростатического притяжения, образуя молекулу химического соединения.

* * *

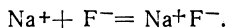
Рассмотрим образование молекулы фторида натрия. Атом натрия имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Он легко отдает $3s$ -электрон, так как имеет малую ($5,09 \cdot 23,06 = 117,4$ ккал/г-атом) энергию ионизации. При этом атом натрия приобретает устойчивую электронную конфигурацию из восьми электронов $2s^2 2p^6$, характерную для инертных газов:



Электронной конфигурации атома фтора $1s^2 2s^2 2p^5$ до устойчивого состояния не хватает одного электрона. Из-за большого сродства к электрону (96,5 ккал/г-атом) атом фтора легко присоединяет один электрон. Во внешнем слое при этом возникает устойчивая электронная конфигурация $s^2 p^6$:



Разноименные ионы натрия и фтора, возникшие в результате перехода электрона от атома натрия к атому фтора, взаимно притягиваются и образуют молекулу фторида натрия, построенную по ионному типу:



Молекулы, образованные из противоположно заряженных ионов, называют *ионными молекулами*, а химическую связь в таких молекулах — *ионной связью*. Ионные молекулы существуют в тех находящихся в газообразном состоянии веществах, которые при охлаждении образуют геометрически правильные структуры, составляющие основу кристалла. Так, кристалл хлорида натрия представляет собой сочетание огромного количества ионов Na^+ и Cl^- , ориентированных друг относительно друга определенным образом.

Из кристалла невозможно выделить отдельные молекулы. Поэтому применение к подобным соединениям понятия «молекула» является условным и им пользуются, чтобы показать состав и количественное соотношение ионов в соединении. Из рис. 16 видно, что каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , а каждый ион Cl^- , в свою очередь, окружен шестью ионами натрия. Число атомов или ионов, окружающих атом или ион в кристалле, называют *координационным числом*. В кристалле хлорида натрия координационное число для ионов натрия и хлора равно шести.

В основе представлений об ионной связи лежит понятие об электростатическом взаимодействии разноименно заряженных ионов.

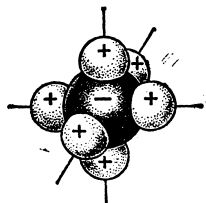


Рис. 16. Координация ионов в кристалле хлорида натрия.

Способность атома терять электроны и превращаться при этом в положительно заряженные ионы определяется величиной энергии ионизации элемента. В табл. 4 приведены величины энергии ионизации атомов некоторых элементов. Из этой таблицы видно, что отрыв электрона от атома облегчается в главных подгруппах сверху вниз. При переходе к следующему уровню с меньшим значением главного квантового числа наблюдается резкое возрастание энергии ионизации. Так, энергия отрыва первого электрона от атома лития в 14 раз меньше энергии отрыва второго электрона. Этим и объясняется то, что в образовании соединений участвует лишь один электрон атома лития или другого щелочного металла и не более двух электронов атома бериллия.

Т а б л и ц а 4

Энергия ионизации атомов элементов главных подгрупп первой и второй групп периодической системы, кДж/г-атом

Элемент	Энергия, необходимая для отрыва		Элемент	Энергия, необходимая для отрыва		
	первого электрона	второго электрона		первого электрона	второго электрона	третьего электрона
Li	518	7285	Be	899	1755	14816
Na	493	4556	Mg	735	1446	
K	418	3063	Ca	589	1145	
Rb	401	2650	Sr	547	1061	
Cs	376	2290	Ba	501	836	

Отрицательно заряженные ионы образуются в результате присоединения электрона к атому неметалла. Мерой способности к такому присоединению является сродство к электрону, которое характеризуется количеством энергии, выделяющейся при образовании отрицательно заряженного иона. Ниже приведены величины сродства к электрону у галогенов.

Элемент	F	Cl	Br	I
Сродство к электрону, кДж/г-атом	349	365	343	316

В ряду галогенов от фтора к йоду сродство к электрону снижается, однако у хлора оно несколько выше, чем у фтора. Это объясняется появлением у элементов третьего периода вакантных 3d-орбиталей, которых нет у фтора как элемента второго периода.

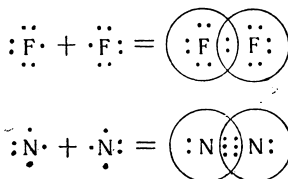
Вещества с ионной связью в молекуле характеризуются высокими температурами плавления и кипения, в расплавленном состоянии и в растворах они диссоциируют на ионы, вследствие чего проводят электрический ток.

Ионные соединения образуются, когда в реакцию вступают элементы, значительно отличающиеся друг от друга по химическим свойствам. Чем больше удалены один от другого элементы в периодической системе, тем в большей степени проявляется в их соединениях ионная связь. Напротив, в молекулах, образованных одинаковыми атомами или атомами элементов, близких по своим химическим свойствам, возникают другие типы связи. Поэтому теория ионной связи имеет ограниченное применение.

§ 28. Ковалентная связь

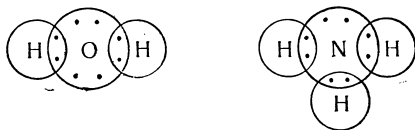
В основе теории ковалентной связи, как и теории ионной связи, лежит представление об особой устойчивости атома, имеющего во внешнем электронном слое оболочку из восьми электронов. Отличие ковалентной связи от ионной состоит в том, что при ее возникновении атомы приобретают устойчивую конфигурацию не путем отдачи или присоединения электронов, а посредством образования одной или нескольких *общих электронных пар*. В создании электронной пары принимают участие оба атома, отдавая на ее образование по одному электрону. Эти электроны принадлежат наружным электронным слоям обоих атомов одновременно, дополняя число их электронов до восьми.

Если число электронов в наружном электронном слое атома обозначить точками вокруг символа элемента, то образование ковалентной связи в молекулах фтора и азота схематически можно представить следующим образом:



У атома фтора на внешнем слое находится семь электронов. Каждый из атомов фтора отдает по одному электрону на образование общей электронной пары, вследствие чего оба атома в молекуле фтора приобретают электронную конфигурацию ближайшего инертного газа — неона. Атомы азота, имеющие на внешнем слое по пять электронов, образуют три общие электронные пары. И в этом случае атомы в молекуле N_2 приобретают устойчивую восьмиэлектронную оболочку.

Примерами более сложных соединений с ковалентной связью между атомами могут служить вода и аммиак:



В молекуле воды каждый из атомов водорода связан с атомом кислорода парой общих электронов. При этом у кислорода возникает во внешнем слое восьмиэлектронная конфигурация, а у обоих атомов водорода появляется устойчивый двухэлектронный слой. Подобное электронное строение имеют атомы водорода в аммиаке, а связанный с ними атом азота во внешнем слое имеет восемь электронов. В молекулах фтора, азота и некоторых других молекулах, образованных одноименными или близкими по химическим свойствам атомами, возникает неполярная ковалентная связь, так как

общая электронная пара расположена симметрично по отношению к ядрам обоих атомов и притягивается к ним с одинаковой силой.

В молекулах более сложных соединений, образованных элементами с различными химическими свойствами (NH_3 , H_2S , H_2O , HCl , HBr и др.), общая электронная пара смещена в большей или меньшей мере к одному из атомов.

§ 29. Образование общей электронной пары

Согласно современной теории химической связи, основанной на квантовомеханических представлениях, одним из возможных путей химического взаимодействия двух атомов является образование общей электронной пары за счет имеющих антипараллельные спины неспаренных электронов этих атомов. Атомы с неспаренными электронами, имеющими параллельные спины, отталкиваются, и химическая связь между ними не возникает. Устойчивая молекула образуется лишь в том случае, когда ее потенциальная энергия меньше суммарной потенциальной энергии образующих ее атомов. Чем больше различаются эти энергии, тем прочнее молекула.

При сближении двух атомов, имеющих в своих внешних электронных оболочках неспаренные электроны с антипараллельными спинами, между ними начинает действовать взаимное притяжение. В результате эти атомы еще более сближаются, происходит замыкание полей и образование электронных пар. Однако расчет показал, что само по себе замыкание магнитных полей электронов со спинами противоположных направлений дает лишь очень небольшую часть той общей энергии, которая выделяется при образовании прочной валентной связи между атомами. Наличие неспаренных электронов следует рассматривать лишь как необходимое условие образования химической связи, являющийся результатом глубокого взаимодействия электронной пары с ядрами обоих атомов, где основное значение имеют электрические силы.

Квантовомеханический расчет показывает, что пребывание электронной пары в поле двух ядер энергетически выгоднее, чем нахождение каждого неспаренного электрона в поле своего ядра. Энергия взаимодействия электронной пары с ядрами обоих атомов зависит от расстояния между реагирующими атомами. Так, на больших расстояниях эта энергия практически равна нулю. По мере сближения атомов наблюдается их взаимное притяжение, обусловленное электростатическим притяжением электронной пары обоими ядрами. Дальнейшее сближение атомов приводит к резкому преобладанию сил отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов. Поэтому химическая связь между двумя атомами характеризуется строго определенным расстоянием между ядрами, при котором притяжение между атомами максимально. Это расстояние называется *длиной связи*.

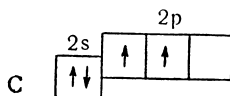
Квантовомеханические расчеты молекулы водорода показали, что при сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами энергия системы в целом уменьшается, проходит через минимум и при дальнейшем сближении атомов резко возрастает вследствие взаимного отталкивания положительно заряженных ядер атомов водорода (рис. 17). Минимальное значение энергии системы оказывается значительно ниже суммы энергий двух атомов водорода.

Это означает, что при определенном сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами возможно образование прочной молекулы водорода H_2 . Напротив, сближение двух атомов водорода с параллельными спинами сопровождается непрерывным возрастанием энергии системы (кривая δ на рис. 17), и, следовательно, образование молекулы водорода в этом случае невозможно.

Образование химической связи между двумя атомами рассматривается как результат *перекрывания их электронных облаков* при сближении взаимодействующих атомов. Вследствие такого перекрывания облаков плотность отрицательного электрического заряда в пространстве между двумя ядрами атомов возрастает. Положительно заряженные ядра притягиваются к области перекрывания электронных облаков, в результате чего и образуется молекула. Эти представления о механизме взаимодействия двух атомов легли в основу теории химической связи, именуемой *методом валентных связей*.

Из сказанного следует, что *валентность элемента определяется числом неспаренных электронов, принимающих участие в образовании химической связи*. Валентные электроны элементов главных подгрупп расположены на s - и p -орбиталях внешнего электронного слоя. У элементов побочных подгрупп, за исключением лантаноидов и актиноидов, валентные электроны расположены на s -орбитали последнего (внешнего) слоя и на d -орбиталях предпоследнего электронного слоя.

Для правильной оценки валентности того или иного элемента необходимо иметь четкое представление о распределении электронов по энергетическим уровням и подуровням и количестве неспаренных электронов. Руководствуясь принципом Паули и правилом Гунда, можно для атома каждого элемента в стационарном (невозбужденном) состоянии определить число неспаренных электронов. Например, в основном состоянии внешний электронный слой атома углерода имеет структуру



Из этой схемы видно, что в невозбужденном состоянии атом углерода имеет два неспаренных электрона. Следовательно, за их счет может образоваться две электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако хорошо известно, что для углерода значительно более характерны соединения, в которых он четырехва-

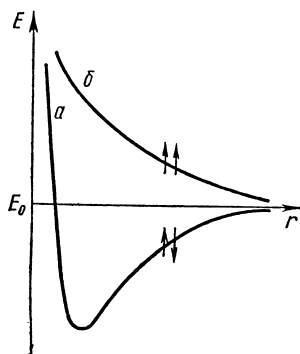
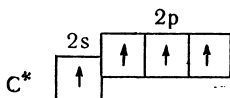


Рис. 17. Энергия системы, состоящей из двух атомов водорода.

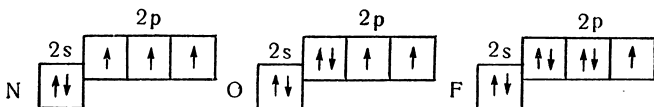
лентен. Это можно объяснить тем, что в возбужденном* (получившем дополнительную энергию) атоме происходит «разъединение» 2s-электронов и переход одного из них на 2p-орбиталь:



Такой атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в образовании четырех ковалентных связей.

Разъединение спаренных электронов требует затраты энергии, так как спаривание электронов сопровождается понижением потенциальной энергии атома. Однако расход энергии на перевод атома в возбужденное состояние компенсируется энергией, выделяющейся в результате образования общих электронных пар, связывающих атомы между собой. Затраты энергии на возбуждение атома углерода с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании четырех ковалентных связей.

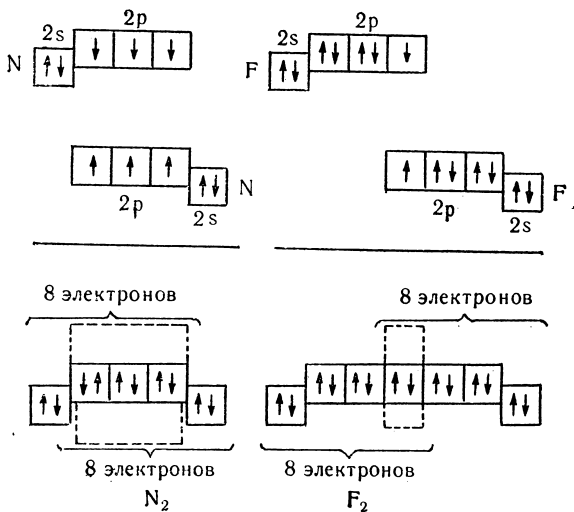
Если же затраты энергии на образование дополнительного числа неспаренных электронов превышают энергию, выделяющуюся при образовании химической связи, то такие системы энергетически невыгодны и фактически не реализуются. Например, атомы азота, кислорода и фтора в стационарном состоянии имеют соответственно три, два и один неспаренный электрон в *L*-слое и не имеют в этом слое свободных электронных орбиталей:



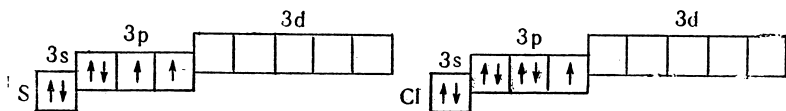
Увеличение числа неспаренных электронов у атомов этих элементов возможно лишь путем перехода одного из электронов в следующий, *M*-слой. Энергия, выделяющаяся при образовании ковалентных связей, оказывается недостаточной, чтобы перекрыть энергию, необходимую для перехода электрона в следующий слой. Поэтому за счет неспаренных электронов атом азота образует три ковалентные связи, атом кислорода — две, а атом фтора — лишь одну связь. Азот, имеющий три неспаренных 2p-электрона, в соединениях с водородом или металлами трехвалентен; кислород, имеющий два неспаренных электрона, — двухвалентен, а фтор при взаимодействии с водородом или металлами ведет себя как одновалентный элемент.

Образование молекул азота и фтора можно представить следующей схемой:

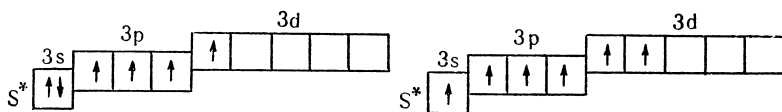
* Атом в возбужденном состоянии принято обозначать звездочкой, например C^* , N^* и т. п.



В атомах элементов третьего периода электроны расположены в трех слоях, причем внешний слой, характеризующийся главным квантовым числом 3, содержит электроны лишь на орбиталях 3s- и 3p-, в то время как 3d-орбиталь остается вакантной. Например, в атомах серы и хлора в невозбужденном состоянии электроны располагаются следующим образом:



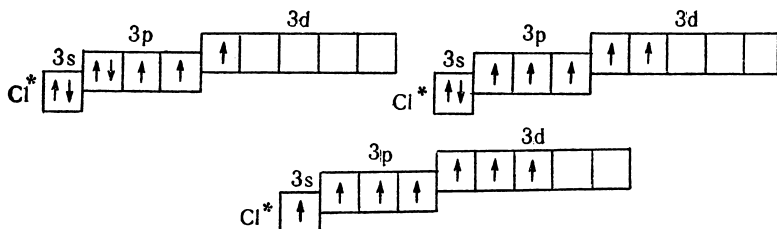
При возбуждении атома серы увеличение числа неспаренных электронов может происходить за счет перехода на вакантную 3d-орбиталь только 3p-электронов или 3p- и 3s-электронов:



Из приведенных схем видно, что в основном состоянии атом серы имеет два неспаренных электрона — это отвечает двухвалентному состоянию серы, которое проявляется в соединениях серы с водородом и металлами. Атом серы в возбужденном состоянии

может иметь четыре или шесть неспаренных электронов. В таких случаях сера выступает как четырехвалентный элемент, образуя, например, диоксид серы SO_2 , или как шестивалентный элемент в молекуле триоксида серы SO_3 .

Переход атома хлора в возбужденное состояние сопровождается разъединением спаренных электронов $3s$ - и $3p$ -орбиталей и перемещением их на близкую по энергии свободную $3d$ -орбиталь. В результате этого количество неспаренных электронов в атоме хлора увеличивается от одного в невозбужденном атоме до трех, пяти или семи неспаренных электронов в возбужденном атоме хлора:



Поэтому атом хлора, в отличие от атома фтора, может принимать участие в образовании не только одной, но также трех, пяти или семи ковалентных связей. Так, в молекуле хлорноватистой кислоты HClO атом хлора образует одну ковалентную связь, в хлористой кислоте HClO_2 ковалентность хлора равна трем, в хлорноватой кислоте HClO_3 атом хлора образует пять ковалентных связей, а в молекуле хлорной кислоты HClO_4 — семь связей.

Прочность ковалентной связи зависит от степени перекрывания электронных облаков неспаренных электронов двух атомов. Перекрывание электронных облаков может происходить в большей или меньшей мере в зависимости от типа орбит, участвующих в образовании химической связи.

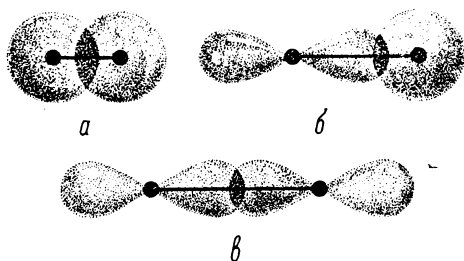


Рис. 18. Схематическое изображение перекрывания s -орбиталей (а), s - и p -орбиталей (б), p -орбиталей (в).

Если перекрывание двух s -орбиталей принять за единицу, то перекрывание s - и p -орбиталей составит уже 1,7, а перекрывание двух p -орбиталей окажется равным трем. На рис. 18 схематически показано перекрывание орбиталей различного типа:

Область перекрывания электронных облаков находится в поле обоих ядер и характеризуется наиболее высокой электронной плотностью. Чем сильнее перекрываются облака электронов, образующих общую пару, тем прочнее связаны между собой атомы, тем выше энергия связи.

§ 30. Направленность ковалентной связи

Выше указывалось, что электронные орбитали (кроме s -орбиталей) имеют пространственную направленность. Поэтому ковалентная связь, являющаяся результатом перекрывания электронных

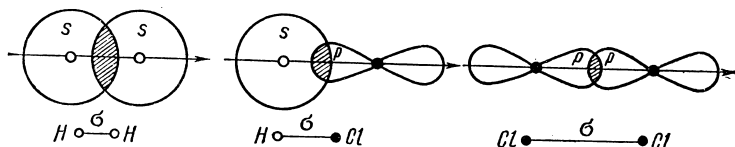


Рис. 19. Схематическое изображение σ -связи в молекулах водорода, хлороводорода, хлора.

облаков взаимодействующих атомов, располагается в определенном направлении по отношению к этим атомам. Если перекрывание электронных облаков происходит в направлении прямой, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (т. е. по оси связи), то образовавшаяся ковалентная связь называется σ -связью (сигма-связь) (рис. 19). При взаимодействии p -электронных облаков, направленных перпендикулярно оси связи, образуются две области перекрывания, расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется π -связью (пи-связь) (рис. 20).

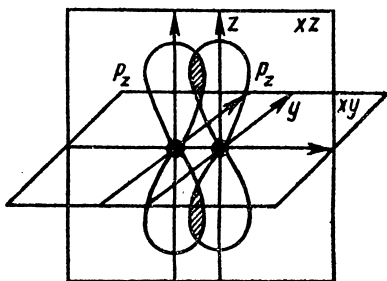


Рис. 20. Схематическое изображение π -связи.

Пользуясь представлением о направленности ковалентных связей, можно объяснить пространственное расположение атомов в некоторых молекулах. Например, в молекуле воды связь между атомами осуществляется двумя ковалентными связями, образующимися в результате перекрывания $1s$ -электронных облаков двух атомов водорода с электронными облаками двух неспаренных $2p$ -электронов атома кислорода (рис. 21). p -Электронные облака атома кислорода взаимно перпендикулярны, поэтому следует ожидать, что и молекула воды должна иметь угловое строение. Этот вывод подтверждается структурными исследованиями. Следует, однако, отметить, что угол между ковалентными связями составляет $104,5^\circ$,

а не 90° , как можно было ожидать. Различие рассчитанных и экспериментально полученных величин валентных углов наблюдается и во многих других соединениях. Объяснением этого может служить *гибридизация атомных орбиталей*. При образовании молекулы электронные облака изменяют свою форму. Например, вме-

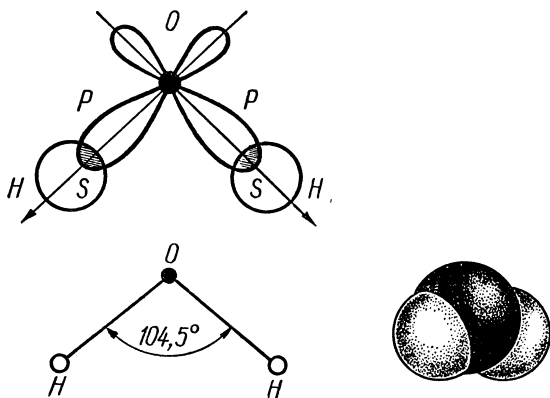


Рис. 21. Строение молекулы воды.

сто неравноценных s - и p -электронных облаков могут образовываться равноценные гибридные (смешанные) электронные облака. В результате гибридизации электронные облака приобретают более вытянутую форму. Это обеспечивает большую область их перекрывания и, следовательно, увеличивает энергию ковалентной свя-

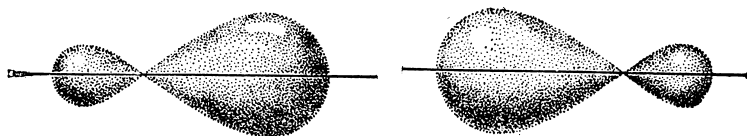


Рис. 22. sp -Гибридизация.

зи. Выигрыш энергии превышает затраты ее на осуществление гибридизации электронных орбиталей. На рис. 22 показана форма гибридного sp -облака. Из одной s - и одной p -орбиталей образуются две гибридные sp -орбитали, вытянутые в противоположных направлениях. В зависимости от числа и типа орбиталей, участвующих в гибридизации, взаимное расположение гибридных орбиталей в пространстве будет различным. Если в гибридизации принимают участие одна s - и две p -орбитали (sp^2 -гибридизация), образуются три равноценные гибридные орбитали, располагающиеся в одной плоскости и ориентированные друг к другу под углом 120° (рис. 23).

При гибридизации типа sp^3 , в которой принимают участие одна s - и три p -орбитали, образующиеся равноценные четыре орбитали вытянуты в направлениях к вершинам тетраэдра (рис. 24).

У атомов элементов третьего и последующих периодов, имеющих d -орбитали, в гибридизации часто принимают участие две d -

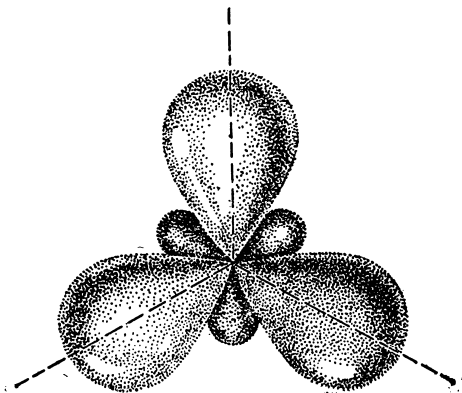


Рис. 23. sp^2 -Гибридизация.

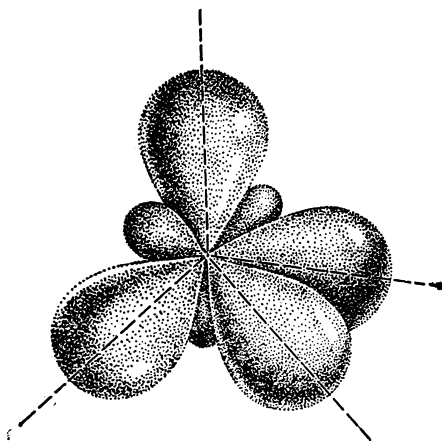


Рис. 24. sp^3 -Гибридизация.

одна s - и три p -орбитали (d^2sp^3 -гибридизация). В этом случае образуются шесть равноценных гибридных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра.

Геометрическая форма молекул соединений зависит от типа гибридных орбиталей, участвующих в образовании ковалентных связей.

Гибридным sp -орбиталям отвечает линейная структура молекул, sp^2 -гибридизация приводит к образованию плоских треугольных молекул, при sp^3 -гибридизации образуются молекулы тетраэдрической формы, результат гибридизации типа d^2sp^3 — молекулы октаэдрической конфигурации.

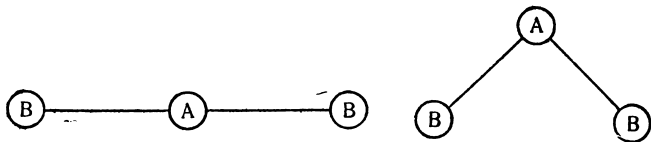
§ 31. Полярные молекулы

При рассмотрении химической связи с точки зрения взаимодействия двух ядер и образования общей для них электронной пары видно, что между ионной и ковалентной связью нет резкой границы.

Если молекула образована одинаковыми атомами, общая электронная пара принадлежит обоим атомам в совершенно равной мере, и оба атома электрически нейтральны. Однако в тех случаях, когда молекула состоит из различных атомов, связующая электронная пара обычно смещена в сторону одного из них, а именно в сторону того атома, который обладает большим сродством к электрону. Например, в соединениях галогенов с водородом общая электронная пара смещена в направлении атома галогена, в результате чего та часть молекулы, в которой находится галоген, приобретает некоторый частичный отрицательный заряд, а противоположная, где находится водород, заряжается частичным положительным зарядом. Однако наличие частичных зарядов в отдельных частях молекулы еще не означает образования ионов. Ковалентная связь, при образовании которой электронная пара смещается в сторону одного из атомов, называется *полярной связью*.

В соединениях элементов одного периода общая электронная пара смещается в сторону атома того элемента, который в таблице стоит правее. В соединениях элементов одной подгруппы электронная пара смещается в направлении атома элемента с меньшей атомной массой.

Полярные молекулы можно рассматривать как электрические диполи, в которых разные по знаку, но одинаковые по величине заряды расположены на определенном расстоянии друг от друга. Мерай полярности молекул служит *дипольный момент*, представляющий собой произведение величины заряда на расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле. Наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы часто позволяет судить о ее геометрическом строении. Например, для молекулы типа AB_2 возможно линейное или угловое строение:



Линейная структура характеризуется симметричным распределением зарядов и отвечает неполярной молекуле. Напротив, в молекуле, имеющей угловое строение, заряды распределяются асимметрично. Такая молекула полярна. Из того факта, что молекула

CO₂ неполярна, а молекула SO₂ обладает дипольным моментом, можно сделать вывод о линейном строении молекулы диоксида углерода и угловом строении молекулы диоксида серы.

Свойства веществ зависят от полярности их молекул. Полярные молекулы ориентируются друг к другу разноименно заряженными полюсами. Результатом такого взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, имеют температуры плавления и кипения выше, чем вещества, молекулы которых неполярны.

Величина дипольного момента жидкости находится в тесной связи с ее растворяющей способностью. Чем больше полярность молекул растворителя, тем выше растворимость в ней полярных или ионных соединений. Полярные молекулы растворителя за счет диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия с растворяемым веществом способствуют распаду растворяемого вещества на ионы. Например, раствор хлороводорода в воде, молекулы которой полярны, хорошо проводит электрический ток. Раствор хлороводорода в бензоле не обладает заметной электропроводностью. Это указывает на отсутствие ионизации хлороводорода в бензольном растворе, так как молекулы бензола неполярны.

Количественную характеристику полярности связи можно получить путем сопоставления *электроотрицательностей* элементов. Эта величина представляет собой арифметическую сумму энергии ионизации и сродства к электрону. За единицу принята электроотрицательность лития. Электроотрицательность других элементов выражается в относительных величинах и равна: 0,9 — для натрия; 0,8 — для калия; 2,1 — для водорода; 3 — для азота; 3,5 — для кислорода; 3 — для хлора; 4 — для фтора и т. д.

Так, полярность связи в молекуле хлороводорода можно определить по следующей формуле:

$$\rho_{\text{HCl}} = \frac{\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{H}}}{\chi_{\text{Cl}} + \chi_{\text{H}}} \cdot 100,$$

где ρ_{HCl} — полярность связи в процентах, χ_{Cl} — электроотрицательность хлора, χ_{H} — электроотрицательность водорода.

Подставляя соответствующие значения электроотрицательностей, находим

$$\rho_{\text{HCl}} = \frac{(3 - 2,1) \cdot 100}{3 + 2,1} \approx 18\%.$$

Если полярность ионной связи принять за 100%, а ковалентной — за нуль, то найденные 18% означают, что в молекуле хлороводорода связь на 18% имеет ионный и на 82% — ковалентный характер.

Представление о смещении общей электронной пары в направлении элемента с большей величиной электроотрицательности можно получить из рис. 25.

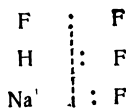


Рис. 25. Положение общей электронной пары в молекулах фтора, фтороводорода и фторида натрия.

Молекулы, в которых атомы связаны полярной связью, называются *полярными*. Примерами полярных молекул могут служить молекулы H_2O , NH_3 , HCl . В многоатомных молекулах сложных веществ часть атомов может быть связана ионной связью, часть — ковалентной, причем ковалентные связи могут быть как полярными, так и неполярными. В таких случаях полярность молекулы в целом зависит как от степени полярности отдельных связей, так и от их расположения в молекуле сложного соединения, от строения многоатомной молекулы.

Вещества, молекулы которых полярны, проводят электрический ток в растворах и в расплавленном виде, в большинстве случаев хорошо растворяются в полярных растворителях, например в воде. Вещества, молекулы которых неполярны, лучше растворяются в неполярных растворителях, например в бензоле, четыреххлористом углероде и т. п.

Ионные соединения, образованные из атомов сильно отличающихся по своим химическим свойствам элементов, можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, когда общая электронная пара целиком переходит к одному из атомов соединения.

§ 32. Координационная и водородная связи

Координационная связь. Выше было показано, что полярная и неполярная ковалентные связи образуются общей парой электронов, представленной двумя атомами, между которыми возникает химическая связь. Например, атом азота, имеющий в стационарном состоянии электронную структуру внешнего слоя $2s^2 2p^3$, за счет трех неспаренных p -электронов образует три ковалентные связи с атомами водорода, превращаясь в аммиак. Два спаренных s -электрона атома азота в этой реакции участия не принимают, эта электронная пара остается неподеленной.

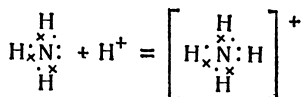
Если точками обозначить электроны, первоначально принадлежавшие атому азота, а крестиками — принадлежавшие атомам водорода, то электронную структуру молекулы аммиака можно представить следующей схемой:



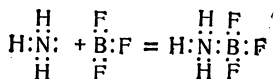
Из восьми наружных электронов атома азота шесть электронов принимают участие в образовании трех ковалентных связей и являются общими для атома азота и атомов водорода, а два электрона принадлежат только атому азота. Эта электронная пара может принимать участие в образовании ковалентной связи с другим атомом, имеющим свободную электронную орбиталь.

Например, у атома водорода на $1s$ -орбитали находится один электрон, а у иона водорода эта орбиталь свободна. Поэтому между молекулой аммиака и ионом водорода возникает ковалентная связь, в которой неподеленная электронная пара атома азота ста-

новится общей для двух атомов. Образование иона аммония можно представить схемой



Другой пример. Атом бора, имеющий конфигурацию внешнего электронного слоя $2s^2 2p^1$, в трифториде бора приобретает структуру $2s^2 2p^4$. Следовательно, атом бора в этом соединении имеет одну вакантную p -орбиталь и способен принять на нее электронную пару. Действительно, трифторид бора способен соединиться с молекулой аммиака:



Из приведенных схем видно, что в образовании химической связи участвует неподеленная пара электронов, ранее принадлежавшая только атому азота. При образовании химической связи эта пара электронов становится общей для обоих атомов, дополняя до восьми количество электронов во внешнем электронном слое. Атом (или ион), предоставляющий свою неподеленную пару при образовании химической связи, называется *донором*. Атом (или ион), принимающий на свободную орбиталь эту неподеленную электронную пару, называется *акцептором*. Ковалентную связь, возникающую между двумя атомами за счет неподеленной электронной пары одного из них, называют *донорно-акцепторной* или *координационной связью*. В рассмотренных примерах донором электронной пары служит атом азота, а акцепторами — ион водорода и атом бора.

Экспериментально доказано, что в ионе NH_4^+ все четыре связи азота с водородом равноценны, хотя три из них возникли по механизму образования ковалентной связи, а одна — донорно-акцепторная. Следовательно, ковалентная и координационная связи тождественны по своей природе и отличаются лишь способом образования.

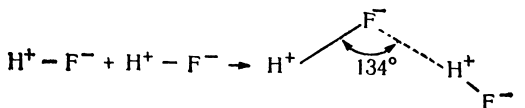
Координационная связь осуществляется при образовании координационных соединений. В таких соединениях может проявляться одновременно несколько типов химической связи. Так, в координационном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ между комплексным катионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и ионом сульфата SO_4^{2-} осуществляется ионная связь. Между ионом меди Cu^{2+} и четырьмя молекулами аммиака NH_3 проявляется донорно-акцепторная связь. Наконец, между атомами азота и водорода в аммиаке, а также между атомами серы и кислорода в ионе сульфата проявляется полярная ковалентная связь.

Водородная связь. Название этого типа химической связи показывает, что в ее образовании принимает участие атом водорода. Этот

тип связи широко распространен в природе и играет большую роль во многих химических процессах.

Возникновение водородной связи можно объяснить действием электростатических сил. При образовании молекулы воды между атомами водорода и кислорода образуется полярная ковалентная связь. Электронное облако, первоначально принадлежавшее атому водорода, сильно смещается к атому кислорода, который характеризуется высокой электроотрицательностью. В результате этого атом кислорода приобретает отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) почти полностью лишается электронного облака. Между протоном и отрицательно заряженным атомом кислорода соседней молекулы воды возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи. Ее возникновение обусловлено тем, что протон, обладая ничтожно малыми размерами, способен проникать в электронные оболочки других атомов. В результате проявления водородной связи происходит ассоциация молекул воды и связывание их в димеры, тримеры, тетрамеры.

Водородная связь образуется и во фтороводороде $\text{HF} \cdots \text{HF}$, где донором электронов является атом фтора. Процесс образования водородной связи при взаимодействии двух молекул HF можно представить следующей схемой:



Таким образом, возникновения водородной связи следует ожидать в тех случаях, когда атом водорода в молекуле соединения непосредственно связан с атомом элемента, обладающего высокой электроотрицательностью. Чаще всего водородная связь проявляется в соединениях фтора, кислорода и в меньшей мере в соединениях азота.

Для оценки прочности связей между атомами пользуются понятием *энергии связи*. Энергия связи — это работа, необходимая для разрыва этой связи во всех молекулах, составляющих одну грамм-молекулу вещества. Энергию связи измеряют в килокалориях на моль.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии ковалентной связи. Она составляет в среднем 2—10 ккал/моль, тогда как энергия ковалентной связи кислорода с водородом равна 110 ккал/моль, а атомов в молекуле азота — 220 ккал/моль.

Хотя энергия водородной связи сравнительно мала, однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул. Вследствие ассоциации, затрудняющей отрыв молекул друг от друга, такие вещества, как фтороводород, вода, аммиак имеют более высокие, чем можно было ожидать, температуры плавления и кипения. Водородная связь обуславливает некоторые важные особенности воды, а также таких веществ, как белки и нуклеиновые кислоты.

§ 33. Состояния вещества

Вещество может находиться в таких состояниях: газообразном, жидком, твердом и в состоянии плазмы.

Газообразное состояние вещества характеризуется сравнительно малыми силами межмолекулярного взаимодействия. Молекулы газов находятся на больших расстояниях друг от друга, поэтому газы имеют большую сжимаемость. Их молекулы находятся в постоянном хаотическом движении, что объясняет способность газов равномерно заполнять весь предоставленный им объем. Газы приобретают объем и форму сосуда, в котором они находятся.

Жидкости по своим свойствам занимают промежуточное положение между газами и твердыми веществами. Чем выше темпера-

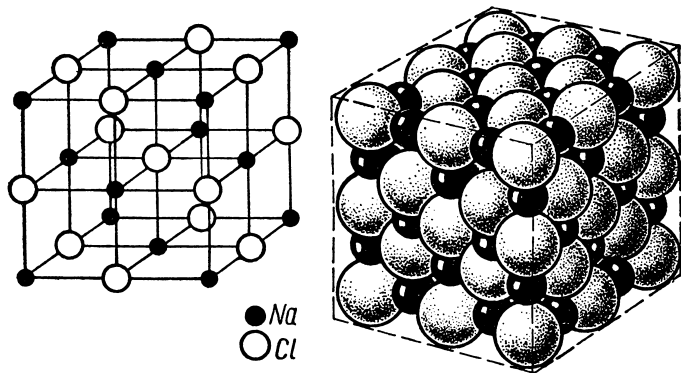


Рис. 26. Схема и модель кристаллической решетки хлорида натрия.

тура, тем больше свойства жидкости приближаются к свойствам газов, и, наоборот, чем ниже температура, тем больше проявляются те свойства жидкостей, которые приближают их к твердым веществам. Жидкости обычно не имеют собственной формы, а приобретают форму сосуда, в котором они находятся; только в очень небольших количествах жидкости способны сохранять форму капли. В отличие от газов, жидкости при данной температуре занимают совершенно определенный объем. Это объясняется наличием заметных сил взаимного притяжения между отдельными молекулами жидкости. Молекулы в жидкостях размещаются значительно плотнее, чем в газах, этим и объясняется очень малая сжимаемость всех жидкостей. Рентгенографическое исследование жидкостей показало, что они имеют зачатки кристаллического строения.

Твердые вещества имеют определенные объем и форму. Чтобы их изменить, необходимо затратить усилие, так как молекулы, атомы и ионы, из которых построено твердое вещество, прочно связаны между собой. Частицы твердого вещества не могут свободно перемещаться, они сохраняют взаимное расположение, совершая колебания около центров равновесия. Различают два состояния твердых веществ — кристаллическое и аморфное. Кристаллы каждого

кристаллического вещества имеют характерную для них форму. Так, кристаллы хлорида натрия имеют форму куба (рис. 26), нитрата калия — форму призмы и т. д.

Аморфные вещества представляют собой агрегаты беспорядочно расположенных молекул. В отличие от кристаллических веществ, имеющих вполне определенную температуру плавления, аморфные вещества плавятся в широком интервале температур. При нагревании они постепенно размягчаются, начинают растекаться и, наконец, становятся жидкими. Аморфные вещества иногда рассматривают как жидкость с очень большой вязкостью. В зависимости от условий, при которых происходит переход из расплавленного состояния в твердое, одно и то же вещество можно получить как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии.

Плазма — ионизованный газ с достаточно высокой концентрацией заряженных частиц, содержащий практически одинаковые количества положительных и отрицательных частиц.

В земных природных условиях плазма — редкое явление, но в верхних слоях атмосферы, в большей степени подвергающихся воздействию ионизирующих агентов, постоянно присутствует слабо ионизированная плазма — ионосфера, а в космическом пространстве плазма представляет собой наиболее распространенное состояние вещества.

§ 34. Кристаллические решетки

В кристаллических веществах частицы, из которых построены кристаллы, размещены в пространстве в определенном порядке и образуют *пространственную решетку*.

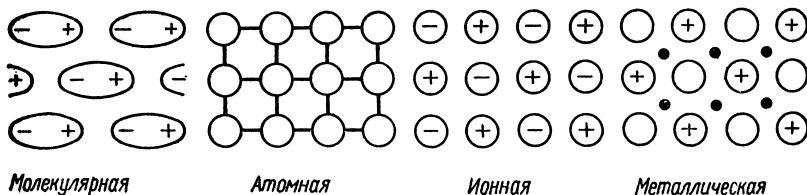


Рис. 27. Основные структуры твердого вещества.

В зависимости от характера частиц, находящихся в узлах пространственной решетки, различают *молекулярные, атомные, ионные* и *металлические* решетки. На рис. 27 схематически представлены основные типы кристаллических решеток.

В узлах молекулярной решетки находятся полярные или неполярные молекулы, связанные между собой слабыми силами притяжения. Молекулярную решетку имеет большинство органических веществ, а также ряд неорганических соединений, например вода и аммиак. Вещества с молекулярными решетками имеют сравнительно невысокую температуру плавления.

Атомная решетка характеризуется тем, что в ее узлах размещены атомы, связанные между собой общими электронными па-

рами. Вещества с атомными решетками (например, алмаз) очень тверды и имеют очень высокие температуры плавления.

В узлах ионной решетки расположены положительные и отрицательные ионы, чередующиеся между собой. Ионные кристаллические решетки характерны для большинства солей, оксидов и оснований.

В узлах металлической решетки наряду с нейтральными атомами размещаются положительные ионы данного металла. Между ними свободно перемещаются электроны (так называемый *электронный газ*). Такое строение металлов обуславливает их общие свойства: металлический блеск, электро- и теплопроводность, ковкость и т. п.

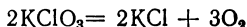
Прочность связи между частицами, из которых построен кристалл, характеризуется *энергией кристаллической решетки*, под которой понимают работу, необходимую для ее разрушения. Кристаллическая решетка разрушается при плавлении, испарении (сублимации) или растворении вещества. Поэтому теплота плавления, теплота сублимации и теплота растворения зависят от энергии кристаллической решетки. При прочих равных условиях растворимость солей тем больше, чем меньше энергия их кристаллической решетки. Растворимость зависит также от силы взаимодействия частиц кристаллической решетки с молекулами растворителя.

Глава IV. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

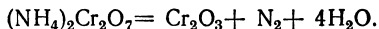
§ 35. Типы химических реакций

В основе классификации химических реакций чаще всего лежит изменение числа исходных и образующихся после реакции веществ.

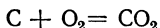
1. *Реакции разложения* — это такие реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ. Например, разложение хлората калия при нагревании



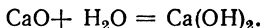
или разложение дихромата аммония



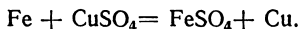
2. *Реакции соединения* — химические реакции, в результате которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество. Например:



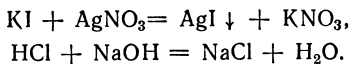
или



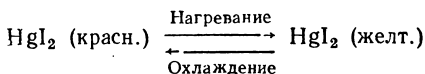
3. *Реакции замещения* — такие реакции, в ходе которых число исходных веществ не изменяется, а происходит замещение составной части сложного вещества другим веществом. Например, замещение меди железом в сульфате меди:



4. *Реакции двойного обмена* — это химические реакции, в процессе которых молекулы двух веществ обмениваются своими составными частями, образуя молекулы двух новых соединений. И в этом случае число вступивших в реакцию веществ равно числу образовавшихся соединений. Например:



5. *Реакции полиморфного превращения* — это химические реакции, при которых вещество переходит из одной кристаллической формы в другую. Например, иодид ртути красного цвета при нагревании переходит в иодид ртути желтого цвета. Это полиморфное превращение обусловлено изменением кристаллической формы соединения, в то время как химический состав его не изменяется:



Химические реакции классифицируют по признаку изменения степени окисления реагирующих элементов. При этом в отдельную группу выделяют *окислительно-восстановительные реакции*.

§ 36. Тепловой эффект химических реакций

Характерной особенностью химических реакций является то, что они сопровождаются выделением или поглощением энергии. Протекание реакций связано с разрывом одних химических связей и возникновением других. Таким образом, тепловой эффект химической реакции определяется *разностью энергий* образующихся связей и тех, которые претерпели разрыв.

Энергия, освобождающаяся при химических реакциях, называется *химической энергией*. Чаще всего химические реакции сопровождаются превращением химической энергии в тепловую, и, наоборот, тепловая энергия во многих случаях переходит в химическую.

Химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла, называются *экзотермическими*, а реакции, протекающие с поглощением тепла, — *эндотермическими*.

Примерами экзотермических процессов могут служить: горение веществ на воздухе, соединение металлов с хлором, нейтрализация щелочей кислотами, взаимодействие натрия с водой и т. п. Химические соединения, которые получаются при экзотермических реакциях (например, оксид магния, образующийся при сгорании магния на воздухе), называются *экзотермическими соединениями*. В этих соединениях запас химической энергии меньше, чем общий запас энергии в исходных веществах.

При эндотермических реакциях запас энергии образующихся соединений превышает суммарный запас энергии исходных веществ. Химические соединения, получающиеся при таких реакциях, называются *эндотермическими соединениями*. Например, монооксид

азота, NO, образующийся при высокой температуре из азота и кислорода с поглощением тепла, является эндотермическим соединением.

Разложение экзотермического соединения сопровождается поглощением тепла, а эндотермического соединения — выделением тепла.

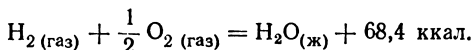
Чем больше тепла выделяется при образовании экзотермического соединения, тем оно устойчивее. Эндотермические соединения в большинстве случаев малоустойчивы и легко разлагаются.

Часто в химических уравнениях указывают количество выделяющегося или поглощаемого при реакции тепла, называемого *теплотой химической реакции*. Такого рода уравнения называют *термохимическими*.

Теплоту химической реакции измеряют обычно в килокалориях (ккал). Если происходит выделение тепла, то его количество записывают в уравнении химической реакции со знаком плюс, если происходит поглощение тепла — со знаком минус.

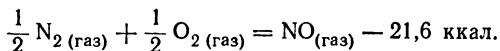
Количество тепла, выделяющееся или поглощаемое при образовании одной грамм-молекулы химического соединения из простых веществ, называют *теплотой образования* соединения.

Например, термохимическое уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода записывают следующим образом:



Величина 68,4 ккал является теплотой образования воды и означает, что при образовании одной грамм-молекулы воды из 2 г водорода и 16 г кислорода выделяется 68,4 ккал тепла.

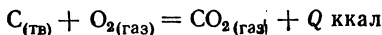
Термохимическое уравнение образования окиси азота имеет вид



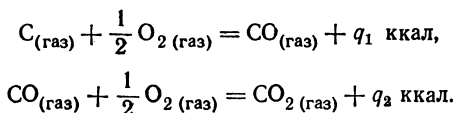
Из этого уравнения видно, что синтез одной грамм-молекулы окиси азота сопровождается поглощением 21,6 ккал тепла. Теплота образования всегда дается в расчете на одну грамм-молекулу вещества, поэтому в термохимических уравнениях допустимы дробные коэффициенты.

В основе термохимических расчетов лежат законы термохимии, вытекающие из закона сохранения энергии. Важнейшим законом, на котором основан целый ряд термохимических вычислений, является **закон суммы тепловых эффектов** (открыт в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом): *тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий реакции.*

Так, тепловой эффект реакции окисления углерода в диоксид углерода не зависит от того, проводится ли это окисление непосредственно:



или через промежуточную стадию образования монооксида углерода:



Отсюда

$$Q = q_1 + q_2.$$

Из закона Гесса следует, что, если известны общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух ее промежуточных стадий, можно вычислить тепловой эффект другой промежуточной стадии.

§ 37. Скорость химических реакций

Скорость химических реакций может изменяться в широких пределах. Многие реакции в растворах (между основаниями и кислотами, между солями) происходят настолько быстро, что практически их можно считать мгновенными. Чрезвычайно быстро протекают взрывные реакции. Возможны химические реакции, которые проходят в течение минут, часов или многих лет. Химические превращения в стекле, шлаках, горных породах происходят очень медленно.

Скорость химических реакций определяет протекание биологических процессов, а также производительность на многих производствах; скорость сгорания топлива в ракете обуславливает скорость ее движения.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Под концентрацией понимают количество вещества в единице объема. Обычно концентрацию измеряют числом грамм-молекул в одном литре.

Если, например, концентрация вещества в определенный момент была равна 1 моль/л, а через минуту стала равной 0,6 моля/л, то уменьшение концентрации за одну минуту на 0,4 моля/л выражает скорость химической реакции.

В ходе химической реакции ее скорость меняется. В начале процесса скорость реакции наибольшая, а затем она резко уменьшается. Это связано с тем, что в начале реакции концентрация реагирующих веществ наибольшая, а следовательно, наибольшая и вероятность соударений молекул реагирующих веществ. По мере того как исходные вещества превращаются в продукты реакции, концентрация этих веществ уменьшается, а вместе с ней уменьшается и вероятность столкновений реагирующих молекул.

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов, из которых важнейшими являются химическая природа реагирующих веществ, их концентрация, температура и присутствие катализатора. Химические свойства реагирующих веществ оказывают решающее влияние на скорость реакции. Например, водород с фтором реагируют очень энергично (со взрывом) уже при комнатной температуре; реакция водорода с бромом идет значительно ме-

дленнее даже при нагревании. Это объясняется тем, что химическое сродство водорода к фтору значительно больше, чем к бром. Поэтому почти каждое столкновение молекул водорода и фтора приводит к взаимодействию этих веществ. Напротив, соударения молекул водорода и брома лишь в немногих случаях завершаются реакцией между ними. Чем больше химическое сродство реагирующих веществ друг к другу, тем больший процент соударений их молекул заканчивается химической реакцией.

Скорость химической реакции в большой степени зависит от концентрации вступающих в реакцию веществ. Чем больше их концентрация, тем чаще сталкиваются молекулы реагирующих веществ во время своего хаотического движения.

Изучение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ привело к открытию **закона действия масс** (1867 г.): *скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Если в реакции типа $A + B = C$ концентрацию веществ A и B обозначить через $[A]$ и $[B]$, то выражение для скорости этой реакции будет иметь такой вид:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B],$$

где k — константа скорости реакции, величина которой зависит от химических свойств реагирующих веществ и температуры.

Для уравнения типа $mA + nB = C$ выражение скорости реакции имеет вид

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n.$$

В выражении для скорости химической реакции коэффициенты в химическом уравнении становятся показателями степени при концентрациях соответствующих веществ.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ справедлива для реакций между газами и реакций, протекающих в растворах. Она не распространяется на реакции с участием твердых веществ, так как в этих случаях реакция проходит не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь на поверхности, от размера которой и зависит скорость реакции.

Большое влияние на скорость химической реакции оказывает температура. С повышением температуры скорость химической реакции, как правило, возрастает. При повышении температуры на 10°C скорость химической реакции обычно увеличивается в 2—3 раза. Поэтому, если, например, принять, что скорость некоторой реакции при 0°C равна единице, а скорость ее при повышении температуры на 10°C увеличивается в два раза, то при нагревании до 100°C скорость реакции возрастает в 2^{10} (1024) раза.

При повышении температуры возрастает скорость движения молекул и соответственно увеличивается число соударений между ними. Поэтому чем выше температура, тем больше скорость реакции. Однако расчет показывает, что при повышении температуры на 100°C число соударений увеличивается только в 1,2 раза, в то время как скорость реакции, как мы видели, увеличивается более чем в тысячу раз. Значит, не увеличение числа соударений молекул является главной причиной столь значительного увеличения скорости реакций при нагревании.

Далеко не каждое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к химической реакции между ними. Для того чтобы образовались новые молекулы, необходимо предварительно ослабить или разорвать связи между атомами в молекулах исходных веществ. Для этого требуется затрата определенного количества энергии. Если сталкивающиеся молекулы не имеют такой энергии, то столкновение между ними не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для ослабления или разрыва связей, то столкновение может привести к перегруппировке атомов, т. е. к нарушению старых и возникновению новых связей с образованием новых веществ.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется *энергией активации* данной реакции. Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами*.

Соприкосновение молекул при соударении длится примерно 10^{-12} с. За такое короткое время успевают прореагировать лишь активные молекулы, имеющие достаточно большой запас энергии. Количество активных молекул при повышении температуры резко увеличивается. Так, при повышении температуры на 100° доля активных молекул увеличивается примерно в тысячу раз, т. е. в такое же количество раз, как и скорость реакции. Из этого можно заключить, что увеличение скорости химической реакции при повышении температуры обусловлено главным образом ростом числа активных молекул.

Энергия активации различных реакций неодинакова. Химическая природа реагирующих веществ сказывается на скорости реакции главным образом посредством величины энергии активации химической реакции.

Если энергия активации меньше 10 ккал/моль, то большая часть соударений молекул реагирующих веществ заканчивается реакцией между ними. Примером реакций с ничтожно малой энергией активации могут служить реакции между электролитами в растворах, протекающие практически мгновенно.

Реакции, энергия активации которых превышает 30 ккал/моль, протекают при обычных температурах столь медленно, что кажется, будто реакция не происходит. В таких реакциях лишь ничтожная доля соударений молекул реагирующих веществ приводит к реакции. Примером такого процесса может служить синтез аммиака из азота и водорода.

Химические реакции, имеющие энергию активации в пределах 10—30 ккал/моль, протекают обычно с измеримой скоростью.

§ 38. Катализ

Большое влияние на скорость химической реакции могут иметь добавки некоторых веществ к реагирующей смеси. Например, металлический родий почти в 10 000 раз ускоряет разложение муравьиной кислоты на водород и диоксид углерода. Добавка небольших количеств диоксида марганца к раствору перекиси водорода значительно увеличивает скорость ее разложения на кислород и воду. *Катализаторами* называются вещества, изменяющие ско-

рость химической реакции, но не входящие в состав продуктов реакции. Явление изменения скорости реакции в присутствии катализатора называется *катализом*.

Некоторые катализаторы ускоряют химические реакции во много миллионов раз, благодаря чему удается осуществить такие реакции, которые в отсутствие катализаторов проходят настолько медленно, что мы их практически не замечаем. Известны катализаторы, замедляющие химические реакции. Они называются *ингибиторами*.

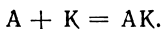
Если реакция в присутствии катализатора происходит быстрее, чем без него, то такое явление называют *положительным катализом* (или просто катализом). Замедление химических реакций определенными веществами называется *отрицательным катализом*.

Характерной особенностью катализаторов является то, что они ускоряют или замедляют реакции даже тогда, когда находятся в реагирующей смеси в незначительных количествах. Например, одного моля биологического катализатора (фермента каталазы) достаточно, чтобы при 0°C за 1 с разложить 100 000 молей перекиси водорода.

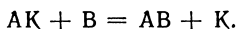
Различают катализ *гомогенный* и *гетерогенный*. Особенностью гомогенного катализа является то, что и катализатор, и реагирующие вещества находятся в одинаковом состоянии (газообразном или жидком). При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях: чаще всего катализатор — в твердом, а реагирующие вещества — в жидком или газообразном.

При гетерогенном катализе большое значение имеют характер и размер поверхности катализатора. Например, полированная платиновая пластинка, погруженная в раствор перекиси водорода, не вызывает заметного ее разложения. Платинка с шероховатой поверхностью вызывает незначительное выделение пузырьков кислорода. Если в перекись водорода всыпать порошок платины, наблюдается довольно энергичное выделение кислорода. Мелкие частицы электролитически выделенной платины вызывают бурное разложение перекиси водорода, а введение коллоидного раствора платины в перекись водорода сопровождается взрывом.

Гомогенный катализ лучше всего объясняется *теорией промежуточных соединений*. Если химическая реакция $A + B = AB$ проходит медленно, действие катализатора K объясняется тем, что он вступает во взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя неустойчивое промежуточное соединение:

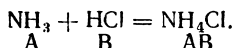


Молекулы AK активнее молекул исходного вещества, поэтому они вступают в реакцию с молекулами другого исходного вещества, образуя конечный продукт реакции; при этом катализатор освобождается:

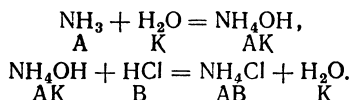


Следовательно, катализатор не входит в состав продуктов реакции, а остается неизменным и в том же самом количестве.

Примером гомогенного катализа может служить реакция образования хлорида аммония из газов — аммиака и хлороводорода:



В отсутствие воды эта реакция проходит очень медленно. Вода, которая всегда присутствует в воздухе в виде пара, является катализатором в реакции образования хлорида аммония (даже самые малые количества ее значительно ускоряют эту реакцию). Роль катализатора в этой реакции видна из следующих уравнений:

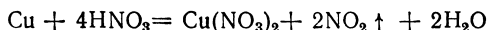


Для объяснения гетерогенного катализа пользуются *адсорбционной теорией катализа*. Согласно этой теории химические реакции происходят, когда молекулы реагирующих веществ адсорбируются (поглощаются) поверхностью катализатора. Из-за адсорбции концентрация реагирующих веществ на поверхности катализатора значительно возрастает, что приводит к увеличению числа соударений между молекулами, а следовательно, и к увеличению скорости реакции. Однако само по себе повышение концентрации компонентов химической реакции на сильно развитой поверхности катализатора еще не может объяснить его большую эффективность. Поэтому считают, что адсорбция на поверхности катализатора молекул реагирующих веществ приводит к повышению их активности. Катализатор ослабляет связь между атомами вступающей в реакцию молекулы, расстояния между атомами увеличиваются, реагирующая молекула деформируется, а иногда даже диссоциирует на отдельные атомы.

Применение катализаторов позволяет интенсифицировать многие технологические процессы, осуществлять их при более низких температурах. Поэтому значение катализа для химической промышленности очень велико.

§ 39. Химическое равновесие

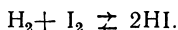
Химические реакции часто протекают так, что исходные реагирующие вещества полностью превращаются в продукты реакции. Например, реакция между медью и концентрированной азотной кислотой



при достаточном количестве азотной кислоты будет продолжаться до полного растворения меди. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении, т. е. пропускать диоксид азота через раствор нитрата меди, то нам не удастся получить металлическую медь — эта реакция не может протекать в обратном направлении, она необратима. Химические реакции называются *необратимыми*, если исходные вещества практически полностью превращаются в конечные продукты. Важнейшим условием необра-

тимости химических реакций является выделение одного из продуктов реакции в виде осадка, образование газообразного продукта реакции либо образование малодиссоциированного продукта реакции (например, воды).

Большая часть химических реакций обратима. *Обратимыми* называются такие химические реакции, которые протекают при данной температуре одновременно в двух противоположных направлениях — прямом и обратном. Примером обратимой реакции может служить взаимодействие водорода с парами иода:

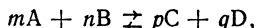


Обратимость реакции обозначается двумя противоположно направленными стрелками. Реакцию, протекающую слева направо, называют *прямой*, а справа налево — *обратной*.

В обратимых процессах скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, а затем уменьшается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ, расходуемых на образование продуктов реакции. Напротив, обратная реакция в начальный момент имеет минимальную скорость, которая увеличивается по мере увеличения концентрации продуктов реакции. Таким образом, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной увеличивается. Наконец, наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными. Такое состояние обратимого процесса называется *химическим равновесием*.

Химическое равновесие является *динамичным* (подвижным), так как при наступлении равновесия химическая реакция не прекращается, остаются неизменными лишь концентрации компонентов реакции. В состоянии равновесия за единицу времени образуется такое же количество молекул продуктов реакции, какое превращается в исходные вещества. При постоянных температуре и давлении равновесие обратимой реакции может сохраняться неопределенно долгое время. Состояние равновесия обратимого процесса характеризуется *константой равновесия*.

Например, для записанной в общем виде обратимой химической реакции



согласно закону действия масс, скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций соответственно равны

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n,$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q.$$

Для установившегося равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны ($v_1 = v_2$), можно записать

$$k_1 \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n = k_2 [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q,$$

откуда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n},$$

где K — константа равновесия, заменяющая собой отношение двух постоянных величин k_1 и k_2 .

Изменение скорости прямой и обратной реакций во времени иллюстрирует рис. 28.

Для каждой обратимой реакции при данных условиях константа равновесия K является величиной постоянной. Она не зависит от концентраций реагирующих веществ и изменяется только с изменением температуры.

Зная концентрации исходных веществ и значение константы равновесия, можно вычислить *равновесные концентрации*, т. е. концентрации всех реагирующих веществ при химическом равновесии. И наоборот, по равновесным концентрациям легко вычислить константу равновесия и исходные концентрации взятых для реакции веществ.

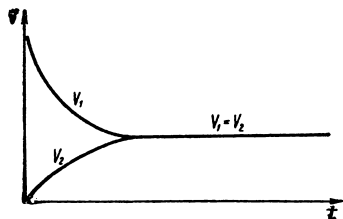


Рис. 28. Изменение скорости прямой и обратной реакций во времени.

§ 40. Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие при неизменных условиях может сохраняться сколь угодно долго. При изменении концентрации одного из реагирующих веществ концентрации всех других компонентов реакции также изменяются, но так, что константа равновесия остается неизменной.

Увеличение концентраций исходных веществ смещает равновесие в направлении образования новых количеств продуктов реакции. В этом же направлении смещается химическое равновесие и при удалении продуктов реакции. Смещение химического равновесия, то есть переход от одного равновесного состояния к другому, отвечающему измененным условиям, подчиняется правилу, которое называют **принципом Ле-Шателье** (1884 г.): *если изменить одно из условий, при котором система находится в равновесии, — температуру, давление или концентрацию, — то равновесие сместится в направлении той реакции, которая противодействует этому изменению.*

Рассмотрим отдельно влияние изменений температуры, давления и концентрации на состояние химического равновесия.

Влияние изменения температуры. Рассмотрим обратимую реакцию синтеза аммиака из водорода и азота:



Из уравнения реакции видим, что процесс образования аммиака из водорода и азота является экзотермическим, а обратный — разложение аммиака — эндотермическим. При повышении температуры равновесие этой реакции смещается влево, в направлении реакции разложения аммиака, которая проходит с поглощением тепла и поэтому ослабляется внешним воздействием — повышением температуры. Наоборот, охлаждение смещает равновесие вправо, в направлении синтеза аммиака. Эта реакция идет с выделением тепла и противодействует охлаждению.

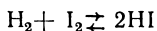
Таким образом, повышение температуры смещает химическое равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение температуры — в направлении экзотермического процесса.

Влияние изменения давления. Синтез аммиака из водорода и азота сопровождается уменьшением объема, так как из четырех молекул исходных веществ в результате реакции образуется только две молекулы аммиака. Очевидно, в закрытом сосуде при постоянной температуре продукты этой реакции создают меньшее давление, чем создавали исходные вещества. Значит, прямая реакция — синтез аммиака — сопровождается понижением давления. Наоборот, разложение аммиака на водород и азот ведет к увеличению числа молекул, а потому и к увеличению давления. При сжатии реакционной смеси равновесие смещается вправо, в сторону образования аммиака, так как этот процесс приводит к уменьшению давления, следовательно, противодействует внешнему воздействию. Наоборот, уменьшая давление, мы смещаем равновесие влево — в направлении разложения аммиака.

Влияние изменения концентрации. Если при реакции увеличить концентрацию одного из реагирующих веществ, то равновесие сдвинется в направлении той реакции, при которой количество этого вещества уменьшается. Например, при введении дополнительного количества азота равновесие реакции синтеза аммиака сместится вправо — в направлении уменьшения концентрации азота и образования большего количества аммиака. Следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье, уменьшение концентрации одного из компонентов приводит к смещению равновесия в сторону образования этого компонента.

Исходя из сказанного выше можно сделать ряд практических выводов. В целях получения возможно больших количеств аммиака его синтез необходимо проводить при возможно более низкой температуре, однако такой, чтобы скорость реакции была достаточной. Повышение давления должно благоприятствовать процессу синтеза. Применяя избыток одного из исходных веществ, можно добиться более полного превращения исходных веществ в продукт реакции.

Необходимо отметить, что равновесие под влиянием изменения давления смещается лишь в том случае, когда в реакции принимают участие газообразные вещества и реакция сопровождается изменением общего числа молекул. Если общее число молекул в процессе реакции не изменяется, то увеличение или уменьшение давления не должно влиять на равновесие этой реакции. Например, в реакции синтеза иодоводорода



количество молекул исходных веществ равно количеству молекул продуктов реакции. Поэтому, как бы мы ни изменяли давление, равновесие этой реакции не нарушится.

Принцип Ле-Шателье можно применять также и по отношению к таким реакциям, в которых реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Например, в обратимой химической реакции



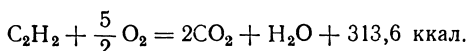
наряду с газообразными веществами СО и СО₂ принимает участие и твердое вещество. Повышение температуры будет смещать равно-

весие этой реакции в направлении эндотермического процесса образования монооксида углерода. Увеличение же давления будет препятствовать прямой реакции, так как она сопровождается увеличением числа молекул газообразных веществ, и смещать равновесие в направлении превращения монооксида углерода в диоксид углерода. Что же касается влияния изменения концентрации компонентов на равновесие реакции, то следует отметить, что на состоянии равновесия будут сказываться только концентрации газообразных компонентов реакции. Так, повышение концентрации диоксида углерода или удаление из сферы реакции монооксида углерода сместит равновесие вправо. Изменение количества угля на равновесии не отразится. Применение принципа Ле-Шателье к обратимым химическим реакциям открывает путь к управлению химическими процессами.

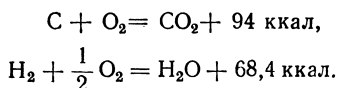
Примеры решения типовых задач

З а д а ч а. Определить теплоту образования ацетилена, если известно, что при сгорании 1 моля его выделяется 313,6 ккал тепла, а теплоты образования воды и диоксида углерода составляют соответственно 68,4 ккал и 94 ккал.

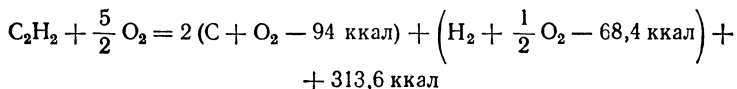
Р е ш е н и е. Горение ацетилена можно представить таким термохимическим уравнением:



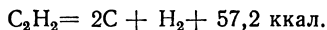
Термохимические уравнения реакций образования диоксида углерода и воды имеют вид



Сочетая первое уравнение с двумя последними, получим



или



Следовательно, уравнение образования ацетилена из углерода и водорода можно записать так:



Это значит, что ацетилен является соединением эндотермическим, и при образовании 26 г его из простых веществ поглощается 57,2 ккал тепла.

З а д а ч а. Теплота образования полуокиси азота равна —17,7 ккал, теплота образования диоксида углерода равна 94 ккал. Сколько тепла выделится при реакции $\text{C} + 2\text{N}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$, если в реакцию вступило 22 г полуокиси азота?

Р е ш е н и е. Теплоту реакции полуокиси азота с углем удобно вычислить, пользуясь уравнением

$$Q = \sum n_k \cdot q_k - \sum n_n \cdot q_n,$$

где n_k — число молей каждого из конечных продуктов реакции, n_n — число молей каждого из исходных веществ; q_k и q_n — их теплоты образования. В приложении к рассматриваемой реакции тепловой эффект будет равен:

$$Q = 94 \text{ ккал} - (-2 \cdot 17,7 \text{ ккал}) = 129,4 \text{ ккал}.$$

По условию задачи в реакции принимает участие не два (88 г), а только 1/2 моля (22 г) полуокиси азота. Поэтому количество выделившегося тепла составит лишь четвертую часть теплового эффекта реакции:

$$129,4 : 4 = 32,35 \text{ ккал}.$$

З а д а ч а. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при некоторой температуре равна 36, а начальные концентрации водорода и иода составляют 0,02 моль/л. Вычислить равновесные концентрации иода, водорода и иодоводорода.

Р е ш е н и е. Константу равновесия данной реакции можно записать следующим образом:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

Если концентрацию вступившего в реакцию водорода обозначить через x , то концентрация прореагировавшего иода тоже будет равна x , а концентрация образовавшегося иодоводорода (HI) будет равна $2x$ моль/л. Равновесные концентрации не вступивших в реакцию водорода и иода составят, очевидно, $(0,02 - x)$ моль/л.

Принимая во внимание, что константа равновесия этой реакции при заданной температуре равна 36, можно записать:

$$\frac{(2x)^2}{(0,02 - x)^2} = 36.$$

Решив это уравнение, находим, что $x = 0,015$ моль/л. Тогда равновесные концентрации иода и водорода составят

$$0,02 - 0,015 = 0,005 \text{ моль/л},$$

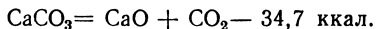
а равновесная концентрация иодоводорода —

$$0,015 \cdot 2 = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько тепла выделится при сжигании 20 л этилена, взятого при нормальных условиях, если теплоты образования диоксида углерода 94 ккал, воды 68,4 ккал, этилена — 13,6 ккал?
О т в е т: 302,1 ккал.

2. Сколько тепла выделится при сжигании 100 л водорода, взятого при нормальных условиях, если теплота образования воды равна 68,4 ккал?
О т в е т: 305 ккал.
3. При горении фосфороводорода PH_3 образуются фосфорный ангидрид и вода и выделяется 586,8 ккал тепла. Определить теплоту образования фосфороводорода, если при образовании 1 моля P_2O_5 выделяются 370 ккал, а при образовании 1 моля воды — 68,4 ккал тепла.
О т в е т: 5,8 ккал/моль.
4. Теплота образования диоксида углерода составляет 94,0 ккал, теплота образования монооксида углерода 26,4 ккал. Сколько тепла выделится при сгорании 1 моля монооксида углерода?
О т в е т: 67,6 ккал.
5. При соединении 7 г железа с серой выделилось 2,9 ккал тепла. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.
О т в е т: 23,2 ккал/моль.
6. Определить теплоту образования оксида меди, зная, что при восстановлении 20 г оксида меди углем выделяется CO и поглощается 1,3 ккал тепла. Теплота образования CO составляет 26,4 ккал.
О т в е т: 31,6 ккал/моль.
7. Вычислить количество тепла, выделяющегося при получении 120 г метафосфорной кислоты из фосфорного ангидрида, если теплоты образования P_2O_5 370 ккал, HPO_3 226,2 ккал, воды 68,4 ккал.
О т в е т: 10,5 ккал.
8. При сгорании в калориметрической бомбе 1,8 г алюминия выделилось 13,1 ккал тепла. Определить теплоту образования оксида алюминия Al_2O_3 .
О т в е т: 393 ккал/моль.
9. Определить тепловой эффект реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, зная, что теплота образования монооксида углерода составляет 26,4 ккал, диоксида углерода 94,0 ккал, водяного пара 57,8 ккал.
О т в е т: 9,8 ккал/моль.
10. Реакция разложения карбоната кальция выражается уравнением



Зная теплоты образования CaO и CO_2 , равные 152,1 и 94 ккал соответственно, определить теплоту образования карбоната кальция из кальция, углерода и кислорода.

О т в е т: 280,8 ккал/моль.

11. При соединении 2 л хлора с водородом выделяется 3,92 ккал тепла. Определить теплоту образования хлороводорода из элементов.
О т в е т: 21,95 ккал/моль.
12. Теплота образования сероводорода равна 5 ккал, паров воды 57,8 ккал, диоксида серы 69,3 ккал. Определить тепловой эффект реакции $\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + \text{SO}_2 + Q$.
О т в е т: 122,1 ккал/моль.


13. При некоторой температуре равновесная концентрация серного ангидрида, образующегося в результате реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, составила 0,02 моль/л. Исходные концентрации диоксида серы и кислорода составляли соответственно 0,06 и 0,07 моль/л. Рассчитать константу равновесия реакции.
О т в е т: 4,17.
14. Исходная концентрация хлора составляла 0,04 моль/л; 5% молекулярного хлора разложилось на атомы. Вычислить константу равновесия этого процесса.
О т в е т: $4,2 \cdot 10^{-4}$.
15. В каком направлении произойдет смещение равновесия реакции $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ при увеличении концентрации водорода; при увеличении концентрации паров воды?

Глава V. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, основания, кислоты и соли.

§ 41. Оксиды

Оксидами называются соединения элементов с кислородом, в которых кислород присоединяется только к атомам других элементов (Na — O — Na, Mg = O, O = C = O и др.). Соединения элементов с кислородом, в которых осуществляется связь между двумя атомами кислорода, называются перекисями (Na — O — O — Na,

Ва  и др.). Почти все элементы образуют соединения с

кислородом*. В одних случаях оксиды образуются при непосредственном соединении простых веществ с кислородом, в других — их получают косвенным путем.

Многие оксиды способны присоединять к себе воду, образуя основания или кислоты. Все оксиды подразделяют на солеобразующие и несолеобразующие.

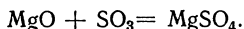
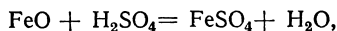
Несолеобразующих оксидов немного. К ним, в частности, принадлежат полуокислы азота N_2O , монооксид азота NO, монооксид углерода CO и некоторые другие. Их иногда называют индифферентными (безразличными). Это название нельзя признать удачным, так как названные оксиды вовсе не индифферентны и легко вступают в различные химические реакции.

Солеобразующие оксиды подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

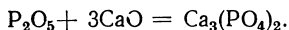
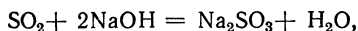
Основные оксиды. Основными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. К основным оксидам принадлежат, например, Li_2O , Na_2O , K_2O , Ag_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , HgO , MnO , FeO , NiO и др. Основными

* В настоящее время не получены еще оксиды трех инертных элементов — гелия, неона и аргона.

могут быть только оксиды металлов. Но не все оксиды металлов являются основными оксидами: многие из них принадлежат к амфотерным или кислотным оксидам. Ниже даны примеры образования солей основными оксидами:



Кислотные оксиды. *Кислотными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами:*

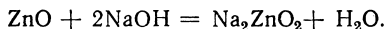
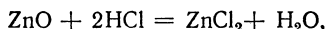


Кислотные оксиды называют также *ангидридами*. Многие из них соединяются с водой, образуя кислоты. Кислотными являются, например, оксиды B_2O_3 , N_2O_3 , P_2O_3 , SO_2 , CO_2 , NO_2 , P_2O_5 , SO_3 , SiO_2 , N_2O_5 , CrO_3 , Cl_2O_7 .

Оксиды типичных неметаллов имеют кислотный характер. К кислотным оксидам относятся также оксиды некоторых металлов в степени окисления пять и выше.

Амфотерные оксиды. *Амфотерными называются оксиды металлов, образующие соли при взаимодействии как с кислотами (кислотными оксидами), так и с основаниями (основными оксидами).*

К амфотерным оксидам относятся ZnO , SnO , PbO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , SnO_2 , PbO_2 , Fe_2O_3 и др. Так, амфотерный характер оксида цинка проявляется во взаимодействии его как с соляной кислотой, так и с гидроксидом натрия:



И в одном и в другом случае оксид цинка образует соль. В первой реакции оксид цинка ведет себя как основной оксид, и получающуюся соль можно рассматривать как продукт замещения водорода соляной кислоты цинком. Во второй реакции оксид цинка выступает как кислотный оксид: он образует соль, в которой цинк входит в состав кислотного остатка.

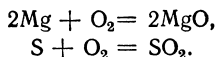
Следовательно, амфотерным оксидам присущи свойства как основных, так и кислотных оксидов. У различных амфотерных оксидов эта двойственность может быть выражена в различной степени. Например, оксид цинка ZnO одинаково легко растворяется и в кислотах и в щелочах, т. е. у этого оксида основная и кислотная функции выражены примерно в одинаковой мере. Fe_2O_3 обладает преимущественно основными свойствами и кислотные свойства проявляет только взаимодействуя со щелочами при высоких температурах. У амфотерного диоксида олова SnO_2 преобладают кислотные свойства.

Если элемент образует с кислотой только одно соединение, его называют *оксидом* независимо от состава. Например: Na_2O — оксид натрия, CaO — оксид кальция, Al_2O_3 — оксид алюминия и т. п.

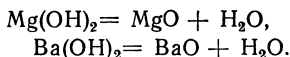
Если же элемент образует несколько оксидов, то их названия даются с учетом состава оксида. Например:

N_2O — гемиксид, или полуокись а ота;
 NO — монооксид, или одноокись азота;
 N_2O_3 — сесквиоксид, или полутораокись азота;
 NO_2 — диоксид, или двуокись азота;
 N_2O_5 — гемипентаоксид, или полупятиокись азота;
 SO_3 — триоксид, или трехокись серы;
 Fe_3O_4 — третьчетырехокись железа.

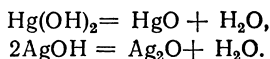
Способы получения оксидов. 1. Взаимодействие простых веществ с кислородом. Многие простые вещества при нагревании на воздухе или в кислороде сгорают, образуя соответствующие оксиды:



2. Разложение оснований. Некоторые основания при нагревании теряют воду, превращаясь в оксиды металлов:

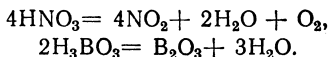


Реакция протекает с различной степенью легкости. Так, образование оксида ртути и оксида серебра из их гидроксидов происходит уже при комнатной температуре:

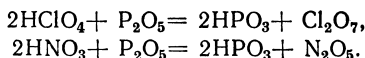


Напротив, гидроксид натрия можно перегнать при $1390^\circ C$ без разложения.

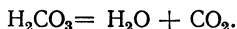
3. Разложение кислот. Кислородсодержащие кислоты при нагревании теряют воду, превращаясь при этом в кислотные оксиды:



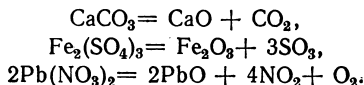
Иногда можно достичь удаления воды из кислородных кислот действием на них водоотнимающих веществ:



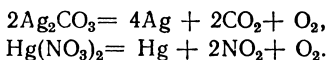
Некоторые кислоты самопроизвольно теряют воду даже при низких температурах:



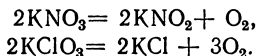
4. Разложение солей. Подавляющее большинство солей кислородсодержащих кислот при нагревании разлагается на оксид металла и кислотный оксид:



Если оксид металла термически неустойчив, то вместо оксида образуется свободный металл:



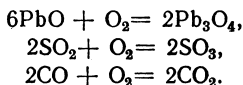
Соли щелочных металлов отличаются высокой термической устойчивостью. Если они при нагревании все же разлагаются, то оксиды при этом, как правило, не образуются:



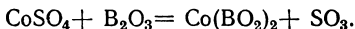
5. Разложение оксидов. Когда элемент имеет переменную валентность, то оксид с меньшим содержанием кислорода можно получить нагреванием оксида, в котором элемент проявляет более высокую степень окисления:



И наоборот, высшие оксиды иногда удается получить окислением низших оксидов:

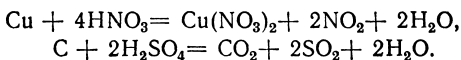


6. Вытеснение одних оксидов другими:

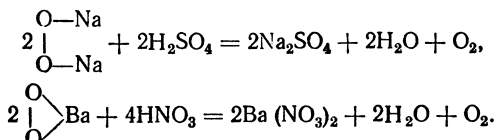


Реакция проходит при высокой температуре и основана на том, что сесквиоксид бора B_2O_3 нелетуч и при нагревании вытесняет более летучий триоксид серы SO_3 .

7. Взаимодействие кислот, обладающих окислительными свойствами, с металлами и неметаллами. Азотная и концентрированная серная кислоты при действии восстановителей образуют оксиды, в которых азот и сера проявляют более низкую степень окисления, чем в исходных кислотах:



Пероксиды (перекиси). Некоторые соединения металлов с кислородом по своим химическим свойствам существенно отличаются от обычных оксидов. Например, соединения Na_2O_2 , BaO_2 , ZnO_2 состоят из металла и кислорода, но являются не оксидами, а солями перекиси водорода и потому называются перекисами. У перекисей связанные между собой атомы кислорода образуют не очень прочную перекисную группу — $\text{O} - \text{O} -$. Поэтому при действии кислот на перекисы металлов наряду с солями образуется кислород:

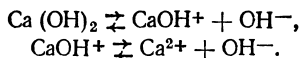


Смешанные оксиды. Соединения Pb_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 иногда называют двойными, или смешанными, оксидами. Их можно также рассматривать как соли: $Pb_2O_3 = PbPbO_3$ — соль свинца кислоты H_2PbO_3 ; $Mn_3O_4 = Mn_2MnO_4$ — соль марганца кислоты H_4MnO_4 ; $Fe_3O_4 = Fe(FeO_2)_2$ — соль железа кислоты $HFeO_2$. Таким образом, в состав молекулы смешанного оксида входят атомы одного элемента в различных степенях окисления.

Соединения оксидов с водой называют *гидратами оксидов*. При соединении оксидом воды не приводит к коренному изменению его химического характера, поэтому гидраты основных оксидов проявляют основные свойства, гидраты амфотерных оксидов — амфотерные, а гидраты кислотных оксидов имеют кислотные свойства.

§ 42. Основания (гидроксиды)

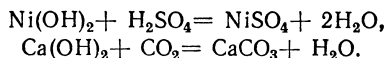
Основаниями называют гидраты основных оксидов. Общая формула оснований — $M(OH)_n$. Количество гидроксильных групп в молекуле основания определяет его кислотность. Например, $NaOH$ — однокислотное основание, $Ca(OH)_2$ — двухкислотное основание. Большинство оснований нерастворимо в воде. Растворимы гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и гидроксид аммония. В водных растворах такие основания диссоциируют на положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы гидроксила. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



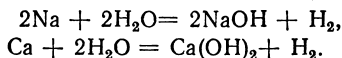
Основания, растворимые в воде и хорошо диссоциированные, называются *щелочами*. К ним принадлежат: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ и др.

Раствор аммиака в воде проявляет свойства слабого основания, так как молекулы гидроксида аммония NH_4OH мало распадаются на ионы.

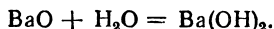
Основания, как и основные оксиды, взаимодействуют с кислотами или кислотными оксидами, образуя при этом соли:



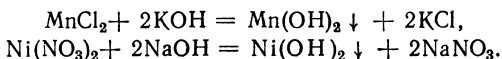
Способы получения оснований. 1. Взаимодействие активных металлов с водой. Щелочные и щелочноземельные металлы уже при комнатной температуре разлагают воду, образуя основания:



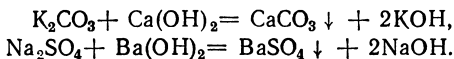
2. Непосредственное соединение основных оксидов с водой. Подавляющее большинство основных оксидов непосредственно с водой не соединяется. Только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, присоединяя молекулу воды, образуют основания:



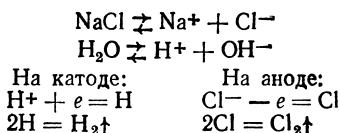
3. Взаимодействие солей со щелочами. Этот метод применяют главным образом для получения не растворимых в воде оснований:



Получение растворимых оснований по этому методу возможно и в том случае, когда в результате реакции образуется нерастворимая соль:



4. Электролиз растворов. Этот метод применяется для получения щелочей в технике. Для этого пропускают постоянный электрический ток через водные растворы солей натрия или калия. Например, при электролизе водного раствора хлорида натрия на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, а в растворе накапливается гидроксид натрия. Упаривая такой раствор, получают кристаллический гидроксид натрия. Процессы, происходящие при электролизе раствора хлорида натрия, схематически можно представить следующим образом:



В растворе в катодном пространстве остается NaOH.

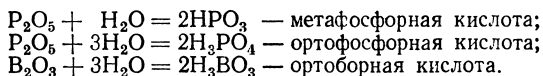
§ 43. Кислоты

Кислотами называются соединения, которые при электролитической диссоциации образуют ионы водорода и других положительных ионов не дают. В водных растворах кислоты диссоциируют на ионы водорода и кислотный остаток. Количество атомов водорода, способных замещаться металлами с образованием солей, определяет основность кислоты. Различают кислоты одноосновные (HNO_3 , HCl), двухосновные (H_2SO_4 , H_2S), трехосновные (H_3PO_4), четырехосновные ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

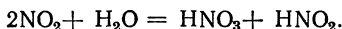
В некоторых кислотах не все атомы водорода способны замещаться металлами. Например, молекула уксусной кислоты CH_3COOH содержит четыре атома водорода, однако замещаться металлами способен лишь атом водорода карбоксильной группы COOH , поэтому уксусная кислота является одноосновной. Фосфористая кислота H_3PO_3 — двухосновная, фосфорноватистая H_3PO_2 — одноосновная.

По химическому составу различают кислоты *бескислородные* и *кислородсодержащие*. Примерами бескислородных кислот могут служить: фтороводородная (плавиковая) HF , хлороводородная (соляная) HCl ; бромоводородная HBr , иодоводородная HI , циановодородная HCN , родановодородная HNCS , сероводородная H_2S и другие кислоты.

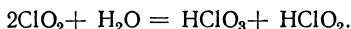
Кислородсодержащие кислоты представляют собой гидраты кислотных оксидов. Большинство кислотных оксидов образует кислоты путем непосредственного присоединения воды. Поэтому часто кислотные оксиды называют *ангидридами* кислот. Молекулы некоторых ангидридов при разных условиях могут присоединять разные количества молекул воды. Тогда соединение с большим содержанием воды обозначают приставкой *орто-*, а соединение с меньшим числом молекул воды — приставкой *мета-*. Например:



Диоксид азота NO_2 при взаимодействии с водой дает две кислоты — азотную и азотистую:

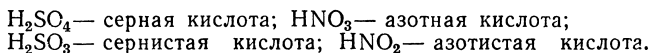


Аналогичным образом ведет себя диоксид хлора, образующий с водой хлорноватую и хлористую кислоты:

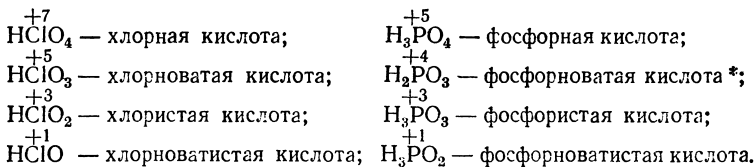


Кислотные оксиды, образующие с водой две кислоты, называются *смешанными ангидридами*. При взаимодействии их с основаниями, естественно, образуется две соли.

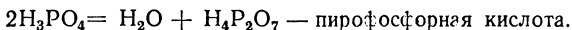
Если элемент, обладающий переменной валентностью, образует несколько кислот, то для их различия в названии кислот используют различные суффиксы. Так, если элемент образует две кислоты, то для обозначения той из них, в которой кислотообразующий элемент имеет более низкую валентность, используют суффикс *-ист-*:



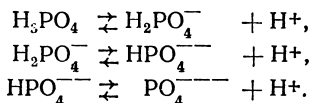
Когда элемент образует более двух кислородсодержащих кислот, для их названий употребляют суффиксы *-оват-*, *-ист-*, *-оватист-*:



Для обозначения кислот, получаемых путем частичного обезвоживания ортокислот, пользуются приставкой *пиро-*:

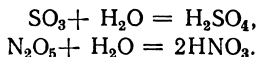


Многоосновные кислоты в растворах диссоциируют ступенчато:

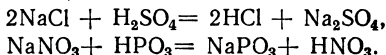


* Молекула фосфорноватой кислоты имеет удвоенную формулу $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Способы получения кислот. 1. Взаимодействие ангидридов кислот с водой. Большинство ангидридов способно непосредственно присоединять к себе воду, образуя соответствующие кислоты:

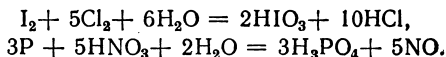


2. Взаимодействие солей с кислотами. Это наиболее распространенный способ:

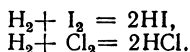


При получении кислот этим способом исходная соль должна быть достаточно растворимой, а взятая для реакции кислота должна быть более сильной или менее летучей, чем получаемая. Серная кислота является сильной и нелетучей, поэтому ею часто пользуются для получения других кислот. Если получаемая кислота обладает восстановительными свойствами, вместо серной кислоты можно использовать фосфорную кислоту.

3. Окисление некоторых простых веществ. Кислоты получаются при действии на некоторые неметаллы сильных окислителей:



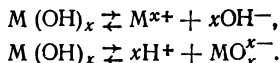
4. Взаимодействие неметаллов с водородом. Некоторые бескислородные кислоты можно получить непосредственным соединением неметалла с водородом:



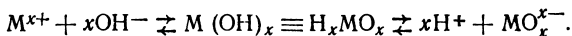
Водные растворы таких соединений являются кислотами.

§ 44. Амфотерные гидроксиды

Гидраты амфотерных оксидов, как и сами оксиды, обладают амфотерными свойствами. Эти соединения весьма мало растворимы в воде. Если записать формулу амфотерного гидроксида в общем виде как $\text{M}(\text{OH})_x$, то диссоциацию растворенной части гидроксида по основному и кислотному типу можно представить схемой

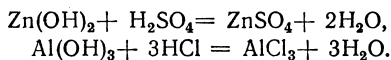


Поскольку амфотерные гидроксиды в растворе диссоциируют по основному и кислотному типу одновременно, этот процесс можно записать следующим образом:



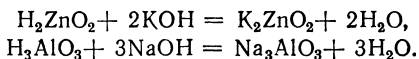
В насыщенном растворе амфотерного гидроксида ионы M^{x+} , OH^- , H^+ и MO_x^{x-} находятся в состоянии равновесия. Поэтому амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соли.

При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свои основные свойства:



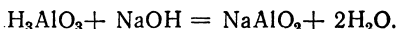
Продукты реакций — сульфат цинка и хлорид алюминия — содержат металл в виде катиона.

Взаимодействуя со щелочами, гидраты амфотерных оксидов проявляют кислотные свойства:



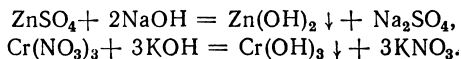
Образовавшиеся соли (цинкат калия и алюминат натрия) содержат соответственно цинк и алюминий в составе кислотного остатка.

Взаимодействие гидроксида алюминия с гидроксидом натрия может протекать и по другой схеме:



Образовавшуюся соль называют метаалюминатом натрия, в отличие от соли Na_3AlO_3 , называемой ортоалюминатом натрия. Образование орто- или метасоединения зависит от условий реакции*: ортоалюминаты образуются в растворах, метаалюминаты — при сплавлении.

Гидраты амфотерных оксидов обычно получают взаимодействием солей с эквивалентным количеством щелочи, избегая избытка последней. Например:



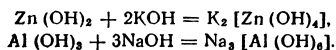
§ 45. Соли

Солью называют продукт замещения атомов водорода в кислоте на металл. Растворимые в воде соли диссоциируют на катион металла и анион — кислотный остаток. Соли подразделяют на средние, кислые и основные.

Средние соли являются продуктами полного замещения атомов водорода в кислоте на металл: MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3PO_4 . Атомы водорода в кислоте могут быть замещены группой атомов, играющей роль катиона. Например, вместо водорода может стоять аммонийная группа NH_4^+ : NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Иногда атом металла в средней соли бывает связан с двумя различными кислотными остатками, такие соли называются смешанными. Примером смешанной соли может служить белильная известь, являющаяся кальциевой солью двух кислот — соляной и хлорноватистой: $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{OCl}$.

* Взаимодействие амфотерных гидроксидов со щелочами в растворах происходит по уравнениям



Если атомы водорода многоосновной кислоты замещены двумя различными металлами, то такую соль называют двойной: NaKCO_3 ; $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

Двойные и смешанные соли как индивидуальные соединения известны только в кристаллическом состоянии, так как в растворах они полностью диссоциированы на ионы металлов и кислотные остатки.

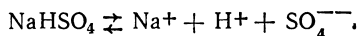
Названия средних солей производят от названий кислот и металлов, образовавших их:

CuSO_4 — сульфат меди;	NaCl — хлорид натрия;
K_2SO_3 — сульфит калия;	NaClO — гипохлорит натрия;
Na_2CO_3 — карбонат натрия;	NaClO_2 — хлорит натрия;
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат магния;	NaClO_3 — хлорат натрия;
NaNO_2 — нитрит натрия;	NaClO_4 — перхлорат натрия.

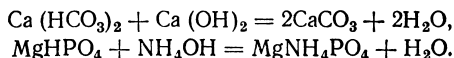
Иногда при наименовании средних солей пользуются техническими названиями:

NaCl — поваренная соль;
Na_2CO_3 — сода кальцинированная;
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — сода кристаллическая;
K_2CO_3 — поташ;
KNO_3 — калийная селитра;
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмокалиевые квасцы и т. п.

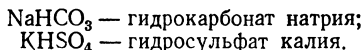
Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения атомов водорода в кислоте на металл. Образование кислых солей характерно только для многоосновных кислот. Кислые соли состоят из металла, кислотного остатка и водорода, способного замещаться металлами. В водных растворах кислые соли дают отрицательно заряженные ионы кислотных остатков и положительно заряженные ионы двух видов — металла и водорода, например:



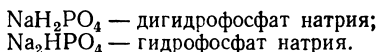
Кислые соли чаще всего образуются при избытке кислоты и могут быть переведены в средние соли действием оснований:



Названия кислых солей образуют из названий средних солей, добавляя приставку *гидро-*:

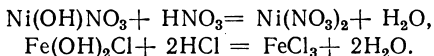


При наименовании кислых солей многоосновных кислот указывают число еще не замещенных атомов водорода:

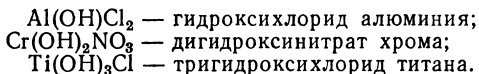


Основные соли в своем составе содержат помимо металла и кислотного остатка гидроксильные группы OH . Такие соли можно рассматривать как продукты неполного замещения гидроксильных

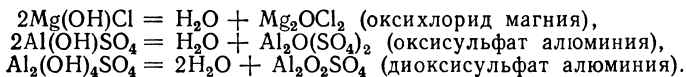
групп основания кислотными остатками. Основные соли дают только многокислотные основания: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Ni}(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и т. п. Все основные соли трудно растворимы в воде. Они обычно образуются при недостатке кислоты и могут быть переведены в средние соли действием кислот, например:



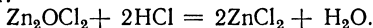
Названия основных солей чаще всего выводят из названий средних солей, применяя приставку *гидроксид*-. Если число гидроксильных групп в молекуле основной соли больше единицы, то количество их указывают приставками *ди*-, *три*-, *тетра*- и т. д.:



Основные соли при нагревании или со временем способны терять воду. Образующиеся при этом соли, которые, естественно, тоже имеют основной характер, называются *окисолями*. Например:

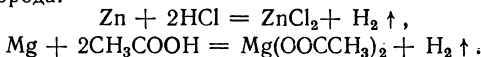


Окисоли можно перевести в средние соли действием соответствующих кислот:



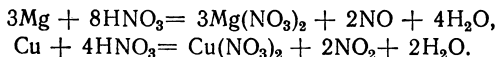
Важнейшие способы получения солей. 1. Взаимодействие металла с кислотой. Образование солей при взаимодействии металлов с кислотами может сопровождаться или не сопровождаться выделением водорода. Это зависит от активности металла, химических свойств кислоты и ее концентрации.

Кислоты, не являющиеся окислителями, взаимодействуют лишь с металлами, находящимися в ряду напряжений левее водорода. В этих случаях образование солей сопровождается выделением водорода:

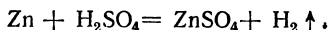


Металлы, находящиеся в ряду напряжений правее водорода, с такими кислотами не взаимодействуют.

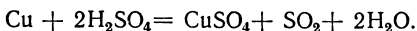
Кислоты, обладающие окислительными свойствами, вступают в реакцию как с активными, так и с малоактивными металлами без выделения водорода:



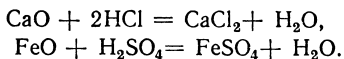
Характер взаимодействия с металлами серной кислоты существенно зависит от ее концентрации. Разбавленная серная кислота не проявляет окислительных свойств и взаимодействует с активными металлами с выделением водорода:



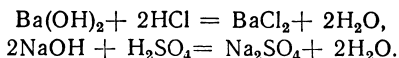
Концентрированная серная кислота является окислителем и взаимодействует с металлами с образованием солей без выделения водорода:



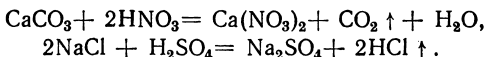
2. Взаимодействие основного оксида с кислотой:



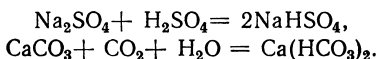
3. Взаимодействие основания с кислотой. Реакции этого типа имеют большое практическое значение и получили название *реакций нейтрализации*. Они всегда сопровождаются образованием молекул воды:



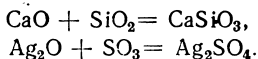
4. Взаимодействие соли с кислотой. При реакциях этого типа образуются новая соль и новая кислота. Для осуществления этой реакции необходимо, чтобы взятая кислота была сильнее образующейся или менее летучей. Например:



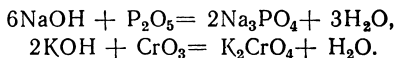
Действием избытка кислоты на средние соли многоосновных кислот получают кислые соли:



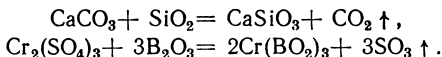
5. Взаимодействие основного оксида с кислотным:



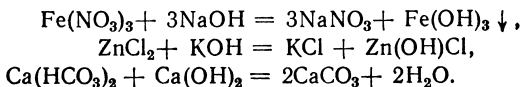
6. Взаимодействие основания с кислотным оксидом:



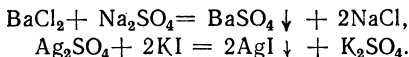
7. Взаимодействие соли с кислотным оксидом. Реакции этого типа происходят преимущественно при нагревании, поэтому вступающий в реакцию кислотный оксид должен быть менее летуч, чем образующийся после реакции. Примеры:



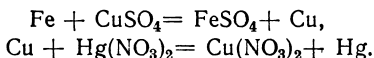
8. Взаимодействие основания с солью. Этот вид реакции часто используется в практике как для получения солей, так и для получения оснований, основных солей, для перевода кислых солей в средние:



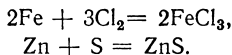
9. Взаимодействие между двумя солями. Это один из самых распространенных методов получения солей. Из двух участвующих в реакции солей в результате двойного обмена образуются две новые соли. Реакции этого типа протекают до конца лишь в том случае, если один из продуктов удаляется из сферы реакции (выпадает в осадок):



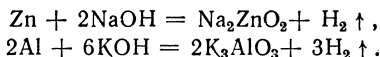
10. Взаимодействие между металлом и солью. Реакции протекают при условии, что металл находится в ряду напряжений левее металла, входящего в состав исходной соли:



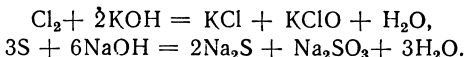
11. Взаимодействие металла с неметаллом. Этим путем получают некоторые соли бескислородных кислот, например:



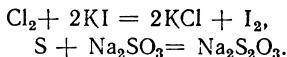
12. Взаимодействие металла со щелочью. Металлы, оксиды которых амфотерны, реагируют с водными щелочами, выделяя водород и образуя соли*:



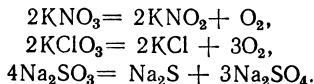
13. Взаимодействие неметалла со щелочью. Галогены, сера и некоторые другие элементы взаимодействуют со щелочами, образуя две соли одновременно—бескислородную и кислородсодержащую:



14. Взаимодействие неметалла с солью. Некоторые неметаллы способны реагировать с солями с образованием новых солей, например:



15. Термическое разложение солей. При нагревании некоторых кислородсодержащих солей образуются новые соли, с меньшим содержанием кислорода или вообще не содержащие его:



Взаимосвязь отдельных классов неорганических соединений схематически представлена на рис. 29.

* Приводимые уравнения являются условными. В действительности металл реагирует с водой, выделяя водород, а щелочь взаимодействует с образующимся гидроксидом, превращая его в соль.

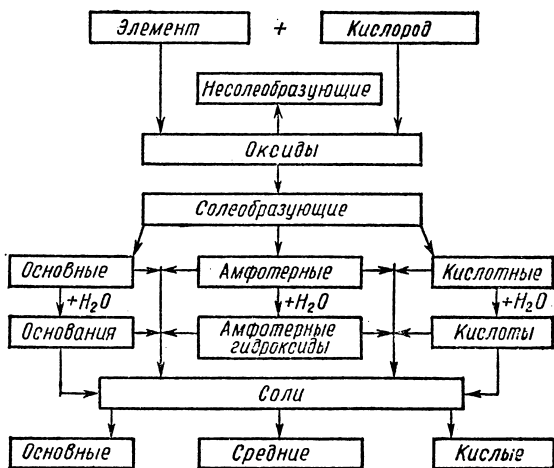
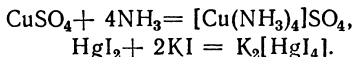


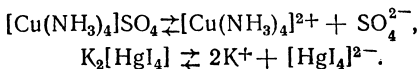
Рис. 29. Связь между классами неорганических соединений.

§ 46. Комплексные соединения

Особое место среди неорганических соединений занимают так называемые *комплексные соединения*. Они образуются при соединении между собой молекул двух веществ. Например:



Комплексные соединения в растворах диссоциируют на комплексные и простые ионы:



Комплексный ион состоит из *центрального атома* (в приведенных примерах Cu^{2+} , Hg^{2+}) и размещенных вокруг него в определенном геометрическом порядке *координированных* молекул или ионов, называемых *лигандами*. Количество лигандов, координированных вокруг центрального атома, определяется его *координационным числом*. В рассматриваемом примере Cu^{2+} и Hg^{2+} имеют одинаковое координационное число — четыре. Центральный атом вместе с лигандами составляет *внутреннюю сферу* комплексного соединения.

Комплексные соединения очень многочисленны и разнообразны по составу и свойствам. Важнейшими типами комплексных соединений являются: *ацидокомплексы*, *аквакомплексы*, *аммиакаты*, *хелаты*.

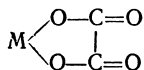
В *ацидокомплексах* лигандами выступают кислотные остатки или гидроксо-группы. К ацидокомплексам относятся: комплексы

типа двойных солей — $K_2[HgI_4]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na_2[SnCl_6]$; комплексные кислоты — $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$; гидроксокомплексы — $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_2[Sn(OH)_6]$.

В аквакомплексах лигандами служат молекулы воды: $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Координированные во внутренней сфере этих соединений молекулы воды удерживаются прочно, и соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворе содержат гидратированные ионы $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

Аммиакаты содержат в качестве лигандов молекулы аммиака: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Хелаты представляют собой комплексные соединения, в которых центральный атом образует с лигандом циклическую структуру, например:



в которой М — центральный атом, лиганд — анион щавелевой кислоты. Важной разновидностью хелатов являются *внутрикомплексные соединения*.

В одних комплексных соединениях связь между центральным атомом и лигандом имеет преимущественно ионный характер, в других — ковалентный. Поэтому для объяснения состава, строения, реакционной способности, оптических, магнитных и других свойств комплексных соединений привлекают в одних случаях теорию ионной связи, в других — теорию ковалентной связи.

В ацидокомплексах связь между центральным атомом и лигандами можно объяснить электростатическим взаимодействием положительно заряженного центрального иона с отрицательно заряженными кислотными остатками или гидроксильными ионами. Во внутренней сфере этих комплексов помимо сил притяжения проявляются также силы отталкивания, обусловленные электростатическим взаимодействием лигандов, несущих одноименный отрицательный заряд. Наличие во внутренней сфере комплексного соединения одновременно взаимного притяжения и отталкивания приводит к образованию группировок атомов, характеризующихся определенным пространственным расположением. Так, в комплексах с координационными числами 2 лиганды располагаются линейно, при координационном числе 4 комплексы имеют преимущественно тетраэдрическую структуру (центральный ион располагается в центре, а лиганды — по вершинам тетраэдра); для комплексов с координационным числом 6 характерно октаэдрическое строение с расположением лигандов по вершинам октаэдра, а иона металла — в центре октаэдра. Прочность этих комплексов в первом приближении определяется соотношением сил притяжения и отталкивания. Более точное объяснение свойств ацидокомплексов дает теория кристаллического поля, учитывающая электронное строение центрального атома.

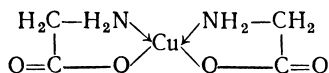
В аммиакатах и аквакомплексах взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с точки зрения теории ковалентной связи. В этих соединениях осуществляется координация за счет донорно-акцепторной связи. Атом азота молекулы аммиака

или атом кислорода молекулы воды, являясь донорами электронных пар, передают их на вакантные орбитали центрального атома, играющего роль акцептора электронов. Величина координационного числа аммиаков или аквакомплексов определяется числом электронных пар, полученных центральным атомом, геометрическая структура комплекса зависит от пространственной направленности гибридных орбиталей центрального атома, принимающих электронные пары лиганда.

Например, в молекуле аммиака атом азота имеет четыре гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация), на одной из которых находится неподеленная электронная пара. Именно за счет этой электронной пары молекула аммиака проявляет донорные свойства. Так, при образовании аммиаката цинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ион цинка предоставляет для электронных пар молекул аммиака одну $4s$ - и три $4p$ -орбитали, которые вследствие sp^3 -гибридизации обеспечивают этому комплексу тетраэдрическую структуру. Если электронные пары лигандов переходят на орбитали центрального атома, характеризующиеся гибридизацией типа d^2sp^3 , образуется комплекс октаэдрической формы, как, например, в соединении $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Координационному числу 2 (например, аммиакат серебра $[Ag(NH_3)_2]^+$) отвечает гибридизация типа sp , обуславливающая линейную структуру комплекса. Приведенные примеры показывают плодотворность применения основных положений метода валентных связей для объяснения строения и свойств комплексных соединений типа аммиаков или аквакомплексов.

В хелатах типа внутрикомплексных соединений центральный атом образует с лигандом ковалентные связи одновременно двумя способами: за счет неспаренных электронов и посредством донорно-акцепторного взаимодействия. Строение, например, внутрикомплексного соединения меди с аминокислотой

$H_2N-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ схематически можно представить следующим образом*:



В этом соединении связь атома меди с атомом азота имеет донорно-акцепторный характер и осуществляется за счет перехода неподеленной электронной пары атома азота на электронную орбиталь атома меди. Связь атома кислорода с атомом меди тоже ковалентного типа, однако эта связывающая электронная пара образовалась за счет неспаренных электронов атомов меди и кислорода. В рассматриваемом соединении анион аминокислоты связывается с центральным атомом одновременно через два атома — азот и кислород. Такие лиганды называются *бидентатными*. Образова с центральным атомом замкнутый цикл, они занимают два координационных места. Следовательно, в этом соединении координационное число меди равно 4.

Хелаты типа внутрикомплексных соединений в большинстве случаев не растворимы в воде, не диссоциируют на ионы, хорошо

* Стрелкой обозначена координационная связь.

растворяются в неполярных органических растворителях, имеют яркую окраску.

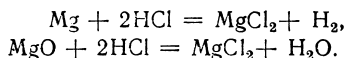
Завершая общую характеристику комплексных соединений, следует отметить, что они широко применяются в химии и химической технологии. Комплексным соединениям принадлежит важная роль в жизнедеятельности организмов, так как такие важнейшие в физиологическом отношении вещества, как хлорофилл и гемоглобин, являются сложными внутрикомплексными соединениями.

Изложенный материал об основных классах неорганических соединений, их свойствах и способах получения не исчерпывает всего разнообразия неорганических соединений и освещает лишь их главные типы и важнейшие их превращения.

Примеры решения типовых задач

Задача. К 6 г порошка, представляющего собой смесь магния с его оксидом, прибавили соляную кислоту. Сколько процентов оксида магния содержалось в смеси, если выделилось 2,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях?

Решение. При действии соляной кислоты оба компонента смеси (металлический магний и его оксид) вступают в химическую реакцию:



Однако выделение водорода происходит только в случае первой реакции. По объему выделившегося водорода можно рассчитать количество магния в смеси. Составляем и решаем пропорцию:

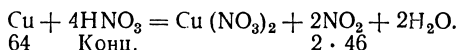
$$\begin{array}{ccc} 24 \text{ г Mg} & \text{вытесняют} & 22,4 \text{ л H}_2 \\ x \text{ г Mg} & \text{»} & 2,4 \text{ л H}_2 \\ x = \frac{2,4 \cdot 24}{22,4} & = & 2,57 \text{ г.} \end{array}$$

Оксида магния в смеси было 6 г — 2,57 г = 3,43 г. Процентное содержание оксида магния в смеси находим, решив пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} 6 \text{ г} & \text{составляют} & 100 \% \\ 3,43 \text{ г} & \text{»} & x \% \\ x = \frac{3,43 \cdot 100}{6} & = & 57,2\%. \end{array}$$

Задача. Масса азотной кислоты 180 г. Вычислить массу раствора после окончания реакции кислоты с 8 г меди, если при реакции образуется диоксид азота.

Решение. Взаимодействие меди с азотной кислотой протекает по уравнению



Из уравнения реакции видно, что взаимодействие с азотной кислотой 1 г-атома меди (64 г) приводит к образованию 2 молей (92 г)

диоксида азота. Образующийся диоксид азота из раствора выделяется, поэтому взаимодействие с азотной кислотой 1 г-атома меди приводит к уменьшению массы раствора на

$$92 \text{ г} - 64 \text{ г} = 28 \text{ г}.$$

Уменьшение массы раствора можно вычислить из пропорции:

при взаимодействии 64 г Cu масса уменьшается на 28 г
 » » 8 г Cu » » » x г

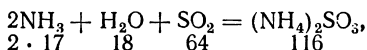
$$x = \frac{8 \cdot 28}{64} = 3,5 \text{ г}.$$

Масса раствора после реакции составит

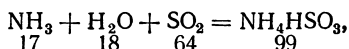
$$180 \text{ г} - 3,5 \text{ г} = 176,5 \text{ г}.$$

З а д а ч а. При насыщении 50 г 6,8%-ного раствора аммиака диоксидом серы масса раствора увеличилась до 62,8 г. Вычислить количество образовавшейся при этом соли.

Р е ш е н и е. Диоксид серы при взаимодействии с водой образует двухосновную сернистую кислоту H_2SO_3 . В зависимости от взятых количеств аммиака и диоксида серы может образоваться или нормальная соль



или кислая соль



или смесь этих солей.

Поэтому в первую очередь необходимо вычислить, сколько грамм-молекул аммиака и диоксида серы было взято для реакции. Количество граммов аммиака, содержащегося в исходном растворе, можно вычислить из пропорции:

в 100 г раствора содержится 6,8 г аммиака
 » 50 г » » x г »

$$x = \frac{6,8 \cdot 50}{100} = 3,4 \text{ г},$$

что составляет 0,2 моля.

Масса раствора увеличилась на

$$62,8 \text{ г} - 50 \text{ г} = 12,8 \text{ г}$$

за счет поглощения этим раствором

$$12,8 : 64 = 0,2 \text{ моля}$$

диоксида серы.

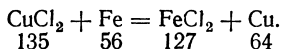
Так как в ходе реакции 0,2 моля аммиака прореагировали с 0,2 моля диоксида серы, взаимодействие между ними происходило

по второму уравнению — с образованием кислой соли. Количество образовавшейся соли также равно 0,2 моля, или

$$99 \text{ г} \cdot 0,2 = 19,8 \text{ г}.$$

Задача. В раствор, содержащий хлорид меди, опустили железную пластинку массой 1 г. Через некоторое время масса ее стала равной 1,08 г. Определить количество меди, выделившейся из раствора.

Решение. При погружении железной пластинки в раствор хлорида меди пластинка покрывается слоем металлической меди, так как железо находится в ряду активности металлов левее меди и вытесняет медь из ее соединений. Реакция между раствором хлорида меди и железом проходит по уравнению



Из уравнения видно, что 1 г-атом железа вытесняет из раствора хлорида меди 1 г-атом меди, что приводит к увеличению массы железной пластинки на

$$64 \text{ г} - 56 \text{ г} = 8 \text{ г}.$$

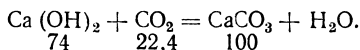
При увеличении массы пластинки на 8 г из раствора выделяется 64 г меди. Количество выделившейся меди, приведшее к увеличению массы пластинки на 1,08 г — 1 г = 0,08 г, можно найти из пропорции:

при выделении 64 г меди масса пластинки увеличивается на 8 г
 » » » » » » » » 0,08 г

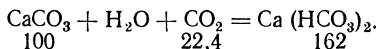
$$x = \frac{0,08 \cdot 64}{8} = 0,64 \text{ г}.$$

Задача. Раствор, содержащий 3,7 г гидроксида кальция, поглотил количество диоксида углерода, занимающего при нормальных условиях 1,68 л. Определить массу осадка, образовавшегося в результате реакции.

Решение. Первый вариант. Диоксид углерода при взаимодействии с гидроксидом кальция образует нерастворимый в воде карбонат кальция:



Если же количество грамм-молекул диоксида углерода превышает число грамм-молекул гидроксида кальция, средняя соль частично или полностью переходит в растворимую кислую соль:



Поэтому при решении данной задачи в первую очередь необходимо вычислить количество грамм-молекул диоксида углерода и гидроксида кальция, вступивших в реакцию по условиям задачи.

Количество молей вступившего в реакцию диоксида углерода находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \text{ составляют } 1 \text{ моль} \\ 1,68 \text{ л } \text{CO}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad x \text{ молей} \end{array}$$

$$x = \frac{1,68 \cdot 1}{22,4} = 0,075 \text{ моля.}$$

Число грамм-молекул гидроксида кальция можно найти из пропорции:

$$\begin{array}{l} 74 \text{ г } \text{Ca(OH)}_2 \text{ составляют } 1 \text{ моль} \\ 3,7 \text{ г } \text{Ca(OH)}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad x \text{ молей} \end{array}$$

$$x = \frac{3,7 \cdot 1}{74} = 0,05 \text{ моля.}$$

Это количество гидроксида кальция превращается в 0,05 моля CaCO_3 .

По условию задачи количество диоксида углерода превышает количество гидроксида кальция на $0,075 - 0,05 = 0,025$ моля.

Этого количества диоксида углерода достаточно для превращения 0,025 моля средней соли (CaCO_3) в такое же число грамм-молекул кислой соли. $0,05 - 0,025 = 0,025$ моля CaCO_3 не взаимодействуют с диоксидом углерода, остаются в виде осадка. Массу этого осадка находим из пропорции

$$\begin{array}{l} \text{масса } 1 \text{ моля } \text{CaCO}_3 \text{ составляет } 100 \text{ г} \\ \text{» } 0,025 \text{ моля } \text{CaCO}_3 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{0,025 \cdot 100}{1} = 2,5 \text{ г.}$$

Второй вариант. Определяют количество диоксида углерода, необходимое для превращения всего гидроксида кальция в среднюю соль:

$$\begin{array}{l} \text{с } 74 \text{ г } \text{Ca(OH)}_2 \text{ взаимодействуют } 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \\ \text{» } 3,7 \text{ г } \text{Ca(OH)}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad x \text{ л } \text{CO}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{3,7 \cdot 22,4}{74} = 1,12 \text{ л.}$$

Находят, сколько при этом получится средней соли:

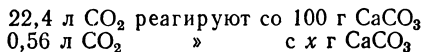
$$\begin{array}{l} \text{из } 74 \text{ г } \text{Ca(OH)}_2 \text{ образуется } 100 \text{ г } \text{CaCO}_3 \\ \text{» } 3,7 \text{ г } \text{Ca(OH)}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad x \text{ г } \text{CaCO}_3 \end{array}$$

$$x = \frac{3,7 \cdot 100}{74} = 5 \text{ г.}$$

Далее вычисляют количество диоксида углерода, идущее на превращение средней соли в кислоту:

$$1,68 \text{ л} - 1,12 \text{ л} = 0,56 \text{ л.}$$

Рассчитывают количество средней соли, превращающейся в кислую соль:



$$x = \frac{0,56 \cdot 100}{22,4} = 2,5 \text{ г.}$$

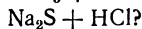
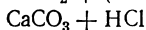
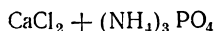
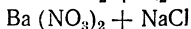
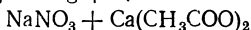
Находят массу осадка — нерастворимой средней соли:

$$5 \text{ г} - 2,5 \text{ г} = 2,5 \text{ г.}$$

**Контрольные вопросы
и задачи для самостоятельного решения**

1. Какие из приводимых ниже оксидов можно применить как осушители: CaO , CuO , SiO_2 , P_2O_5 , BaO , Fe_2O_3 ? Напишите уравнения реакций.
2. Какие оксиды могут быть получены нагреванием следующих веществ: H_2SiO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaCO_3 , CaSO_4 ?
3. Как превратить соду в поваренную соль? Сколько граммов хлорида натрия можно получить из 63,6 г карбоната натрия?
О т в е т: 70,2 г.
4. Составить уравнения реакций получения оксида железа из FeCl_3 . Вычислить количество хлорида железа, необходимое для получения 33,6 г сесквиоксида железа.
О т в е т: 68,25 г.
5. С каким из перечисленных ниже оксидов будет реагировать соляная кислота: SiO_2 , CuO , SO_2 , Fe_2O_3 , CdO , P_2O_5 , CO_2 ?
6. Какие из приведенных оксидов будут попарно взаимодействовать: Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , SO_2 , N_2O_5 , SiO_2 ?
7. Для растворения 2,4 г оксида двухвалентного металла потребовалось 2,19 г соляной кислоты. Оксид какого элемента был взят?
О т в е т: CuO .
8. При действии соляной кислоты на 6,5 г смеси цинка с оксидом цинка выделилось некоторое количество газа, при сгорании которого образовалось 0,9 г воды. Найти процентный состав исходной смеси.
О т в е т: Zn — 50%.
9. Смесь гидроксида натрия и гашеной извести, известную под названием натронной извести, употребляют для поглощения CO_2 . На каких свойствах оксидов основано это применение?
10. Могут ли одновременно находиться в растворе: LiOH и NaOH ; KOH и SO_2 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и NO_2 ; NaOH и P_2O_5 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 ?
Ответ поясните.
11. Какие из приводимых ниже гидроксидов растворяются в щелочах: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$?
12. Сколько килограммов гидроксида натрия можно получить при взаимодействии соды с известковым молоком, полученным из 5 кг известняка, содержащего 80% CaCO_3 ?
О т в е т: 3,2 кг.

13. Какие кислоты могут быть получены при непосредственном взаимодействии с водой следующих оксидов: P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 , CrO_3 , SO_2 , NO_2 ?
14. Какие кислоты можно получить непосредственным взаимодействием простых веществ с водородом? Каково их общее название?
15. Как получить нитрат цинка, если имеются растворы: $ZnCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3 , $AgNO_3$?
16. Какие из предложенных реакций пройдут до конца:



17. Составьте формулы кислых аммониевых солей фосфорной кислоты, мышьяковистой кислоты, основных алюминиевых солей соляной кислоты, основной медной соли угольной кислоты.
18. Могут ли одновременно находиться в растворе следующие вещества: $CuSO_4$ и $BaCl_2$; KNO_3 и $CaCl_2$; $Ca(OH)_2$ и CO_2 ; KOH и H_3PO_4 ; $AgNO_3$ и $NaCl$; KNO_3 и Na_2HPO_4 ?
19. Как можно получить фосфорную кислоту, имея Na_3PO_4 , H_2SO_4 и $CaCl_2$?
20. Как превратить основные соли в средние? Составьте уравнение реакции превращения дигидроксихлорида железа в среднюю соль.
21. Составьте уравнения реакций превращения: карбоната кальция в гидрокарбонат; сульфита натрия в гидросульфит.
22. Какие газы можно получить, используя H_2SO_4 , $NaOH$, NH_4NO_3 , Zn , $CaCO_3$, Na_2SO_3 , FeS ?
23. При прокаливании 8 г смеси карбоната цинка с его оксидом получено 6,24 г оксида цинка. Каков состав исходной смеси?
О т в е т: 3 г оксида и 5 г карбоната цинка.
24. При обработке раствором гидроксида натрия 3,9 г смеси алюминия с его оксидом выделилось 840 мл газа (условия нормальные). Определить содержание алюминия в смеси.
О т в е т: 17,3%.
25. Масса водного раствора серной кислоты равна 100 г. Чему будет равна масса продукта реакции этого раствора с 13 г цинка?
О т в е т: 112,6 г.
26. Сколько граммов кислой соли образуется при взаимодействии 10 г гидроксида натрия с 19,6 г серной кислоты?
О т в е т: 18 г.
27. Как осуществить следующие превращения: $Zn \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2ZnO_2 \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow ZnCO_3 \rightarrow ZnO$?
28. Имеются вода, сера, кислород, алюминий. Как получить два оксида, две кислоты, две соли?
29. Как осуществить следующие превращения: $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow S$?
30. В раствор, содержащий соль двухвалентной ртути, опустили медную пластинку массой 20 г. Через некоторое время ее масса возросла до 25,48 г. Сколько ртути выделилось из раствора?
О т в е т: 8,04 г.

31. Никелевая пластинка массой 15 г опущена в раствор хлорида золота. Через некоторое время ее масса стала равной 15,651 г. Сколько хлорида золота AuCl_3 прореагировало?
О т в е т: 1,82 г.
32. К раствору, содержащему 6,8 г хлорида цинка, прилили раствор, содержащий 5 г гидроксида натрия. Сколько образовалось осадка?
О т в е т: 3,71 г.
33. На 10,4 г смеси оксида цинка с металлическим цинком подействовали щелочью. В результате сжигания выделившегося газа получили 0,72 г воды. Определить процентное содержание металла в смеси.
О т в е т: 25 %.
34. Сколько граммов гидроксида натрия требуется для превращения 25 г сульфата меди в гидроксид меди?
О т в е т: 12,5 г.
35. При взаимодействии соляной кислоты и 13 г смеси магния с его карбонатом получена газовая смесь, объем которой при нормальных условиях составлял 7,47 л. После сжигания смеси и конденсации водяных паров ее объем при тех же условиях уменьшился до 1,87 л. Рассчитать процентное содержание магния в смеси.
О т в е т: 46 %.
36. Раствор, содержащий 5,1 г хлорида натрия, смешали с раствором, содержащим такое же количество нитрата серебра. Найти количество хлорида серебра, образовавшегося в результате реакции.
О т в е т: 4,3 г.
37. Смесь кремния и магния для разделения обработали щелочью. Выделившийся водород занял при нормальных условиях объем 8,96 л. При обработке того же количества смеси кислотой выделилось при тех же условиях 2,8 л водорода. Определить массу и процентный состав исходной смеси.
О т в е т: 8,6 г; 65,1% Si и 34,9% Mg

Г л а в а VI. РАСТВОРЫ

§ 47. Вода

Распространение в природе. Вода — самое распространенное и самое аномальное вещество на земном шаре. Вода покрывает около 3/4 всей земной поверхности. В морях и океанах находится 98% общего количества воды. Морская вода содержит много солей и не пригодна для орошения, питья и многих других целей. Запасы пресной воды, необходимой для жизни и технических нужд, составляют лишь 2% общего количества воды.

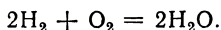
Вода входит в состав тела любого живого существа в значительных количествах. Так, тело человека состоит из воды примерно на 70%, в крови человека около 80%, в мускулах 35%, в костях 25% воды. Организмы рыб содержат до 80%, земноводных — до 60% воды, в овощах содержится 60—80% воды.

Без воды не может прожить ни одно существо. Если организм человека теряет 12% влаги от массы тела, наступает смерть.

Огромные количества воды необходимы для растений. Так, одно большое дерево летом извлекает из почвы и испаряет за сутки 50—70 ведер воды.

Состав воды. Вода — вечный минерал. Количество воды на земном шаре не изменяется.

Вода — очень стойкое соединение. При нагревании вода закипает, превращаясь в пар, который заметно не разлагается даже при температуре 1000° С. Пар при охлаждении вновь дает воду. Если температуру воды понижать далее, то образуется лед, который при таянии снова дает воду. Поэтому очень долго воду считали простым веществом. В 1784 г. Г. Кавендиш получил воду сжиганием смеси водорода и кислорода:



При взаимодействии одной грамм-молекулы кислорода с двумя грамм-молекулами водорода образуется две грамм-молекулы воды. Горение смеси кислорода и водорода, взятых в объемном отношении 1 : 2, сопровождается взрывом большой силы. Эту смесь называют *гремучим газом*.

Физические свойства воды. Чистая вода представляет собою прозрачную жидкость без вкуса и запаха. В тонких слоях вода бесцветна, а в толстых имеет голубоватый цвет. Вода — единственное соединение на планете, которое в земных условиях температуры и давления может находиться одновременно в трех агрегатных состояниях: в виде льда, жидкости и пара.

Лед покрывает Арктику, Гренландию, Антарктиду. Ледовые глыбы в десятки квадратных километров плавают в полярных морях.

Огромные массы воды в виде пара перемещаются в атмосфере. Испарение воды происходит при любой температуре. Так, в течение зимы испаряется около 30% снега, белые высыхают на морозе и т. д.

В воздухе всегда имеется некоторое количество паров воды, зависящее от температуры, движения воздуха, наличия открытых водоемов и от других факторов. Ниже приведена зависимость давления паров воды от температуры:

Температура, ° С	0	10	20	30	50	75	100
Давление пара, мм рт. ст.	4,6	9,2	17,5	31,8	92,5	289,1	760,0

Это давление водяных паров соответствует их парциальному давлению* в воздухе или в другом газе, который находится в закрытом пространстве над водой. Количество паров воды, соответствующее этому давлению при указанной температуре, является максимальным, т. е. в этом случае воздух оказывается насыщенным водяными парами. Обычно содержание паров воды в воздухе бывает меньше и составляет от 30 до 90% максимально возможного. Соответствующее число определяет относительную влажность воздуха при данной температуре — количество влаги, выраженное в процентах по отношению к максимальному значению, т. е. состоянию насыщения. При охлаждении воздуха его относительная влажность воз-

* Частичное, или отдельное, давление, т. е. то давление, которое создавал бы водяной пар, если бы он один занимал весь объем, занимаемый газовой смесью.

растает, причем может произойти насыщение парами воды, после чего избыточные пары воды начинают выделяться в виде осадков.

Вода обладает необычайными физико-химическими свойствами, которые отличают ее от всех других веществ. Вода — самое аномальное соединение на земном шаре, принята за эталон физических констант для всех других веществ. Так, температура таяния льда при давлении 760 мм рт. ст. (это давление называют нормальным) принята за нулевую точку, а температура кипения воды при этом же давлении принята за 100 градусов шкалы Цельсия. Температура кипения и плавления воды необычайно аномально отличается от температур кипения и плавления аналогичных по составу и структуре соединений серы (H_2S), селена (H_2Se) и теллура (H_2Te), которые находятся в одной группе с кислородом, а также от других водородных соединений неметаллов. Вещества подобного состава и структуры имеют тем меньшую температуру плавления и кипения, чем меньше их молекулярная масса. Эта закономерность хорошо соблюдается для теллуrowодорода, селеноводорода и сероводорода:

	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
Молекулярная масса	129	80	34	18
Температура кипения, °C	—4	—42	—61	100
Температура плавления, °C	—51	—64	—82	0

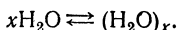
По мере уменьшения молекулярной массы от H_2Te к H_2S температуры кипения и плавления веществ закономерно понижаются. В отличие от наблюдаемой закономерности, температура кипения и плавления воды, которая имеет наименьшую молекулярную массу среди приведенных соединений, очень резко возрастает. Вода, по сравнению с H_2S , имеет почти в два раза меньшую молекулярную массу, а температура кипения воды по отношению к H_2S увеличилась на 161° , плавления — на 82° C. Даже по сравнению с самым тяжелым теллуrowодородом, молекулярная масса которого в 8 раз больше, чем молекулярная масса воды, температура кипения воды выше на 104° C, а плавления — на 51° C.

Вода обладает наибольшей теплоемкостью по сравнению с другими жидкими и твердыми веществами. Теплоемкость воды принята равной единице. Теплоемкость спирта равна 0,3, песка 0,2, железа 0,1, а платины 0,03 теплоемкости воды. Если нагревать равные количества этих веществ, то вода поглощает тепла больше в 5 раз по сравнению с песком, в 10 и 33 раза больше по сравнению с железом и платиной и во столько же раз дольше удерживает это тепло. Океаны, моря, реки, озера, поглощая летом огромное количество солнечной энергии, зимой отдают ее в окружающее пространство, смягчая климат Земли. На испарение воды расходуется около 20% солнечной энергии, получаемой Землей.

Вода обладает исключительно большой скрытой теплотой испарения, теплотой плавления, огромным поверхностным натяжением, высокой диэлектрической проницаемостью и другими аномальными свойствами. Аномально изменяется плотность воды при охлаждении. Большинство известных веществ при переходе из жидкого состояния в твердое уменьшается в объеме, при этом увеличивается их плотность. Вода — исключение, ее плотность при переходе из жидкого состояния в твердое уменьшается. Плотность льда составляет $0,92 \text{ г/см}^3$. Наибольшую плотность, равную 1 г/см^3 , вода имеет при

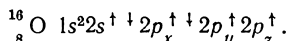
температуре 4° С. Аномальное изменение плотности воды имеет решающее значение для поддержания жизни в водоемах при температуре ниже 0° С: лед находится на поверхности и защищает водоемы от полного вымерзания.

Аномальные свойства самого удивительного и, как оказалось, очень сложного соединения объясняются особенностями структуры молекул воды. В состав молекулы воды (H₂O) входит два атома водорода и один атом кислорода. Этой формуле с учетом известных изотопов водорода и кислорода могут отвечать 36 разновидностей воды, из которых 9 включают стабильные изотопы водорода и кислорода, встречающиеся в природе: протий (¹H), дейтерий (²H) (D) ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O. Химически чистая вода в основном (на 99,7%) состоит из протия и кислорода ¹⁶O с молекулярной массой, равной 18. Оказалось, что только в парообразном состоянии молекулярная масса воды равна 18. Молекулярная масса жидкой воды больше, чем парообразной, что указывает на наличие в воде сложных молекулярных агрегатов: димерных, тримерных и более сложных молекул. Для воды справедливо равновесие:

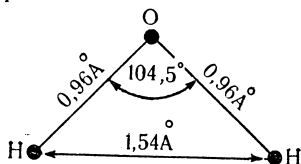


Структура молекулы воды. Ассоциация молекул воды происходит вследствие образования между молекулами воды водородных связей. Возможность образования водородных связей обусловлена структурой молекулы воды, т. е. структурой и размерами атомов кислорода и водорода.

Кислород расположен в шестой группе периодической системы Д. И. Менделеева. Его порядковый номер равен восьми. На внешнем энергетическом уровне в атоме кислорода имеется шесть электронов, четыре из которых спарены:



Два неспаренных электрона двух 2p-атомных орбиталей атома кислорода образуют с двумя 1s-атомными орбиталями двух атомов водорода две ковалентные полярные σ-связи. Ковалентная связь обладает направленностью в пространстве и возникает в направлении максимального перекрывания электронных облаков. Так как p-атомные орбитали направлены в пространстве вдоль осей координат взаимно перпендикулярно, молекула H₂O, как и молекулы H₂S, H₂Se, H₂Te, имеет угловое строение. Ядра атомов водорода и кислорода в молекуле H₂O образуют равнобедренный треугольник, в вершине которого находится ядро атома кислорода, а в основании — маленькие ядра водорода:



Длина каждой связи O—H равна 0,96 Å, а расстояние между ядрами водорода составляет 1,54 Å. Угол между связями H—O—H бли-

вок к тетраэдрическому и равен $104,5^\circ$, в отличие от угла 90° между связями в угловых молекулах H_2S , H_2Se и H_2Te . Величина угла указывает на наличие sp^3 -гибридизации в атоме кислорода (изменяется одна $2s$ - и три $2p$ -атомные орбитали). Схематически перекрывание атомных орбиталей в молекуле воды представлено на рис. 30.

Электронная плотность от двух атомов водорода смещена к более электроотрицательному атому кислорода, вследствие чего атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды. Две

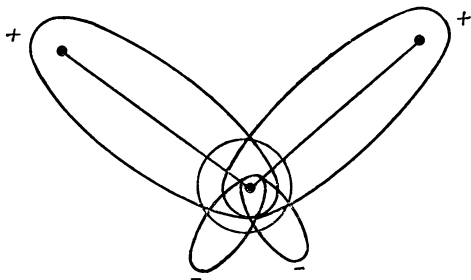
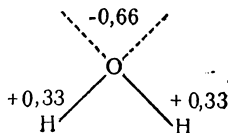


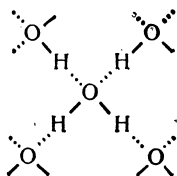
Рис. 30. Структура электронного облака молекулы воды.

неподеленные пары электронов атома кислорода остаются частично некомпенсированными. Следовательно, молекула воды имеет два положительно и два отрицательно заряженных полюса:



Положительно поляризованные атомы водорода могут внедряться в электронную оболочку сравнительно небольшого отрицательно поляризованного атома кислорода. Таким образом, каждая молекула воды может образовывать четыре водородные связи — за счет двух несвязывающих (неподеленных) электронных пар атома кислорода и за счет двух поляризованных атомов водорода. Поэтому молекулы воды, вследствие наличия водородных связей, располагаются в жидком и в твердом состоянии не произвольно, а образуют определенную структуру. Так как энергия водородной связи значительно меньше ($8\text{--}40$ кДж/моль) по сравнению с энергией ковалентной связи между атомами водорода и кислорода ($457,7$ кДж/моль), то при изменении температуры и давления возможно разрушение и образование новых водородных связей. Атом кисло-

рода каждой молекулы воды в твердом состоянии образует четыре связи — две валентные при участии двух неспаренных электронов и две водородные за счет двух неподеленных пар электронов:



Кроме того, каждая молекула воды образует две водородные связи при участии двух атомов водорода.

Эта структура обычного легкого льда может изменяться в зависимости от давления и температуры. В настоящее время известно семь разновидностей льда. Известен лед, который тонет в воде, с плотностью $2,32 \text{ г/см}^3$ и горячий лед с температурой плавления $+76^\circ \text{С}$, о который можно обжечься. При плавлении обычного льда, по мнению многих исследователей, часть водородных связей разрывается. При этом заполняются пустоты в части льдоподобной рыхлой структуры ассоциатов воды, что вызывает увеличение плотности воды при повышении температуры до 4°С . Выше температуры 4°С , с увеличением теплового движения, ослабевают и разрываются водородные связи, плотность воды уменьшается. Изменение структуры воды наблюдается и выше температуры 27°С .

Химическая активность воды проявляется в реакциях взаимодействия со щелочными и щелочноземельными металлами, их оксидами, с активными неметаллами, с большинством кислотных оксидов.

Вода — очень сильный полярный растворитель, силы притяжения между противоположными зарядами в воде в 81 раз меньше, чем в вакууме.

Вода — основная биологическая жидкость и довольно инертный растворитель многих органических и неорганических веществ. Это свойство воды очень важно для всех живых организмов, которые получают питательные вещества в мало измененном виде. Даже в ничтожно малых количествах вода обладает огромной каталитической активностью. Все тела земного шара содержат растворенную или адсорбированную воду, даже если в их составе нет химически связанной воды. В отсутствие влаги водород не реагирует с хлором, серная кислота — даже со щелочными металлами, гремучий газ не взрывается даже при высокой температуре, все органические и неорганические жидкости имеют большую температуру плавления и другие константы. Так, например, температура кипения бензола повышается на 26°С , этилового спирта — на 60°С , ртути — почти на 100°С .

Вода широко используется в технике как растворитель и реагент при различных химических процессах, для охлаждения и других целей.

Тяжелая вода. В обычной воде $0,02\%$ примесей составляет *тяжелая вода* D_2O . Вследствие большой разницы между атомной массой дейтерия и протия константы тяжелой и обычной воды различны.

Температура плавления тяжелой воды $3,8^{\circ}\text{C}$, температура кипения $101,4^{\circ}\text{C}$, температура максимальной плотности $11,6^{\circ}\text{C}$.

Кроме того, в природе образуется незначительное количество *сверхтяжелой* воды, в состав которой входит тритий, T_2O , с молекулярной массой 22.

§ 48. Дисперсные системы

Система, в которой одно вещество в виде очень мелких частиц распределено в другом веществе, называется дисперсной системой. Агрегатные состояния распределенного вещества и среды, а также размеры частиц определяют свойства дисперсных систем. Для химии наибольшее значение имеют дисперсные системы, в которых средой является жидкость. Если распределенные частицы по размеру значительно больше молекул, то дисперсная система в той или иной степени неустойчива и постепенно становится неоднородной: распределенное вещество, в зависимости от его плотности, поднимается или выпадает в осадок. При прочих равных условиях это происходит тем быстрее, чем более грубодисперсной является система.

Дисперсные системы, содержащие крупные частицы (более 100 мкм), называются *взвесями*. В зависимости от агрегатного состояния диспергированного вещества такие системы подразделяют на *суспензии* и *эмульсии*. Дисперсные системы, состоящие из жидкости, в которой распределены твердые вещества, называются суспензиями. Если в одной жидкости распределены мелкие капельки другой жидкости, то такие системы называются эмульсиями.

Если распределенное вещество содержится в дисперсной системе в виде отдельных молекул или ионов, то такая система является очень устойчивой, она сохраняется сколь угодно долго и называется *истинным* (молекулярным или ионным) *раствором*. Размер частиц молекулярных растворов менее 1 мкм.

Дисперсные системы, содержащие частицы размером от 1 до 100 мкм, называются *коллоидными растворами* или *золями*.

Частицы большинства взвесей видимы в микроскоп. Частицы коллоидных растворов можно увидеть только в ультрамикроскоп. Между рассматриваемыми системами не существует резких границ, а приведенное деление является условным.

Существуют сложные дисперсные системы, примером которых может служить молоко. Оно содержит растворенный в воде молочный сахар и диспергированные в этом растворе казеин и жир. Жир со временем всплывает в виде сливок; казеин выделяется в виде творога при скисании молока.

Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией*. В коллоидных растворах коагуляция происходит очень медленно. При сравнительно больших размерах частиц начинается их быстрое осаждение. Этот процесс называется *седиментацией*.

§ 49. Истинные растворы

Многие газы, жидкости и твердые вещества при соприкосновении с водой растворяются в ней. Так, сахар и поваренная соль легко растворяются в воде; углекислый газ, аммиак и многие другие

вещества при соприкосновении с водой переходят в раствор и теряют свое прежнее агрегатное состояние. Растворенное вещество можно выделить из раствора тем или иным способом. Если раствор поваренной соли выпаривать, то хлорид натрия останется в виде кристаллов.

При растворении вещества в воде (или другом растворителе) образуется однородная (гомогенная) система. Таким образом, *раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов*. Растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. К жидким растворам относятся, например, растворы сахара или поваренной соли в воде, спирта в воде и др.; к твердым растворам одного металла в другом — сплавы: латунь — сплав меди и цинка, бронза — сплав меди и олова и др.; газообразным раствором является воздух и вообще смеси газов.

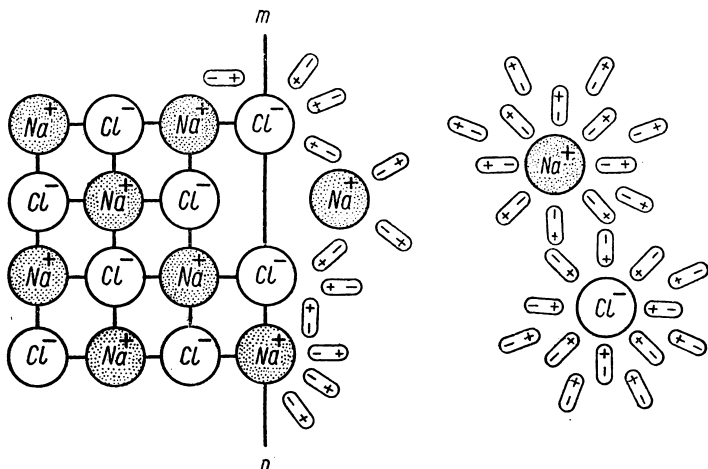


Рис. 31. Схема растворения хлорида натрия в воде ($m - n$ — поверхность кристалла).

При растворении вещества происходит два процесса: разрушение структуры растворяемого вещества и взаимодействие растворителя с частицами растворенного вещества (рис. 31).

Оба эти процесса связаны с изменением энергии системы вещество — растворитель. Для разрушения структуры растворяемого вещества необходимо затратить определенную энергию, а при взаимодействии растворителя с частицами растворенного вещества происходит выделение тепла. В зависимости от соотношения величин этих тепловых эффектов процесс растворения вещества может быть эндо- или экзотермическим.

Если количество тепла, необходимое для разрушения структуры 1 моля вещества, обозначить Q_1 , количество тепла, выделяемого при взаимодействии растворителя с частицами 1 моля вещества — Q_2 , то теплота растворения 1 моля вещества

$$Q_{\text{раств}} = Q_2 - Q_1.$$

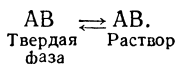
Теплота растворения различных веществ различна. Так, при растворении в воде хлорида натрия температура практически не изменяется, при растворении нитрата калия или аммония температура резко снижается, а при растворении гидроксида калия или серной кислоты температура значительно повышается.

Ранее существовало две точки зрения на природу растворов: физическая и химическая. Согласно первой растворы рассматривали как механические смеси, согласно второй — как нестойкие химические соединения частиц растворенного вещества и растворителя. Последняя точка зрения была высказана в 1887 г. Д. И. Менделеевым, который посвятил исследованию растворов более 40 лет. Представления Менделеева в настоящее время являются общепризнанными.

Соединения, образующиеся в результате присоединения растворителя к веществам, называются *сольватами*, а если в качестве растворителя взята вода, то такие соединения называются *гидратами*. Так, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ называют кристаллогидратом. Он отличается синим цветом от белого безводного сульфата меди.

§ 50. Растворимость веществ

Процесс растворения веществ всегда сопровождается диффузией, т. е. перемещением молекул из более концентрированного раствора в области с меньшей концентрацией. Другими словами, вещество при растворении равномерно распределяется по всей массе растворителя. Этот процесс происходит до тех пор, пока концентрация данного вещества в растворе не доходит до определенной величины, при которой наступает состояние равновесия:



Как видим, растворение является двунаправленным процессом: твердое вещество переходит в раствор, а растворенное вещество в свою очередь переходит в твердую фазу. Следовательно, процесс растворения — равновесный процесс. С увеличением концентрации раствора замедляется установление равновесия. Если количество вещества, переходящего в раствор за единицу времени, равно количеству вещества, выделяющегося за то же время в твердую фазу, то это означает, что произошло насыщение раствора; раствор, отвечающий такому состоянию, называют *насыщенным* раствором; концентрация насыщенного раствора при данной температуре является величиной постоянной. С изменением температуры изменяется и концентрация насыщенного раствора. При понижении температуры раствор может в определенных условиях сохранять данную концентрацию вещества, т. е. концентрация раствора может оказаться выше, чем в насыщенном растворе при данной температуре. Такие растворы называются *пересыщенными*. Насыщенные растворы являются стабильными системами, т. е. они могут существовать при данной температуре без изменения концентрации сколь угодно долго. Пересыщенные же растворы являются нестабильными системами. Достаточно перемешать такой раствор или бросить самый маленький

кристаллик растворенного вещества (затравку), чтобы начала выделяться твердая фаза. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация вещества не достигнет концентрации насыщенного раствора при данной температуре. Растворы, содержащие меньше вещества, чем необходимо для насыщения, называются *ненасыщенными*. Очень многие вещества растворяются в воде весьма слабо или, как говорят, являются практически нерастворимыми.

На рис. 32 приведены кривые зависимости растворимости от температуры для некоторых солей. С повышением температуры растворимость веществ, как правило, увеличивается (рис. 32, а). Однако в некоторых случаях повышение температуры приводит к уменьшению растворимости вещества (рис. 32, б).

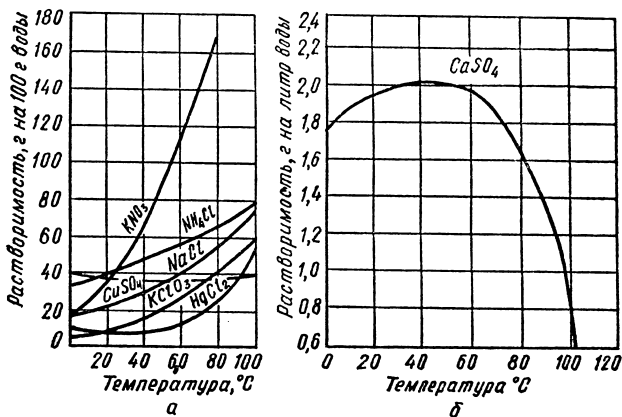


Рис. 32. Зависимость растворимости веществ от температуры.

Процесс выделения твердого вещества из раствора называется *кристаллизацией*. Кристаллизацию вещества можно произвести путем испарения растворителя или путем охлаждения насыщенного раствора. Последний процесс называют *перекристаллизацией*. Его используют для очистки веществ. Для этого при более высокой температуре получают насыщенный раствор, отделяют твердую фазу, а затем раствор охлаждают. При этом основное вещество выделяется в твердом состоянии, а примеси, не образующие насыщенного раствора, остаются в жидкости. Иногда в целях более полной очистки вещества от примесей приходится применять многократную перекристаллизацию.

§ 51. Способы выражения концентрации растворов

Концентрацией раствора называют содержание растворенного вещества в единице объема или массы раствора. Растворы могут быть концентрированными и разбавленными. Растворы, содержащие растворенное вещество в количестве, соизмеримом с количеством растворителя, называют *концентрированными*. Растворы, содержащие

количество растворенного вещества, несоизмеримое с количеством растворителя, называют *разбавленными*. Граница между концентрированными и разбавленными растворами условна.

Концентрацию жидких кислот часто выражают отношением объема концентрированной кислоты к объему воды, которые были взяты для приготовления данного раствора. Например, серную кислоту (1 : 4) готовят смешением одного объема серной кислоты с 4 объемами воды, т. е. если надо приготовить 1 л такого раствора, то к 800 мл воды постепенно прибавляют 200 мл концентрированной серной кислоты. Однако и в этом случае концентрация растворов выражается не совсем точно, так как содержание кислоты во взятом концентрированном растворе не является строго определенным. Чаще всего такими растворами пользуются для растворения различных веществ, для подкисления растворов (создания определенной среды), т. е. тогда, когда не требуется соблюдения точной концентрации кислоты.

Точную концентрацию веществ в растворах выражают в процентах, в граммах в 1 мл раствора, в грамм-молекулах или грамм-эквивалентах в 1 л раствора и другими способами.

Процентная концентрация означает количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 100 г раствора. Например, необходимо приготовить 100 г 5%-ного раствора хлорида натрия. Для этого надо взять 5 г хлорида натрия и растворить в 95 г воды.

Молярная концентрация, или молярность, означает число грамм-молекул растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным (1М). Для приготовления одномолярного раствора необходимо взять 1 моль вещества, растворить его полностью и довести объем раствора до 1 л.

Если надо приготовить 1 л 1М раствора хлорида натрия, взвешивают на аналитических весах 58,5 г (атомная масса натрия — 23, а хлора — 35,5) хлорида натрия, растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу объемом 1 л, разбавляют водой до 1 л и перемешивают. Такой раствор называют *одномолярным* или просто *молярным* (1М).

Если надо приготовить 0,5 М (полумолярный) раствор, то берут в два раза меньшую навеску соли и поступают так, как описано выше. Раствор, содержащий 0,1 моля вещества в 1 л раствора, называется *децимолярным* (0,1М), содержащий 0,01 моля вещества в 1 л раствора — *сантимолярным* (0,01М), содержащий 0,001 моля вещества в 1 л раствора — *миллимолярным* (0,001 М).

Для приготовления 0,5 л 0,3М раствора хлорида натрия необходимо взвесить $58,5 \cdot 0,3 \cdot 0,5 = 8,775$ г хлорида натрия, растворить в воде, перенести в мерную колбу объемом 0,5 л, разбавить водой до метки и перемешать.

Нормальная концентрация, или нормальность, показывает количество грамм-эквивалентов вещества, содержащегося в 1 л раствора. Раствор, содержащий 1 г-экв вещества в 1 л, называется *нормальным* (1 н.). Растворы 0,1 н.; 0,01 н.; 0,001 н. содержат 0,1; 0,01 и 0,001 г-экв вещества в 1 л раствора и соответственно называются *децинормальным*, *сантинормальным* и *миллинормальным*.

Нормальной концентрацией пользуются очень широко. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в равных

объемах. Особенно большое значение это имеет при проведении химического анализа с помощью различных химических процессов, так как от концентрации одного вещества легко можно перейти к концентрации другого вещества.

Чтобы приготовить 0,5 л 0,2н. раствора сульфата натрия учитывают, что эквивалент сульфата натрия $E_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{2}$, и взвешивают на аналитических весах $\frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{2} \cdot 0,2 \cdot 0,5 = \frac{142}{2} \cdot 0,2 \cdot 0,5 = 7,1$ г сульфата натрия, растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Такой раствор содержит 0,2 г-экв сульфата натрия в 1 л раствора и называется двудецинормальным.

Если необходимо приготовить 5 л 0,1н. раствора сульфата меди, взвешивают* $\frac{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{2} \cdot 0,1 \cdot 5 = \frac{249,7}{2} \cdot 0,1 \cdot 5 = 62,4$ г медного купороса, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емкостью 5 л, разбавляют до метки водой и перемешивают. В тех случаях, когда нет такой колбы, взятую навеску медного купороса растворяют в воде и переносят в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и переносят в сосуд емкостью не менее 5 л. Затем в этот же сосуд вливают из мерной колбы еще 4 раза по 1 л воды и раствор перемешивают.

При приготовлении точных растворов кислот, которые нельзя взвесить на аналитических весах и содержание которых известно лишь приблизительно, поступают следующим образом. Вначале готовят раствор с приблизительно известной концентрацией, а затем точно устанавливают содержание растворенного вещества с помощью специально приготовленных растворов с известной концентрацией.

Количество растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора, выраженное в граммах, называется *титром* раствора. Раствор с известным титром называется *титрованным*.

Допустим, что нужно приготовить 1 л 0,1 н. раствора соляной кислоты, исходя из концентрированного раствора. По справочнику находим, что концентрированная соляная кислота с плотностью 1,19 содержит 37,5% хлороводорода. Вначале рассчитываем, сколько граммов хлороводорода надо взять для приготовления 1 л 0,1н. раствора:

$$\frac{M_{\text{HCl}}}{1} \cdot 0,1 \cdot 1 = \frac{36,5}{1} \cdot 0,1 \cdot 1 = 3,65 \text{ г.}$$

Из пропорции находим, во сколько граммах концентрированной соляной кислоты содержится 3,65 г хлороводорода:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{в } 100 \text{ г} & \text{соляной} & \text{кислоты} & \text{содержится} & 37,5 \text{ г} & \text{HCl} \\ \text{» } x \text{ г} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & 3,65 \text{ г} & \text{HCl} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 3,65}{37,5} = 9,73 \text{ г.}$$

* Сульфат меди обычно кристаллизуется с пятью молекулами воды ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Это следует учитывать при расчете навески соли.

Взвешивать концентрированную соляную кислоту на аналитических весах не имеет смысла из-за летучести хлороводорода, поэтому рассчитывают объем, который занимает 9,73 г концентрированной соляной кислоты:

$$v = \frac{9,73}{1,19} = 8,2 \text{ мл.}$$

Указанное количество кислоты отмеривают мерным цилиндром или мензуркой, переносят в колбу и разбавляют водой до 1 л. Полученный раствор будет иметь приблизительно 0,1 н. концентрацию. В этом случае нет необходимости пользоваться мерной колбой, так как точный титр раствора необходимо устанавливать другим путем.

Зная нормальность раствора, легко перейти к концентрации вещества в граммах, т. е. к титру. Если обозначить титр раствора T , а нормальность N , то

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000}.$$

где \mathcal{E} — эквивалент.

Например, титр децинормальной соляной кислоты

$$T_{0,1н. \text{ HCl}} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,00365 \text{ г/мл.}$$

Выражать концентрацию растворов через нормальность особенно удобно при титровании. Процесс титрования — это постепенное прибавление титрованного раствора с одновременным измерением его объема. Этот процесс широко используется в объемном анализе, когда необходимо установить количество вещества, которое взаимодействует с другим веществом, содержащимся в титрованном растворе. При этом, зная объем раствора неизвестной концентрации, легко найти эту концентрацию, так как произведение объема одного раствора на его концентрацию равно произведению объема другого раствора на его концентрацию в конце титрования, т. е. в точке эквивалентности, когда к одному раствору прибавлено эквивалентное количество другого, или

$$v_{\text{ст}} \cdot N_{\text{ст}} = v_x \cdot N_x,$$

откуда

$$N_x = \frac{v_{\text{ст}} \cdot N_{\text{ст}}}{v_x},$$

где $v_{\text{ст}}$ — объем израсходованного на титрование стандартного раствора известной концентрации $N_{\text{ст}}$, а v_x — объем взятого для титрования раствора неизвестной концентрации N_x .

Так, если для определения концентрации кислоты взято 20,0 мл титрованного раствора щелочи концентрации 0,1265 н. и на титрование этого раствора щелочи израсходовано 21,2 мл приготовленного раствора соляной кислоты, то концентрацию кислоты легко найти, подставляя эти данные в приведенное уравнение:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{20,0 \cdot 0,1265}{21,2} = \frac{2,530}{21,2} = 0,1193.$$

Часто бывает необходимо приготовить раствор определенной концентрации путем разбавления растворителем более концентрированного раствора или путем смешения двух растворов: большей и меньшей концентрации. В этих случаях для расчета соотношения объемов удобно пользоваться так называемым *правилом смешения (параллелограмма)*.

Например, нужно приготовить из 50%-ного раствора путем разбавления водой 22%-ный раствор того же вещества. Соотношение компонентов находим по схеме 1

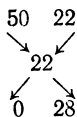


Схема 1

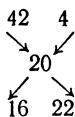


Схема 2

Из построенного параллелограмма видно, что в первом случае разность концентраций более концентрированного раствора (50%-ного) и того, который необходимо приготовить (22%-ного), составляет 28, другими словами: менее концентрированного раствора (в нашем случае воды) необходимо взять 28 частей. Разность концентраций вещества в воде (0%) и в приготавливаемом растворе (22%) равна 22, т. е. более концентрированного раствора (50%-ного) необходимо взять 22 части.

Для того чтобы приготовить из 42%-ного и 16%-ного растворов 20%-ный раствор, находим разность концентраций по правилу смешения (схема 2): к 4 весовым частям 42%-ного раствора надо прибавить 22 весовые части 16%-ного раствора. Таким образом, разности концентраций численно равны объемам растворов, которые берут для смешения.

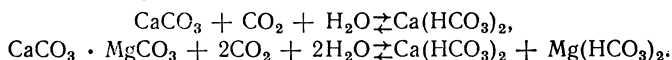
§ 52. Жесткость воды и методы ее устранения

Вода широко используется в технике: в химических производствах как растворитель и реагент, для промывки различных веществ, для паровых котлов, для охлаждения различных агрегатов и т. д. С развитием техники расход воды быстро растет, и проблема воды для технических целей и для жизни человека во многих странах мира остается пока не решенной.

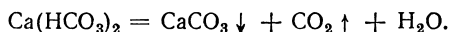
Существенное влияние на свойства воды оказывают растворенные в ней примеси. Так, вода морей и океанов непригодна для полива почвы, для питья и для очень многих технических целей, так как в ней содержится большое количество солей. Пресная речная и артезианская вода тоже содержит различные примеси, но в значительно меньших количествах. Эти примеси весьма необходимы для жизни человека, животных и растений, но часто оказываются очень вредными при применении воды в технике. Так, наличие в воде солей марганца даже в малых дозах делает ее непригодной в производстве волокон, так как марганец окисляется кислородом воздуха и выпадает в виде двуокиси, окрашивая волокна в бурый цвет. Для паровых котлов особенно вредными примесями являются соли кальция и магния, а также кремневая кислота. Эти примеси при высокой

температуре образуют плотный осадок на стенках котла. Накипь плохо проводит тепло, поэтому происходит местный перегрев котла, что может привести к взрыву. Эти же вещества осаждаются на внутренних стенках труб в системах водяного охлаждения, ухудшают теплообмен и выводят систему из строя.

Наличие солей кальция и магния в воде обуславливает ее жесткость. В природных условиях образование гидрокарбонатов происходит при взаимодействии угольной кислоты с известняком и доломитом согласно реакциям:



Различают *временную* (устранимую) и *постоянную жесткость* воды. Временную жесткость, вызванную наличием гидрокарбонатов кальция и магния, можно устранить кипячением:



При этом образуется осадок — труднорастворимая соль карбонат кальция (или магния), и содержание кальция (или магния) в воде снижается, т. е. жесткость воды уменьшается. Временную жесткость называют также *карбонатной жесткостью*.

Наличие в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния обуславливает постоянную жесткость воды. Эти соли не выделяются в осадок при кипячении, и для их устранения необходимо проводить специальную химическую очистку воды.

Различают *кальциевую жесткость* воды, обуславливаемую наличием кальциевых солей, и *магниевую жесткость*, связанную с наличием магниевых солей. Суммарная кальциевая и магниевая жесткость называется *общей жесткостью*.

Жесткость воды в разных странах выражают по-разному. В СССР в настоящее время жесткость воды выражают в мг-экв/л. Таким образом, 20,04 мг кальция $[\text{Ca}^{2+}]$ обуславливают 1 мг-экв/л кальциевой жесткости, 12,16 мг магния $[\text{Mg}^{2+}]$ — 1 мг-экв/л магниевой жесткости. Общую жесткость воды обычно определяют по формуле

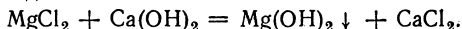
$$\text{Общ. ж.} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — содержание кальция и магния в 1 л воды в миллиграммах. В настоящее время разработаны методы, позволяющие определять общую жесткость воды без раздельного определения жесткости по кальцию и магнию; при этом находят сумму миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 л воды.

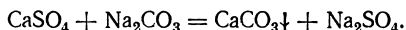
Жесткость природной воды зависит от источника и времени года. Во время весенних паводков жесткость воды поверхностных бассейнов уменьшается, а в зимний период возрастает. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л характеризуется как мягкая, от 4 до 8 мг-экв/л — как вода средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — как жесткая, а с жесткостью выше 12 мг-экв/л — как очень жесткая. Морская вода характеризуется общей жесткостью более 65 мг-экв/л.

Для умягчения воды (для устранения жесткости) применяют два метода: осаждение и ионный обмен. Для осаждения кальция

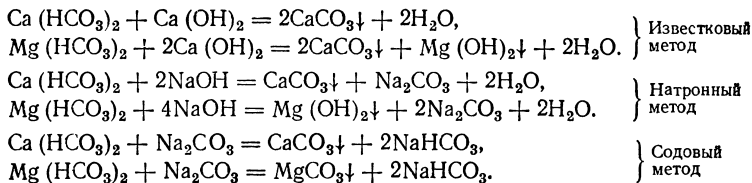
и магния наиболее широко применяют соду, известь, фосфат натрия и др. Известь взаимодействует с солями магния и осаждает магний в виде гидроксида:



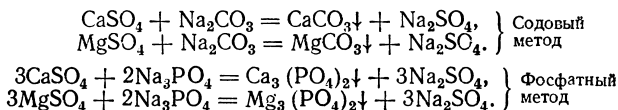
Сода взаимодействует с солями кальция, образуя труднорастворимый карбонат кальция:



Для устранения временной жесткости методом осаждения используют известковый, натронный и содовый методы:

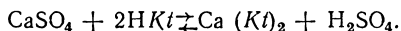


Для устранения постоянной жесткости используют содовый и фосфатный методы:

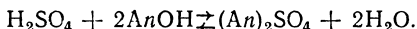


В последнее время для очистки воды стали широко применять *иониты*. Ионитами называются неплавкие и нерастворимые (или малорастворимые) вещества, которые ограниченно набухают в воде и содержат в своей структуре функциональные группы кислотного и основного характера, способные обмениваться на ионы веществ, растворенных в воде. Чаще всего иониты представляют собой твердые высокомолекулярные поликислоты и полиоснования или их соли. В зависимости от характера функциональных групп иониты могут обмениваться катионами или анионами. Первые называются *катионитами*, вторые — *анионитами*. При пропускании раствора соли через катионит в Н-форме выделяются водородные ионы и поглощаются ионы металла, а при пропускании раствора соли через анионит в ОН-форме поглощаются анионы и в раствор переходят гидроксильные группы.

В случае применения ионитной очистки воды пользуются также катионитами в натриевой форме. При пропускании воды через такие катиониты кальций и магний обмениваются на натрий и вода от них освобождается. Применяется также последовательное пропускание воды через катионит в Н-форме (НК I), а затем через анионит в ОН-форме (АнОН). При прохождении воды через катионит в Н-форме ионы кальция и магния обмениваются на ионы водорода, и вода становится кислой:



Такую воду нельзя применять для технических целей, так как она будет растворять трубы, разрушать арматуру и т. д. Поэтому далее эту воду пропускают через анионит в OH-форме:



После такой последовательной очистки получается обессоленная практически нейтральная вода, которую широко применяют в технике. При ионитной очистке удаляются также все остальные соли, что делает воду еще более пригодной для различных целей.

§ 53. Теория электролитической диссоциации

Все вещества делятся на электролиты (кислоты, основания, соли) и неэлектролиты (спирты, эфиры, углеводы и другие вещества). Электролиты характеризуются тем, что их растворы или расплавы проводят электрический ток. Растворы или расплавы неэлектролитов не проводят электрический ток.

Многие вещества уже в твердом состоянии имеют ионную структуру (хлорид натрия и ряд других солей). Однако в твердом состоянии ионы прочно связаны друг с другом, так как имеют электрические заряды противоположных знаков и свободное движение их затруднено. Если перевести твердое вещество в расплав, ионы получают некоторую свободу передвижения, которая особенно проявляется при переходе вещества в раствор. В растворе, под влиянием полярных молекул воды, вещества-электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Если через такой раствор пропускать электрический ток, то положительно заряженные частицы направляются к катоду (отрицательно заряженному электроду), а отрицательно заряженные частицы — к аноду (положительно заряженному электроду). Поэтому положительно заряженные ионы называются катионами, а отрицательно заряженные — анионами.

До 1887 г. широкое распространение имела теория Гротгуса, согласно которой вещества распадаются на ионы только под влиянием электрического тока. Шведский химик С. Аррениус провел исследования зависимости электропроводности от концентрации кислот и установил, что кислоты в растворах распадаются на ионы и в отсутствие электрического тока. Он предложил теорию электролитической диссоциации (ионизации), которая в настоящее время является общепризнанной. Суть этой теории состоит в следующем:

1) при растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительно и отрицательно заряженные частицы (ионы);

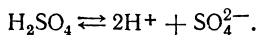
2) под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные — к аноду;

3) не все электролиты в одинаковой степени распадаются на ионы. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации, характера растворителя и температуры.

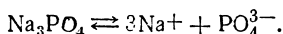
Согласно химической теории растворов Д. И. Менделеева, легко объясняется и теория электролитической диссоциации, на что указывал известный русский химик И. А. Каблуков.

Электролитической диссоциацией называют процесс распада электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя.

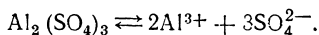
В водных растворах существуют гидратированные ионы, в неводных растворах полярных растворителей — сольватированные ионы. Это является доказательством того, что гидратация или сольватация ионов — основная причина распада вещества на ионы. Процесс распада на ионы — процесс электролитической диссоциации, является обратимым. Поэтому при написании уравнений реакций диссоциации необходимо применять знак обратимости (\rightleftharpoons):



При написании уравнений реакций диссоциации в правой части уравнения записывают количество образующихся положительно и отрицательно заряженных ионов (число ставится впереди иона) и указывается заряд иона. Величина и знак заряда иона ставятся в верхнем индексе иона, причем знак заряда иона ставится после числа, определяющего величину заряда*. Например, запишем уравнение диссоциации ортофосфата натрия:



Каждая молекула ортофосфата натрия распадается на четыре иона: три положительно заряженных иона натрия и один отрицательно заряженный фосфат-ион. Диссоциацию сульфата алюминия можно представить уравнением



Каждая молекула сульфата алюминия распадается на пять ионов: два положительно заряженных иона алюминия и три отрицательно заряженных сульфат-иона. При этом сумма положительных и отрицательных зарядов равна нулю.

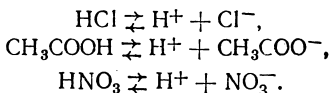
Электролиты подразделяют на сильные и слабые. Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы, а слабые — лишь частично.

К сильным электролитам относятся: практически все соли, кроме некоторых комплексных; гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов; кислоты — соляная, серная, азотная, бромоводородная, иодоводородная, хлорная.

К слабым электролитам относятся: органические кислоты; многие неорганические кислоты (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , HClO и др.); практически все гидроксиды металлов, кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов (исключение — TlOH), а также гидроксид аммония.

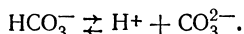
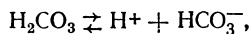
В зависимости от характера образующихся ионов электролиты подразделяют на три типа: кислоты, основания, соли.

Кислоты. В состав каждой кислоты входят ионы водорода. При диссоциации любой кислоты в растворе образуются в качестве катионов только положительно заряженные ионы водорода и различные анионы:



* Если заряд равен единице, то цифра перед знаком заряда не ставится.

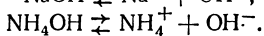
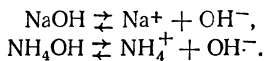
Диссоциация многоосновных кислот идет ступенчато:



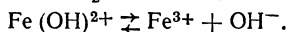
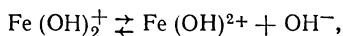
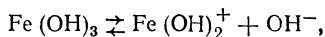
Из приведенных уравнений диссоциации кислот видно, что кислотность среды определяется присутствием ионов водорода H^+ .

Все кислоты взаимодействуют с основаниями, при этом образуются соли.

Основания. К основаниям относятся электролиты, при диссоциации которых в растворе образуются в качестве анионов только гидроксильные ионы и различные катионы:



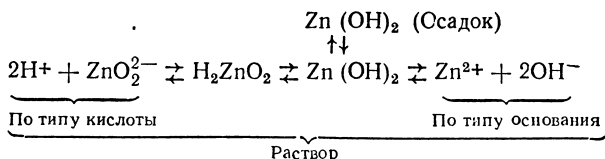
Многокислотные основания, как и многоосновные кислоты, диссоциируют ступенчато:



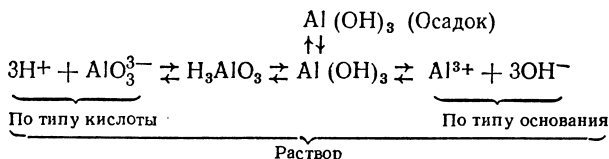
Из уравнений видно, что щелочность среды определяется присутствием OH^- -ионов.

Все основания взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей.

Амфотерные гидроксиды. К амфотерным гидроксидам относятся $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и некоторые другие, которые в зависимости от условий могут взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями. Это объясняется тем, что в амфотерных гидроксидах (в амфолитах) связи $\text{Me}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ близки по прочности. Поэтому амфолиты могут диссоциировать по типу основания и по типу кислоты:

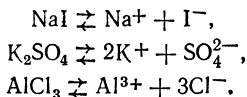


или



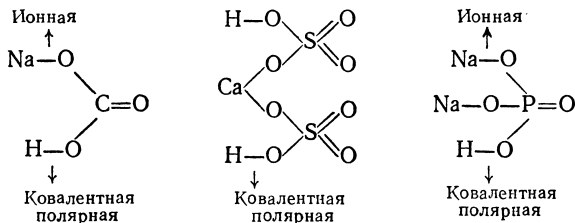
Соли бывают нормальные (NaI , K_2SO_4 , AlCl_3), кислые (NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, Na_2HPO_4), основные ($\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). Нормальные

соли, являющиеся сильными электролитами, практически полностью диссоциируют на ионы:

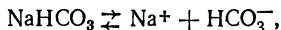


Кислые соли, как правило, растворяются лучше, чем соответствующие нормальные соли. В состав кислой соли обязательно входят атомы водорода. Кислые соли образуют многоосновные кислоты (H_2SO_4 , H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 и др.).

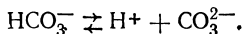
В кислых солях осуществляется ионный и полярный типы химической связи, что видно из структурных формул NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, Na_2HPO_4 :



Поэтому диссоциация кислой соли идет ступенчато: на первой ступени — полностью, когда происходит разрыв ионной связи:

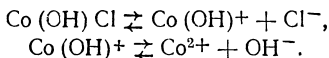


а на второй ступени (разрыв ковалентной полярной связи) — незначительно:



В растворе кислой соли слабой кислоты очень мало ионов водорода.

Основная соль имеет в своем составе гидроксильные группы. Основные соли плохо растворяются в воде. Диссоциируют основные соли ступенчато. Например:

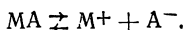


Диссоциация по второй ступени основной соли слабого основания почти не имеет места. Следовательно, в растворе основной соли очень мало гидроксильных групп.

Из приведенных примеров видно, что характер ионов, которые образуются при диссоциации солей, определяется природой соли.

§ 54. Степень диссоциации. Константа диссоциации

Уравнение реакции диссоциации электролита МА представляют в общем виде следующим образом:



Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к исходному числу молекул электролита в растворе называют *степенью диссоциации* и обозначают α .

Степень диссоциации равна отношению концентрации образовавшихся ионов $[M^+]$ или $[A^-]$ к первоначальной концентрации электролита:

$$\alpha = \frac{[M^+]}{[MA]} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{[A^-]}{[MA]}.$$

Степень диссоциации выражают в процентах (от 0 до 100%) или в долях единицы (от 0 до 1). Степень диссоциации неэлектролитов равна нулю. Степень диссоциации электролитов меньше или равна единице и зависит от природы электролита и природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Чем больше разбавлен раствор, тем более полно происходит процесс диссоциации электролита.

Условно электролиты делят на три группы: сильные, слабые и средней силы. Вещества относят к сильным или слабым электролитам, если степень диссоциации их в 0,1н. растворах соответственно больше 30% или меньше 3%.

Согласно современным представлениям сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы. Однако экспериментальные данные (изменение электропроводности, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и др.) показывают, что при увеличении концентрации сильного электролита как будто уменьшается степень диссоциации. Эти изменения объясняются не уменьшением числа диссоциированных молекул, а увеличением сил взаимного притяжения между противоположно заряженными ионами вследствие уменьшения расстояния между ними при увеличении концентрации раствора. Поэтому говорят о кажущейся степени диссоциации сильного электролита и активности ионов. В разбавленных растворах сильных электролитов силы взаимодействия между противоположно заряженными ионами незначительны и активность ионов близка к концентрации.

Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации раствора. Величина эта тем больше, чем более разбавленным является раствор, и поэтому не может служить мерой диссоциации, т. е. мерой силы электролита.

Применяя к уравнению описанной реакции диссоциации слабого электролита закон действия масс, получим выражение константы равновесия реакции диссоциации:

$$K = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{[MA]}.$$

Величина K для данного вещества является постоянной и зависит главным образом от природы растворителя и от температуры, т. е. величина K является константой диссоциации вещества МА.

Константа диссоциации кислоты обозначается K_s или $K_{\text{кисл}}$, константа диссоциации основания — K_b или $K_{\text{осн}}$. Чем больше константа диссоциации кислоты (основания), тем сильнее кислота (основание).

Законы химического равновесия можно применить для расчета констант диссоциации сильных кислот и оснований, если учесть существование в растворах сильных электролитов сил межмолекулярного взаимодействия и воспользоваться значением активности ионов. В табл. 5 приведены значения констант диссоциации некоторых кислот.

Таблица 5

Константы диссоциации некоторых кислот в водных растворах при 25° С

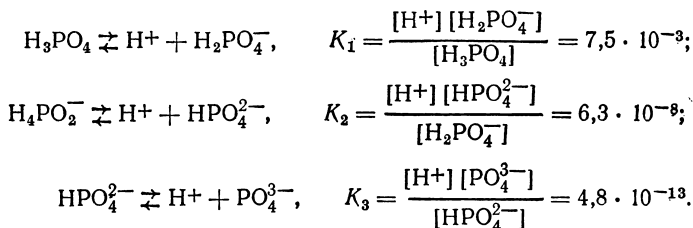
Кислота	Формула	Константа диссоциации
Соляная (хлороводородная)	HCl	10^7
Бромоводородная	HBr	10^9
Иодоводородная	HI	10^{11}
Серная	H_2SO_4	$K_1 = 1000; K_2 = 10^{-2}$
Азотная	HNO_3	43,6
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}; K_2 = 10^{-14}$
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7};$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$
Циановодородная	HCN	$8 \cdot 10^{-10}$

Константа диссоциации комплексного иона называется константой нестойкости комплекса и обозначается $K_{\text{компл}}$. Значение константы диссоциации (нестойкости комплексов) не зависит от концентрации. Чем меньше константа диссоциации комплексного иона, тем прочнее комплексное соединение.

Из уравнения константы диссоциации видно, что чем больше недиссоциированных молекул, тем меньше величина K и, наоборот, чем меньше недиссоциированных молекул, т. е. чем в большей мере проходит диссоциация вещества, тем больше величина K . Таким образом, величина K является количественной характеристикой диссоциации соединений. Так, константы диссоциации кислот или оснований являются характеристикой силы кислот и оснований, а константы диссоциации комплексов характеризуют прочность этих соединений.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания, а также комплексные соединения, которые содержат два или больше лигандов, диссоциируют ступенчато, т. е. вначале от молекулы отщепляется один из ионов, затем второй и т. д. Каждая такая ступень характеризуется своим значением константы — так называемой ступенчатой константой диссоциации (для комплексных соединений константой нестойкости). В случае диссоциации многоосновных кислот первый водородный ион, а в случае диссоциации многокислот-

ных оснований — первый гидроксильный ион, а также первый лиганд комплексных соединений всегда отщепляется значительно легче, чем все последующие. Это объясняется тем, что, хотя каждый из водородных, гидроксильных ионов и лигандов притягивается анионом кислоты, катионом металла или центральным атомом комплекса с одинаковой силой, в соединениях, кроме сил притяжения, действуют также силы отталкивания между одноименно заряженными ионами, которые тем больше, чем больше таких ионов. Поэтому первые ступенчатые константы диссоциации всегда больше последующих. Например:

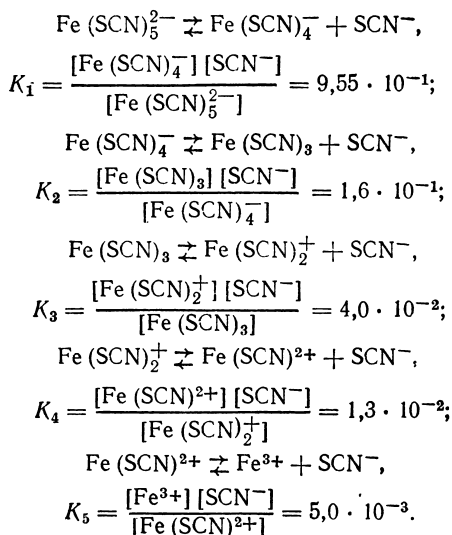


Таким образом,

$$K_1 > K_2 > K_3.$$

Значения трех констант диссоциации показывают, что по первой ступени диссоциации фосфорная кислота является средней, по второй — слабой, а по третьей — очень слабой кислотой.

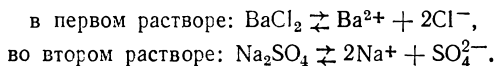
Диссоциация комплексного иона пентароданида железа происходит ступенчато:



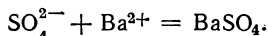
Из приведенных данных видно, что $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_5$. Таким образом, наиболее прочным является монароданидный комплекс железа, а наименее прочным — пентароданидный комплекс.

§ 55. Направление реакций

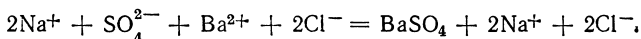
В растворах электролитов непрерывно происходят процессы ионизации и моляризации. При этом поддерживается равновесие, сохраняется постоянным состав раствора, но процесс электролитической диссоциации не прекращается. Если же в раствор ввести некоторое другое вещество, то его ионы могут вступить в реакцию с первым веществом и образовать новое вещество, которое не вошло в раствор. Например, в отдельно приготовленных растворах хлорида бария и сульфата натрия устанавливается равновесие:



Оба эти соединения представляют собой соли и относятся к сильным электролитам, т. е. в разбавленных растворах эти вещества находятся преимущественно в виде ионов. Если слить эти два раствора, то ионы SO_4^{2-} встретятся не только с ионами натрия, но и с ионами бария и вступят с ними в реакцию:



Эта реакция происходит достаточно быстро, так как сульфат бария является слаборастворимым соединением и выпадает в осадок. В растворе останутся катионы натрия и анионы хлора. Они также будут встречаться между собой, но образования осадка хлорида натрия не произойдет, потому что хлорид натрия хорошо растворим в воде. Напишем полностью ионное уравнение реакции:

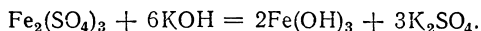


Опустив одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения, получим приведенное выше уравнение реакции между анионами сульфата и катионами бария. Из сказанного ясно, что в растворе происходят реакции не между молекулами, а между ионами. Поэтому представление уравнений реакций в ионном виде значительно удобнее, так как сразу видно, какие из ионов вступают в реакцию. В рассмотренном случае равновесие реакции сдвигается слева направо, т. е. в сторону образования сульфата бария.

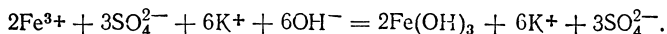
Чтобы ответить на вопрос, почему реакция идет в данном направлении, необходимо применить к этой реакции закон действия масс: скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих компонентов, а скорость обратной реакции (здесь — реакции диссоциации сульфата бария) пропорциональна концентрации продуктов реакции. Но сульфат бария является малорастворимым соединением. Его растворимость в насыщенном растворе составляет всего $1 \cdot 10^{-5}$ моля/л. Поэтому сульфат бария практически полностью выводится из равновесия, и все

ионы бария и сульфата, пока их концентрация остается больше, чем в насыщенном растворе сульфата бария, будут взаимодействовать с образованием твердой фазы сульфата бария.

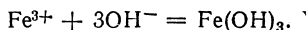
Еще пример.



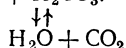
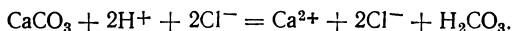
Равновесие реакции смещается в сторону образования осадка тригидроксида железа. Эту реакцию можно представить полным ионно-молекулярным уравнением



Опустив ионы, которые не принимали участия в реакции, приведем ионно-молекулярное уравнение к виду

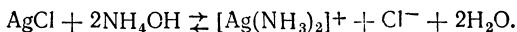


Рассмотрим следующий пример. К карбонату кальция прибавили раствор соляной кислоты. Известно, что карбонат кальция является малорастворимым веществом, поэтому в ионных уравнениях реакций его необходимо писать в форме молекул. Соляная кислота и хлорид кальция являются сильными электролитами, поэтому их записывают в виде ионов:



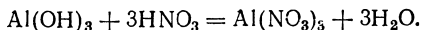
Угольная кислота является слабой кислотой, такой продукт реакции пишут в молекулярной форме. Кроме того, эта кислота распадается на воду и углекислый газ, а последний уходит из сферы реакции. В данном случае равновесие сдвигается слева направо, так как из сферы реакции выводятся водородные ионы, а затем и углекислый газ.

Рассмотрим еще пример. Подействуем на хлорид серебра гидроксидом аммония. При этом надо иметь в виду, что хлорид серебра является малорастворимой солью, поэтому в ионных уравнениях реакций его записывают в молекулярной форме. Гидроксид аммония является слабым основанием, поэтому его тоже необходимо записывать в молекулярной форме:

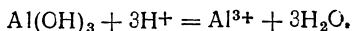


Растворение малорастворимого хлорида серебра произошло в результате образования прочного комплексного иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, который в данных условиях дает меньше ионов серебра, чем их имеется в насыщенном растворе хлорида серебра.

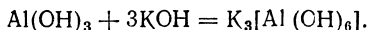
Амфотерные гидроксиды взаимодействуют с кислотами и основаниями. Например:



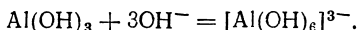
Равновесие реакции смещается в сторону образования малодиссоциированных молекул воды:



При взаимодействии амфотерного гидроксида со щелочью в водных растворах образуются гидроксокомплексы:



Равновесие смещается в сторону образования малодиссоциированного комплексного иона:

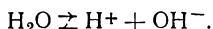


Таким образом, уравнения реакций, протекающих в водных растворах, целесообразнее писать в ионной форме. При этом необходимо помнить, что малорастворимые и малодиссоциированные вещества следует записывать в молекулярной форме.

Приведенные примеры показывают, что реакции всегда смещаются в сторону уменьшения концентрации ионов. Это происходит в тех случаях, когда в результате реакции образуется слаборастворимое или слабодиссоциированное соединение (простое или комплексное), а также когда вещество уходит из сферы реакции в виде газа.

§ 56. Реакция воды. Водородный показатель

Вода является слабым электролитом. Молекулы воды в незначительной степени распадаются на ионы:



Таким образом, вода ведет себя как амфотерный электролит. Константа равновесия реакции диссоциации воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

при 22° С равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Пренебрегая концентрацией диссоциированных молекул воды и принимая массу 1 л воды за 1000 г, можно определить концентрацию (в грамм-молекулах) недиссоциированных молекул воды в 1 л:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ грамм-молекул.}$$

Тогда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

или

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Концентрация ионов водорода определяет кислотность раствора, а концентрация ионов гидроксила характеризует щелочность раствора (определяет реакцию раствора или среду). В чистой воде концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксила. Чистая вода диссоциирует очень слабо. В 1 л воды при 22° С всего 0,0000001 моля ее распадается на ионы. При этом образуется 0,0000001 г-иона ($1 \cdot 10^{-7}$) водорода и столько же ($1 \cdot 10^{-7}$ г-иона) гидроксила. Однако получить воду такой чистоты довольно трудно,

так как в воздухе всегда присутствует углекислота, которая растворяется в воде и увеличивает концентрацию водородных ионов.

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- (ионное произведение воды) обозначают через I_{H_2O} ; эта величина при определенной температуре является постоянной, а при $22^\circ C$ равна 10^{-14} :

$$I_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды зависит только от температуры. Так, при нагревании воды до $100^\circ C$ ионное произведение воды составляет $10^{-12,13}$, т. е. увеличивается почти в 100 раз. При изменении кислотности раствора ионное произведение воды остается постоянным. При подкислении раствора повышается концентрация водородных ионов, но во столько же раз падает концентрация гидроксильных ионов, а при подщелачивании раствора возрастает концентрация гидроксильных ионов, но соответственно уменьшается концентрация водородных ионов. Зная концентрацию водородных ионов, легко найти концентрацию гидроксильных ионов. Например, приготовлен 0,01н. раствор сильной кислоты НА. В таком растворе концентрация водородных ионов практически равна концентрации кислоты, т. е. $[H^+] = C_{НА} = 0,01 = 10^{-2}$ г-ион/л. Подставляя это значение в выражение для ионного произведения воды, легко найти концентрацию гидроксильных ионов:

$$[OH^-] = \frac{I_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ г-ион/л.}$$

Кислотность раствора обычно выражают через концентрацию водородных ионов. В кислом растворе концентрация водородных ионов превышает 10^{-7} г-ион/л, в нейтральном растворе она равна 10^{-7} г-ион/л, а в щелочной среде концентрация водородных ионов меньше 10^{-7} г-ион/л.

Чтобы не писать числа с отрицательным показателем степени, условились выражать кислотность раствора как отрицательный логарифм концентрации водородных ионов и называть эту величину *водородным показателем*, обозначая его рН:

$$- \lg [H^+] = \text{pH}.$$

Аналогично отрицательный логарифм концентрации гидроксильных ионов обозначают через рОН. Однако последним пользуются значительно реже.

Применяя указанные обозначения, среду растворов можно выразить следующим образом:

кислая среда $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$, $\text{pH} < \text{pOH}$, $\text{pH} < 7$;
нейтральная среда $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$; $\text{pH} = \text{pOH} = 7$;
щелочная среда $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$; $\text{pH} > \text{pOH}$, $\text{pH} > 7$.

Значение рН различных растворов представлено на рис. 33. Из этого рисунка видно, что с увеличением кислотности рН падает, рОН растет, но их сумма всегда равна 14.

Кислотность среды легко определить с помощью *кисотно-основных индикаторов*. Это органические вещества, которые изменяют свой цвет под действием водородных ионов. Наиболее распростра-

ненным индикатором является *лакмус*. В кислой среде лакмус окрашивается в красный цвет, а в щелочной — в синий. Интервал значений рН, в котором происходит изменение цвета индикатора, называется *интервалом перехода индикатора*. Интервал перехода лакмуса заключен между 6,0 и 8,0 единицами рН. На рис. 34 пока-



Рис. 33. Связь между концентрацией водородных и гидроксильных ионов. рН и рОН.

заны границы рН-перехода цвета наиболее распространенных индикаторов. Из рисунка видно, что метилоранж изменяет свой цвет в кислой среде (рН 4,1—5), а фенолфталеин — в щелочной среде (рН 8,2—10). Индикаторы, которые изменяют свой цвет в кислой

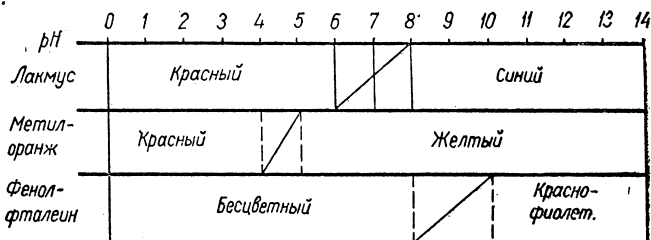


Рис. 34. Граница перехода цвета наиболее распространенных индикаторов.

среде, называют *сильными индикаторами*, а в щелочной среде — *слабыми индикаторами*. Те индикаторы, которые изменяют свой цвет вблизи рН=7, т. е. около нейтральной точки, называются *индикаторами промежуточной силы*. Лакмус и метилоранж имеют разные цвета в кислой и щелочной средах и обычно называются *двухцветными* индикаторами. Фенолфталеин окрашивается только в щелочной среде, а в кислой среде он бесцветен: такие индикаторы называются *одноцветными*.

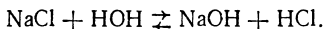
Можно смешать ряд специально подобранных индикаторов таким образом, чтобы изменение цвета позволило определить рН раствора в широких пределах. С помощью соответствующего подбора индикаторов можно определить рН раствора с точностью до единицы рН. Такие смеси называются *универсальными индикаторами*.

§ 57. Гидролиз

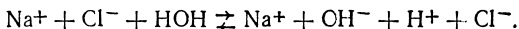
Гидролизом называется обменная реакция вещества с водой, в результате которой образуются малорастворимые или малодиссоциированные соединения (основания, кислоты, основные или кислые соли). Выше было показано, что вода является амфотерным электролитом, т. е. она может взаимодействовать и как кислота, и как основание. В первом случае связываются водородные ионы, во втором — гидроксильные ионы. В обоих случаях равновесие диссоциации $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ смещается, так как один из продуктов выводится из сферы реакции, а ионное произведение является величиной постоянной. Кроме того, из сферы реакции могут выводиться одновременно ионы водорода и ионы гидроксила. Такие реакции проходят более полно. Рассмотрим примеры гидролиза солей.

1. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (NaCl , NaNO_3 , K_2SO_4 и др.).

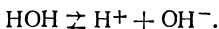
Допустим, что при взаимодействии хлорида натрия с водой происходит реакция гидролиза с образованием кислоты и основания:



Чтобы получить правильное представление о характере этого взаимодействия, напишем уравнение реакции в ионном виде, учитывая, что единственным слабодиссоциированным соединением в этой системе является вода:



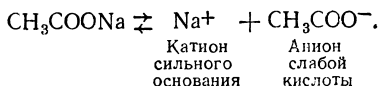
После сокращения одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения остается уравнение реакции диссоциации воды:



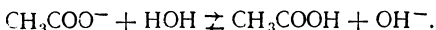
Таким образом, мы видим, что в растворе нет избыточных ионов водорода или гидроксила по сравнению с их содержанием в воде. Кроме того, никаких других слабодиссоциированных или трудно-растворимых соединений не образуется. Другими словами, вода никакого разлагающего действия на хлористый натрий не оказала. Отсюда делаем вывод, что *соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются*, так как катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не могут связывать ионы воды. Реакция раствора остается практически нейтральной. При составлении ионно-молекулярных уравнений реакций гидролиза необходимо:

- а) записать уравнение диссоциации соли;
- б) определить природу катиона и аниона (найти катион слабого основания или анион слабой кислоты);
- в) записать ионно-молекулярное уравнение реакции, учитывая, что вода — слабый электролит и что сумма зарядов должна быть одинаковой в обеих частях уравнения.

2. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (Na_2CO_3 , CH_3COONa , K_2S и др.). Например, ацетат натрия в растворе распадается на ионы:

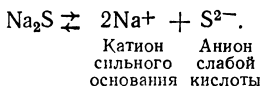


Катион натрия (Na^+) не может связывать ионы воды, так как NaOH — сильное основание. Анион слабой уксусной кислоты — ацетат-ион (CH_3COO^-) связывает ионы водорода с образованием малодиссоциированной уксусной кислоты:

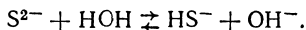


В результате этой реакции из равновесия выводятся водородные ионы и накапливаются гидроксильные ионы. Раствор становится щелочным.

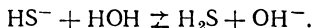
Рассмотрим взаимодействие с водой сульфида натрия Na_2S — соли, образованной слабой двухосновной кислотой H_2S и сильным основанием NaOH . В растворе сульфид натрия распадается на ионы:



Катионы натрия не принимают участия в реакции гидролиза, а с водой взаимодействуют только анионы слабой сероводородной кислоты. Гидролиз солей, образованных слабыми двух- и трехосновными кислотами, происходит ступенчато. При реакции гидролиза по первой ступени происходит образование слабодиссоциированных ионов HS^- :

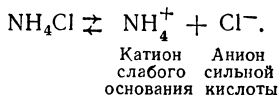


Частично гидролиз проходит по второй ступени:

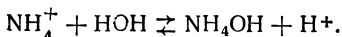


В этом случае также происходит накопление гидроксильных ионов. Таким образом, соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу. Реакция раствора становится щелочной.

3. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl и др.). Запишем реакцию гидролиза хлорида аммония. Хлорид аммония диссоциирует:

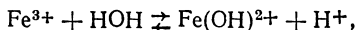


Хлорид-ион не принимает участия в реакции гидролиза, так как не может связывать ионы водорода: соляная кислота — сильный электролит. С водой взаимодействуют только ионы аммония:

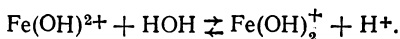


Из этого уравнения видно, что кислотный остаток сильной кислоты не принимает участия в реакциях гидролиза, так как не может связать ионы водорода. В результате реакций гидролиза солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, в растворе накапливаются водородные ионы, в результате чего раствор становится кислым.

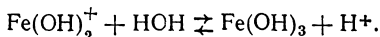
Гидролиз солей, образованных слабыми двух- и трехкислотными основаниями и сильными кислотами (CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т. д.), происходит ступенчато, что можно показать на примере реакции гидролиза хлорида железа (III). Так как ионы хлора в реакциях гидролиза участия не принимают, то ионное уравнение реакции гидролиза хлорида железа (III) по первой стадии имеет вид



а по второй—



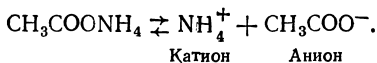
Реакция полного гидролиза солей хлорида железа (III) происходит только при кипячении раствора и уравнение реакции гидролиза по третьей стадии имеет вид



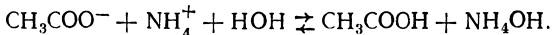
При прохождении всех этих реакций в растворе происходит накопление водородных ионов.

Из приведенных примеров видно, что соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаются гидролизу. Реакция раствора становится кислой.

4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и др.). Запишем уравнение реакции гидролиза ацетата аммония. Ацетат аммония диссоциирует:



В данном случае оба иона принимают участие в реакции гидролиза:



Из уравнения реакции видно, что в результате реакции гидролиза образуется слабая кислота и слабое основание. Реакция раствора остается практически нейтральной, если константы диссоциации основания и кислоты близки между собой. Если они отличаются на несколько порядков, то среда может быть слабокислой или слабощелочной.

§ 58. Основы электрохимических процессов

Электрохимия изучает окислительно-восстановительные процессы, которые могут служить источником электрической энергии, и окислительно-восстановительные процессы, которые протекают при участии электрической энергии. В электрохимии используют

концентрации его ионов*, от температуры. При температуре 25° С электродный потенциал металла можно вычислить по формуле:

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Me}^{n+}],$$

где E_{Me} — электродный потенциал металла в вольтах; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ — стандартный электродный потенциал металла; n — число электронов, отдаваемых металлом при превращении его в ион или принимаемых ионом металла при превращении его в нейтральный атом; $[\text{Me}^{n+}]$ — концентрация ионов металла в растворе, г-ион/л.

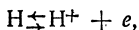
Если $[\text{Me}^{n+}] = 1$ г-ион/л, то

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$$

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ называют стандартным электродным потенциалом металла.

Стандартным электродным потенциалом металла называют потенциал, который возникает на границе между металлом и раствором его соли с концентрацией (точнее, активностью) ионов металла, равной 1 г-ион/л, измеренный при стандартных условиях (температура 25° С и давление 1 атм).

Абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя. Его можно определить относительно какого-нибудь стандартного электрода. С этой целью собирают гальванический элемент из испытуемого и стандартного электродов и измеряют его ЭДС. Чаще всего электродные потенциалы измеряют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. В этом случае измеренная ЭДС равна величине электродного потенциала металла. Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем пористой платины и погруженную в 1М раствор серной кислоты. Через раствор серной кислоты пропускают чистый водород под давлением 1 атм. Под действием платины происходит частичный распад молекул водорода на атомы и поверхность платины насыщается атомарным водородом. На границе между пластинкой платины и раствором серной кислоты устанавливается равновесие:



т. е. возможен как процесс окисления, так и процесс восстановления водорода. При этом платина не принимает участия в процессе окисления — восстановления.

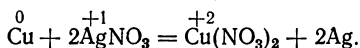
Возможность перехода ионов водорода в раствор и из раствора зависит от концентрации (точнее, активности) ионов водорода. Потенциал водородного электрода легко воспроизводится. Поэтому водородный электрод служит эталоном.

Потенциал водородного электрода принят равным нулю, если пластинка платины, покрытая платиновой чернью, насыщенная водородом при $p = 1$ атм, погружена в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода 1 г-ион/л ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$). Потенциалы

* Точнее, активности ионов металла. Для разбавленных растворов активность может быть заменена концентрацией.

металлов, более активных по сравнению с водородом, берутся со знаком минус, а менее активных — со знаком плюс. Процесс окисления металла идет тем легче, чем меньше энергия ионизации металла и чем больше энергия гидратации иона металла. Металлы, отдав электроны, окисляются. Следовательно, электродные или окислительно-восстановительные потенциалы металлов характеризуют не только восстановительные свойства металлов, но и окислительные свойства их ионов. Чем меньше величина стандартного электродного потенциала металла, тем активнее металл, тем сильнее его восстановительные свойства и тем более слабыми окислительными свойствами обладает его ион. Окислительно-восстановительные потенциалы щелочных (Li, Na, K и др.) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов имеют наименьшие значения. Следовательно, щелочные и щелочноземельные металлы являются наиболее сильными восстановителями, а их ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} не проявляют окислительных свойств в растворах. Восстановить щелочные и щелочноземельные металлы из расплавов можно лишь наиболее сильным восстановителем — электрическим током.

Окислительно-восстановительные потенциалы золота, серебра и других малоактивных металлов имеют положительно е значение ($E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,42 \text{ В}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}$). Следовательно, золото, серебро и другие малоактивные металлы являются слабыми восстановителями, а их ионы Au^{3+} , Ag^+ и другие проявляют окислительные свойства. Так, ионы серебра окисляют железо, свинец, медь и другие металлы, расположенные в ряду напряжений левее серебра:



Если металл проявляет несколько степеней окисления, то окислительно-восстановительный потенциал металла относят к определенному окисленному состоянию его иона. Например:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \text{ а } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ В}.$$

Окислительно-восстановительный потенциал металла также зависит от концентрации ионов металла в растворе. Чем меньше концентрация ионов металла в растворе, тем больше ионов металла перейдет в раствор, тем легче идет процесс окисления металла. Так, стандартный электродный потенциал цинка $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$. Вычислим потенциал цинкового электрода, погруженного в 0,01М раствор соли цинка:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-2} = \\ &= -0,76 - \frac{0,058}{2} \cdot 2 = -0,76 - 0,058 = -0,818 = -0,82 \text{ В}. \end{aligned}$$

Из приведенного расчета видно, что при уменьшении концентрации ионов металла в растворе потенциал металла уменьшается, становится более электроотрицательным. Так, при уменьшении концентрации ионов цинка в 100 раз потенциал цинка понизился почти на 0,06В.

Потенциал водородного электрода в нейтральной среде становится значительно более электроотрицательным, чем потенциал олова, свинца и других металлов, что видно из следующего расчета. Для воды концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна 10^{-7} г-ион/л. Тогда

$$E_{H_2} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = 0 - 0,058 \cdot 7 \approx -0,41 \text{ В.}$$

Ряд напряжений металлов. Если металлы расположить в ряд в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов (табл. 6), то получим электрохимический ряд напряжений металлов:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Bi,
Cu, Hg, Ag, Au.

Из электрохимического ряда следует:

1) чем левее в ряду напряжений стоит металл, тем он активнее, тем легче он отдает электроны — окисляется, тем труднее его ионы принимают электроны — восстанавливаются;

2) каждый металл вытесняет все последующие за ним металлы из растворов их солей. Это справедливо для металлов, расположенных в ряду напряжения после магния, так как активные металлы взаимодействуют в первую очередь с водой с вытеснением водорода;

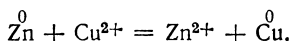
3) металлы, которые расположены в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из кислот-неокислителей, например HCl, разбавленной H₂SO₄, CH₃COOH и др.;

4) металлы, которые стоят в ряду напряжений после водорода, не растворяются в кислотах-неокислителях, так как не могут вытеснить водород.

Из воды вытесняют водород только очень активные металлы (щелочные и щелочноземельные), которые имеют значительно более электроотрицательный потенциал, чем водород в нейтральной среде. Магний вытесняет водород только из горячей воды.

Приведенный ряд напряжений справедлив для водных растворов. Для других растворителей и расплавов электрохимический ряд будет другим.

Гальванические элементы. Устройства, которые превращают химическую энергию окислительно-восстановительных реакций в электрический ток, называют гальваническими элементами. Для прохождения окислительно-восстановительной реакции необходим контакт между частицами окислителя и восстановителя. Так, если погрузить цинковую пластинку в раствор соли меди, то поверхность цинковой пластинки покроется слоем меди:



Атомы цинка, отдав по два электрона, будут окисляться — переходить в раствор, а ионы меди, присоединив электроны, будут восстанавливаться на цинковой пластинке.

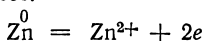
Переход электронов от атомов цинка к ионам меди происходит хаотично, беспорядочно в местах соприкосновения частичек, при этом путь прохождения электронов очень мал. Чтобы получить направленный поток электронов, необходимо провести процесс окисления и процесс восстановления в отдельных сосудах и создать условия,

Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы металлов для водных растворов при 25° С

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	E^0 , В
Li^+	Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,02
K^+	K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,90
Ca^{2+}	Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,34
Be^{2+}	Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,85
Al^{3+}	Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,19
Zn^{2+}	Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,71
Fe^{2+}	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44
$2\text{H}^+[\text{C}_{\text{H}^+}=10^{-7}]$	H_2	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	-0,41
Cd^{2+}	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,39
Co^{2+}	Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,25
Sn^{2+}	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,13
Pb^{2+}	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}	Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,04
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
Cu^{2+}	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,34
Ag^+	Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,80
Hg^{2+}	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,84
Au^{3+}	Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,42

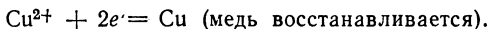
при которых бы электроны переходили от восстановителя к окислителю не беспорядочно, а по одному общему, более длинному пути. Так, процесс окисления цинка ионами меди можно провести и в отсутствие непосредственного контакта между цинком и ионами меди. Для этого цинковую пластинку (электрод) погружают в сосуд с раствором соли цинка, а медную — в сосуд с раствором соли меди и соединяют обе пластинки проводником. Тогда, вследствие разницы в значении электродных потенциалов, электроны пойдут по проводнику от цинкового электрода к медному до установления равновесия. Чтобы поток электронов был непрерывным, следует замкнуть цепь, т. е. соединить реакционные сосуды электролитическим ключом (стеклянной трубкой, заполненной электролитом). В этом случае в цепи появится электрический ток — стрелка включенного в цепь гальванометра будет отклоняться.

Переход электронов от цинка к меди нарушит равновесие между металлами и растворами их солей — цинковый электрод будет растворяться, уменьшаться в массе:



(цинк окисляется).

Электроны, перешедшие с цинкового электрода на медный, будут притягивать положительно заряженные ионы меди. Медь будет выделяться из раствора, и медный электрод будет увеличиваться в массе:



Просуммировав эти полуреакции, получим ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая служит источником электрического тока в медно-цинковом гальваническом элементе:

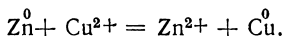


Схема медно-цинкового гальванического элемента представлена на рис. 35.

Электрод, у поверхности которого идет окисление, называют анодом; электрод, у поверхности которого идет процесс восстановления — катодом.

Так как в медно-цинковом гальваническом элементе окисляется цинк, цинковый электрод для внутренней цепи является анодом. У поверхности медного электрода идет восстановление меди, следовательно, медный электрод для внутренней цепи является катодом.

По отношению к внешней цепи цинковый электрод заряжен отрицательно (от цинкового электрода идут электроны к медному). Поэтому по отношению к внешней цепи цинковый электрод явля-

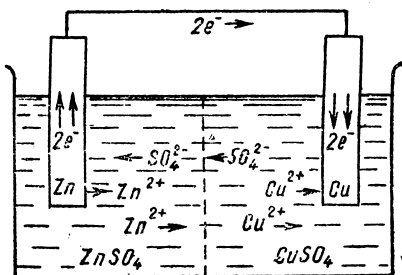
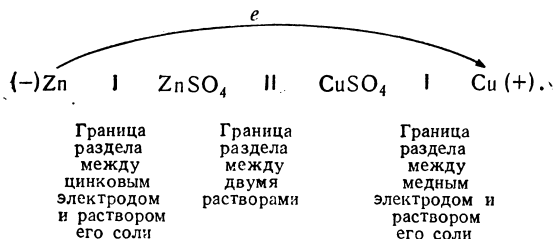


Рис. 35. Схема медно-цинкового гальванического элемента.

ется катодом. Его обозначаем знаком минус. Медный электрод по отношению к внешней цепи будет анодом — к нему движутся электроны. Его обозначаем знаком плюс.

В качестве электродов можно использовать только те металлы, которые не растворяются в воде.

Условная схема записи гальванического элемента. Любой гальванический элемент можно представить условной схемой. Принято записывать более электроотрицательный электрод слева, затем раствор, в который он погружен. Далее записывают раствор, контактирующий со вторым, более электроположительным электродом, и второй электрод. Границу раздела между электродом и раствором обозначают одной вертикальной чертой, между различными растворами — двумя вертикальными чертами. Так, медно-цинковый гальванический элемент можно представить условной схемой



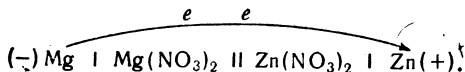
ЭДС гальванического элемента всегда имеет положительное значение и равна разности потенциалов двух его электродов, причем из большего потенциала всегда вычитают меньший:

$$ЭДС = E_{\text{более электроположительного}} - E_{\text{более отрицательного}}$$

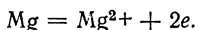
Так, ЭДС медно-цинкового гальванического элемента при стандартных условиях равна:

$$ЭДС = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1В.$$

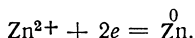
Запишем схему гальванического элемента, который состоит из магниевых и цинковых электродов, погруженных в 1М растворы их нитратов. Определим ЭДС гальванического элемента и запишем процессы, происходящие у электродов. Более электроположительным является цинковый электрод, записываем его справа. Электроны движутся от более активного металла — магния к менее активному — цинку. Поэтому магниевый электрод для внешней цепи является катодом (обозначаем его знаком минус), а цинковый — анодом:



Магний, как более активный металл по сравнению с цинком, отдает электроны, окисляется:

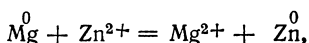


Ионы магния переходят в раствор. Для внутренней цепи магниевый электрод является анодом. Электроны от магниевого электрода переходят на цинковый. У цинкового электрода идет процесс восстановления цинка:

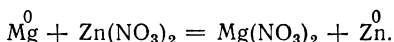


Цинковый электрод для внутренней цепи является катодом.

Ионно-молекулярное уравнение реакции, которая служит источником электрической энергии в цинково-магниевом гальваническом элементе, имеет вид:



а молекулярное уравнение имеет вид:



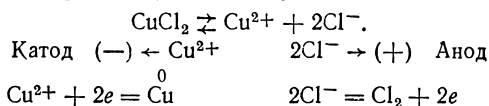
ЭДС цинково-магниевое гальванического элемента равна разности между электродными потенциалами цинка (более электроположительного элемента) и магния:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,76 - (-2,34) = +1,61\text{В}.$$

Из приведенных расчетов видно, что чем дальше в ряду напряжений расположены металлы, которые образуют гальванический элемент, тем больше ЭДС гальванического элемента, тем больше скорость химической реакции.

§ 59. Электролиз

Если через раствор электролита пропустить постоянный электрический ток, то положительно заряженные частицы (катионы) будут двигаться к катоду, а отрицательно заряженные частицы (анионы) — к аноду (рис. 36). Катионы, соприкасаясь с катодом, принимают у него электроны, т. е. восстанавливаются. Например, при электролизе раствора хлорида меди положительно заряженные ионы меди (катионы) направляются к катоду, а отрицательно заряженные ионы хлора движутся к аноду:



Ионы меди, приняв два электрона, восстанавливаются на катоде до свободной меди, а ионы хлора, отдав два электрона, окисляются до свободного хлора. Следовательно, на катоде всегда происходит процесс восстановления катиона, а на аноде — процесс окисления аниона.

Электролизом называют совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих у катода и анода при про-

хождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов. Электролиты являются проводниками второго рода. При электролизе катод является восстановителем, так как он отдает электроны катионам, а анод — окислителем, так как он принимает электроны от анионов. Эти процессы проходят под действием электрического тока, поэтому они называются процессами или реакциями *электровосстановления* и *электроокисления*.

Электролизом водных растворов получают цинк, кадмий, кобальт, марганец и другие металлы, а также фтор, хлор, гидроксид калия и многие другие вещества. Вещества, полученные электролизом, как правило, имеют высокую чистоту.

Количество образующегося или расходуемого вещества зависит от количества прошедшего электричества (Q).

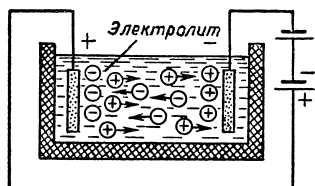


Рис. 36. Схема электролиза.

Первый закон Фарадея. Массы веществ, выделившихся на катоде и аноде (или образовавшиеся в катодном и анодном пространстве), пропорциональны количеству прошедшего через раствор или расплав электричества:

$$m = kQ,$$

где k — коэффициент пропорциональности, или электрохимический эквивалент. Если количество прошедшего электричества равно одному кулону ($Q = 1$ Кл), то $m = k$. Следовательно, электрохимический эквивалент (k) численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении одного кулона электричества.

Второй закон Фарадея. Равные количества электричества выделяют при электролизе эквивалентные количества различных веществ. Следовательно, для выделения одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества. Это число называют числом Фарадея.

Число Фарадея (F) равно произведению числа Авогадро на заряд электрона:

$$F = N \cdot \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96\,485 \text{ Кл}.$$

Число Авогадро Заряд электрона

Для выделения одного грамм-эквивалента вещества необходимо пропустить через раствор 96485 Кл электричества. Значит, электрохимический эквивалент равен грамм-эквиваленту вещества, деленному на число Фарадея:

$$k = \frac{\vartheta}{F}.$$

Например, электрохимический эквивалент для серебра равен:

$$k_{\text{Ag}} = \frac{107,868}{96\,485} = 0,0011281 \text{ г/Кл},$$

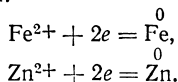
для цинка

$$k_{\text{Zn}} = \frac{65,38}{2 \cdot 96\,485} = 0,0003281 \text{ г/Кл}.$$

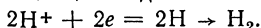
Законы Фарадея имеют очень большое значение для проведения различных расчетов, связанных с электролизом.

Электролиз водных растворов. На процесс электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают различные факторы: природа растворителя, материал электродов, плотность тока на электродах и др. При прочих равных условиях ионы металлов восстанавливаются на катоде тем легче, чем менее активен металл, чем дальше он расположен в ряду напряжений.

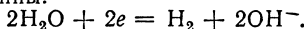
Из водных растворов солей ионы водорода должны были бы восстанавливаться легче, чем ионы металлов, расположенных в ряду напряжения до водорода. Однако вследствие незначительной концентрации ионов водорода в воде ($[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л) и других факторов (например, материала катода) потенциал выделения водорода становится более электроотрицательным, чем марганца, цинка, железа и последующих металлов. Поэтому при электролизе водных растворов солей металлов, расположенных в ряду напряжений после алюминия (например, $MnSO_4$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$ и др.) на катоде восстанавливается металл:



Только при электролизе водных растворов солей щелочных металлов ($NaCl$, K_2SO_4 и др.), солей щелочноземельных металлов ($CaCl_2$, $BaCl_2$), а также солей магния и алюминия на катоде идет процесс восстановления водорода за счет свободных ионов H^+ , образовавшихся при диссоциации воды:

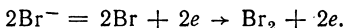


Вследствие очень малой концентрации ионов H^+ ($[H^+] = 10^{-7}$) процесс восстановления водорода происходит за счет недиссоциированных молекул воды, которые притягиваются положительно заряженным концом диполя к отрицательно заряженному катоду. Водород восстанавливается, а в катодном пространстве накапливаются гидроксильные группы:

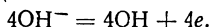


На аноде происходят процессы окисления. При электролизе веществ используют инертные аноды (графитовые, платиновые), которые не изменяются в процессе электролиза, и растворимые аноды (из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов), которые растворяются, т. е. окисляются в процессе электролиза легче, чем анионы.

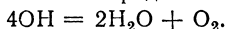
При электролизе водных растворов солей бескислородных кислот (HI , HBr , HCl , H_2S и др.) у инертного анода происходит окисление аниона:



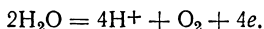
При электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и др.) у инертного анода окисляются гидроксильные ионы воды:



Нейтральные гидроксильные группы очень неустойчивы и сразу же разлагаются с выделением кислорода и воды:



В воде содержится незначительное количество ионов OH^- ($[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ г-ион/л). Поэтому процесс окисления кислорода происходит вследствие притяжения полярных молекул воды отрицательным концом диполя к положительно заряженному аноду. Кислород отдает электроны — окисляется, выделяется у анода:

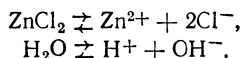


В анодном пространстве накапливаются ионы водорода.

Таким образом, при электролизе солей кислородсодержащих кислот Na_2SO_4 , CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4 и других у инертного анода окисляется кислород.

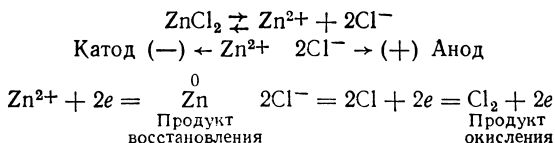
Рассмотрим схемы электролиза водных растворов некоторых солей:

1. *Электролиз водного раствора хлорида цинка с нерастворимым анодом.* В растворе хлорида цинка содержатся ионы цинка Zn^{2+} , ионы хлора Cl^- и очень мало ионов водорода H^+ и гидроксидов OH^- , образовавшихся при диссоциации воды:



Под действием электрического тока ионы цинка движутся к катоду, а ионы хлора — к аноду. Ионы цинка, принимая от катода по два электрона, восстанавливаются до свободного металла. Металлический цинк выделяется на катоде.

Ионы хлора разряжаются легче, чем гидроксильные группы, поэтому, притягиваясь к аноду и отдавая свои электроны, они окисляются до свободного хлора. Схематически процесс электролиза ZnCl_2 можно представить так:

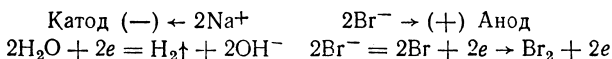


Из схемы видно, что продуктами электролиза водного раствора хлорида цинка с инертным анодом являются цинк и свободный хлор.

2. *Электролиз бромидов натрия.* В растворе бромидов натрия содержатся ионы натрия и брома:

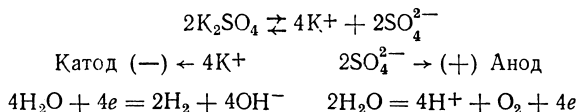


Ионы натрия движутся к катоду, а ионы брома — к аноду. Натрий — очень активный металл, потенциал выделения у него значительно больше, чем у водорода. Натрий нельзя выделить из водного раствора в виде металла. Поэтому у катода идет процесс восстановления водорода, а у анода окисляется бром:



В катодном пространстве накапливаются ионы натрия и гидроксильные ионы, т. е. образуется раствор NaOH .

3. *Электролиз сульфата калия.* В растворе сульфата калия содержатся ионы калия, которые разряжаются труднее, чем ионы водорода, и сложные кислородсодержащие анионы сульфата, которые разряжаются труднее, чем гидроксильные ионы. Поэтому при пропускании тока у катода происходит восстановление водорода, а у анода — окисление кислорода молекул воды:

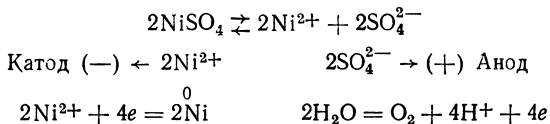


Из приведенной схемы видно, что процесс электролиза раствора сульфата калия сводится к электролизу воды. При этом в катодном пространстве образуется раствор KOH, а в анодном — раствор H_2SO_4 .

Электролиз широко используется для очистки металлов от примесей. Этот процесс называют электролитическим рафинированием. При электролитическом рафинировании металлов используют растворимые аноды (растворяющиеся при электролизе). Анодом служит металл, содержащий примеси, например никель, содержащий примеси цинка, меди, серебра, а электролитом — растворимая соль этого же металла.

Напряжение на электродах подбирают таким образом, чтобы металл окислялся, переходил в раствор, а примеси менее активных металлов не растворялись, а оседали у анода в виде шлама.

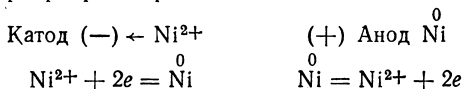
4. *Электролиз сульфата никеля с применением инертного анода.* В растворе сульфата никеля имеются ионы Ni^{2+} и SO_4^{2-} :



На катоде ионы никеля принимают электроны — восстанавливаются. На инертном аноде идет процесс окисления кислорода воды. Число электронов, отданных аноду и принятых от катода, должно быть одинаковым, поэтому коэффициенты необходимо было удвоить.

При электролизе водного раствора сульфата никеля на инертном аноде в анодном пространстве накапливается серная кислота.

При использовании растворимого никелевого анода происходит растворение анода — окисление никеля, так как потенциал окисления никеля (металла) меньше, чем потенциал окисления кислорода или любого другого неметалла (хлора, брома, иода). Сколько никеля восстановится на катоде, столько же и окислится — перейдет в раствор при растворении анода:

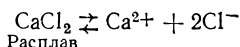


Концентрация соли никеля в растворе при использовании растворимого анода остается практически постоянной.

Электролитическое рафинирование применяют для очистки меди, никеля, свинца, серебра и других металлов от примесей. Нередко шлам, содержащий примеси драгоценных металлов, окупает все затраты производства.

Электролиз расплавов. Активные металлы, например литий, натрий, кальций, получают электролизом расплавов их солей. Чаще всего для электролиза используют расплавы хлоридов металлов (или смеси расплавов хлоридов), которые имеют более низкие температуры плавления по сравнению с другими солями. Большинство солей в расплавленном состоянии состоит из ионов, которые способны передвигаться подобно ионам в растворах. При электролизе расплавов солей активных металлов на катоде восстанавливается металл.

Схему электролиза расплава хлорида кальция можно представить следующим образом:

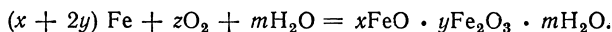


Электролиз растворов и расплавов имеет большое значение в технике. Электролиз широко используется в гальваностегии и в гальванопластике. Электролиз применяют во многих технологических процессах: при получении хлора и щелочей, некоторых солей и в других случаях.

§ 60. Коррозия

Коррозией называют самопроизвольный процесс разрушения металлов или сплавов на их основе под действием окружающей среды. Наиболее распространены химическая и электрохимическая коррозия. При *химической коррозии* разрушение поверхности металла происходит под действием кислорода, сероводорода или других газов в отсутствие влаги. Поэтому химическую коррозию иногда называют еще газовой. Газовой коррозии подвергаются металлы при термической обработке, арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания и другая аппаратура, работающая в условиях высоких температур. При этом на поверхности металлов образуются пленки оксидов, сульфиды или другие соединения.

Очень большой ущерб мировому хозяйству приносит *атмосферная коррозия* во влажном воздухе при обычной температуре. Во влажном воздухе поверхность металла покрыта тонкой пленкой воды, в которой растворяется кислород и другие газы, имеющиеся в атмосфере. Под действием кислорода воздуха на поверхности металлов образуются пленки оксидов. Если образуется плотная пленка оксида, то дальнейшее окисление металла не происходит. Так, например, оксидные пленки алюминия, хрома, никеля, цинка и других металлов защищают металлы от коррозии. У некоторых металлов, особенно у железа и его сплавов (чугун, сталь), образующиеся рыхлые слои оксидов не защищают металл от дальнейшего окисления. Так, при ржавлении железа на его поверхности образуется несколько рыхлых слоев окисных соединений переменного состава:



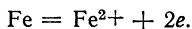
Чистое железо (например, метеоритное) на воздухе не ржавеет даже в присутствии влаги.

В промышленности используют главным образом металлы, которые содержат различные примеси. Тонкая пленка воды на поверхности металла, растворив CO_2 и другие газы, становится электролитом. При наличии электролита металл и его примеси образуют множество гальванических пар — микрогальванических элементов. Электроны от более активного металла переходят к менее активному (более активный металл окисляется). У поверхности менее активного металла восстанавливается водород. Электрохимические процессы, которые при этом происходят, способствуют разрушению металла. Поэтому такую коррозию называют *электрохимической*. Интенсивность коррозии зависит от влажности воздуха и имеющихся примесей. Скорость разрушения металла тем больше, чем больше различаются электродные потенциалы соприкасающихся металлов и чем больше влажность воздуха. При относительной влажности воздуха до 65% интенсивность коррозии металла невелика. Эту влажность называют критической. При более высокой влажности интенсивность коррозии железа и его сплавов возрастает.

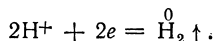
Рассмотрим процессы, происходящие при коррозии железа, содержащего примеси меди, если железная пластинка соприкасается с раствором электролита, в котором растворен хлороводород. Микрогальванические элементы, которые образуются в местах соприкосновения железа с включениями меди в растворе HCl , можно представить схемой



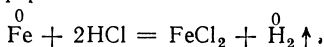
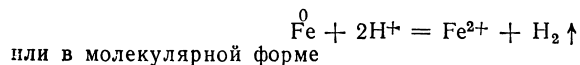
Железо как более активный металл посылает свои ионы в раствор, окисляется и для внутренней цепи служит анодом:



Электроны от железа перетекают на включения меди. Поэтому для внешней цепи железо является катодом. К поверхности медных включений, где имеется избыток электронов, притягиваются ионы водорода:



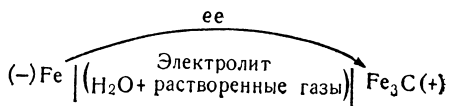
Ионы водорода, принимая электроны, восстанавливаются, и водород выделяется на поверхности вкраплений меди. Скорость разрушения железа в присутствии электролита значительно возрастает. Ионно-молекулярное уравнение этого процесса имеет вид



Образующийся дихлорид железа растворяется в воде, что в еще большей мере способствует дальнейшей коррозии металла.

Основной примесью железа в стали является карбид железа Fe_3C . Карбид железа обладает меньшей активностью, чем железо.

Поэтому образующиеся многочисленные микрогальванические элементы можно представить схемой



При этом, как и в предыдущем случае, железо для внутренней цепи выполняет роль анода и разрушается, а вкрапления цементита (Fe_3C) являются катодом: на них выделяется водород.

Защита от коррозии. Коррозия наносит большой ущерб хозяйству. Ежегодная потеря металла от коррозии достигает 20%. Огромные средства расходуются на ремонт оборудования и замену деталей, которые подвергаются коррозии.

Борьба с коррозией предусматривает или защиту поверхности металла от контакта с атмосферой, или получение на поверхности металла прочной пленки антикоррозионного покрытия.

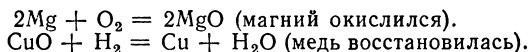
В первом случае поверхность металла покрывают лаком, краской, эмалью или смазкой, которая препятствует соприкосновению металла с агрессивной средой. В последнем случае для защиты металла от коррозии применяют хромирование, алитирование или пленки из нитридов, карбидов, силицидов и других соединений. Широко используют анодное металлическое покрытие (более активным металлом), например цинкование железа, а также катодное покрытие (менее активным металлом), например лужение и никелирование железа.

С каждым годом увеличивается выпуск нержавеющей сталей, содержащих специальные добавки, которые придают сталям антикоррозионные свойства. Нередко в раствор, агрессивно действующий на металлическое покрытие, вводят вещества, которые в десятки и даже сотни раз замедляют действие агрессивной среды. Такие вещества называют *ингибиторами*.

В средах, которые хорошо проводят электрический ток, для защиты металлов от коррозии используют *протекторы*. Протектор изготавливается из более активного металла. При защите стальных изделий (например, корпусов морских судов) обычно используют цинк. Пока протектор не разрушится, защищаемая деталь не будет подвергаться коррозии.

§ 61. Реакции окисления — восстановления

Термин окисление — восстановление возник в химии в те времена, когда считали, что процесс окисления является процессом присоединения, а процесс восстановления — процессом отдачи кислорода:



Позже было установлено, что реакции окисления — восстановления сопровождаются переходом электронов от одного элемента к другому.

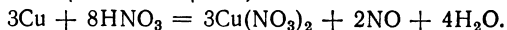
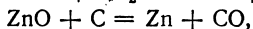
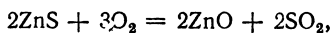
Так, при горении магния в кислороде происходит переход электронов от атомов магния к атомам кислорода — магний окисляется. В оксиде магния преобладает ионный тип химической связи. В кристаллической решетке MgO существуют ионы Mg^{2+} и O^{2-} . Следовательно, окисление — это процесс отдачи электронов. Электроны забирает кислород-окислитель.

При нагревании оксида меди в токе водорода ионы меди принимают электроны от водорода — медь восстанавливается. Значит, восстановление — процесс присоединения электронов. Восстановитель в процессе реакции отдает электроны, окисляется. Процессы окисления и восстановления происходят одновременно; если одно вещество окисляется, то другое обязательно восстанавливается, так как электроны, которые отдает один элемент, принимает другой элемент. Эта взаимная неразрывная связь между процессом окисления и восстановления и определяет название реакций — реакции окисления — восстановления. В процессе окисления — восстановления могут образоваться соединения с любым типом химической связи.

Основоположниками электронно-ионной теории реакций окисления — восстановления являются Л. В. Писаржевский, Я. И. Михайленко, Н. А. Шилов и А. М. Беркенгейм.

Процессы окисления — восстановления имеют большое значение. Горение, гниение, тление, дыхание, обмен веществ, усвоение углекислого газа растениями и другие биологические процессы представляют собой реакции окисления — восстановления. Реакции окисления — восстановления лежат в основе многих технологических процессов: получения металлов и неметаллов из их соединений, получения аммиака, азотной и серной кислот, производство ряда строительных материалов, медикаментов и других продуктов. Они лежат в основе многих химико-аналитических методов определения различных веществ.

Реакции окисления — восстановления с участием неорганических веществ в большинстве случаев сопровождаются изменением валентного состояния элементов. Например:

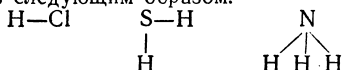


Стехиометрическая валентность определяется числом, показывающим, сколько атомов одновалентного элемента может присоединить (или замещать в соединениях) атом данного элемента. За единицу валентности принята валентность водорода. Например, в HCl хлор одновалентен, в H_2S сера двухвалентна, в NH_3 азот трехвалентен.

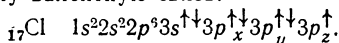
Так как в процессе каждой химической реакции возникают новые химические связи, понятие «валентность элемента» можно определить как способность его атома к образованию химических связей.

Согласно методу валентных связей, химическая связь может образоваться при наличии у взаимодействующих элементов неспаренных электронов. Тогда валентность элемента в соединении будет определяться числом общих электронных пар, которые образовались при спаривании электронов, принадлежащих разным атомам.

Так, в молекуле HCl между водородом и хлором образовалась одна общая пара электронов $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$. В молекуле H_2S атом серы образовал две общие пары электронов с двумя атомами водорода $\text{:}\ddot{\text{S}}:\text{H}$,
 $\ddot{\text{H}}$
 в молекуле NH_3 атом азота образовал три общие пары электронов с тремя атомами водорода $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$. Если общую пару электронов обозначить черточкой, то графические формулы HCl, H_2S и NH_3 можно представить следующим образом:

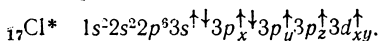


Многие элементы, например хлор, хром, марганец, сера, имеют переменную валентность, которая проявляется при переходе атома в возбужденное состояние. Высшая валентность элемента в большинстве случаев определяется числом валентных электронов и равна номеру группы*. Например, хлор имеет семь валентных электронов и находится в седьмой группе периодической системы Д. И. Менделеева: $17\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Электроны $3s^2$ и $3p^5$ называются валентными электронами. Высшая валентность хлора по кислороду равна семи. В стационарном состоянии атом хлора имеет один неспаренный электрон (шесть из семи электронов спарены) и может образовывать только одну валентную связь:



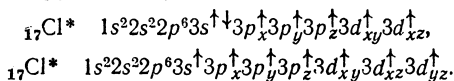
Так, в $\text{H}-\text{Cl}$ и $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ хлор одновалентен.

При переходе атома хлора в возбужденное состояние спаренные валентные электроны $3s$ - и $3p$ -орбиталей распариваются и переходят на свободные $3d$ -орбитали:



В данном возбужденном состоянии атом хлора имеет три неспаренных электрона и может образовать три химические связи. Так, в HClO_2 хлор трехвалентен ($\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$).

В зависимости от количества поглощенной энергии атом хлора может иметь и другие возбужденные состояния:

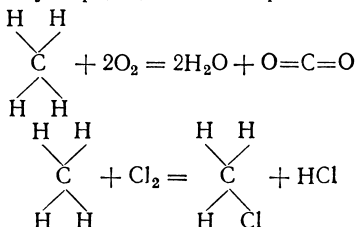


В этих состояниях хлор имеет пять и семь неспаренных электронов и может образовывать соответственно пять и семь химических связей. Так, в HClO_3 и HClO_4 хлор соответственно пяти- и семивалентен по кислороду ($\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$, $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$).

Эти примеры указывают, что валентность элемента определяется числом химических связей (числом общих электронных пар), но не указывают на смещение образовавшихся электронных пар.

* Исключения наблюдаются для d -элементов I и VIII групп, для лантаноидов и актиноидов.

Между тем реакции окисления — восстановления с участием органических веществ происходят без изменения валентности углерода. Запишем уравнения процессов горения и хлорирования метана в таком виде, чтобы было видно число химических связей, образованных атомом углерода до и после реакции:



Из представленной схемы видно, что в процессе обеих окислительно-восстановительных реакций число химических связей, образованных атомом углерода, не изменилось. В процессе окисления — восстановления изменилось только расположение обобществленных пар электронов в молекулах CO_2 и CH_3Cl по сравнению с молекулой CH_4 .

Разное распределение электронной плотности имеет место и в многочисленных соединениях неорганических веществ, например в HCl и HOCl , NH_3 и HNO_2 , KH и HCl , в которых соответственно атомы хлора, азота и водорода имеют одинаковую валентность.

Так, в HCl и H—O—Cl хлор одновалентен, он образовал по одной химической связи. Однако в HCl атом хлора оттянул образовавшуюся пару электронов от атома водорода. В H—O—Cl общую пару электронов, образовавшуюся между атомом хлора и кислородом, оттянул от атома хлора более электроотрицательный атом кислорода.

Поэтому для характеристики реакций окисления — восстановления используют условное понятие «степень окисления» (окислительное число), учитывающее перераспределение электронной плотности, которое имеет место в процессе окислительно-восстановительной реакции.

В настоящее время реакциями окисления — восстановления называют реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления элементов.

Степенью окисления элемента называют условный заряд, который возник бы на атоме, если бы обобществленные пары электронов полностью перешли к более электроотрицательному элементу.

Степень окисления — условное понятие, которое не отражает действительного распределения зарядов между атомами. Квантово-механические расчеты показывают, что даже в кристаллах бинарных соединений с ионным типом химической связи частично осуществляется ковалентная связь. Так, например, в хлориде натрия связь только на 80% ионная и фактические заряды на атомах рас-

пределены таким образом: $\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$.

В соединениях с ковалентной полярной связью, например в хлороводороде, действительные заряды на атомах водорода и хлора значительно меньше и соответственно равны $\text{H}^{+0,17}\text{Cl}^{-0,17}$.

С увеличением валентности элемента уменьшается процент ионной связи — связь становится преимущественно ковалентной.

Способность элементов притягивать обобществленные электронные пары при образовании химической связи характеризует электроотрицательность элементов (величина, учитывающая энергию ионизации и средство атомов к электрону).

Относительная электроотрицательность некоторых элементов (по отношению к электроотрицательности фтора, которая по Л. Полингу принята равной 4)

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,2	1,6	1,9	2,2	2,6	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,8	2,0	2,1	2,5	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,5	1,7	1,8	2,1	2,6

Из приведенных данных видно, что металлы, которые начинают период, имеют наименьшее значение электроотрицательности, т. е. электроотрицательность тем меньше, чем более типичным металлом является элемент.

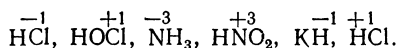
Типичные неметаллы, которые заканчивают период, имеют максимальное значение электроотрицательности. Таким образом, чем более типичным неметаллом является элемент, тем сильнее он притягивает общую электронную пару, а это означает, что тем больше его электроотрицательность.

Для элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность несколько уменьшается с ростом заряда ядра.

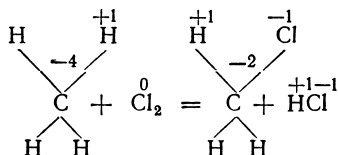
Пользуясь величинами электроотрицательности элементов, можно определить смещение электронной плотности в химической связи и приписать степень окисления элементам в соединениях с любым типом химической связи.

Положительную степень окисления приписывают элементам с меньшим значением электроотрицательности, отрицательную степень окисления — элементам с большим значением электроотрицательности.

Так, с учетом электроотрицательности элементов хлору, азоту и водороду в рассмотренных ранее соединениях следует приписать следующие степени окисления:



Условность понятия «степень окисления» наглядно видна на примере рассмотренной реакции взаимодействия метана с хлором:



При замене одного атома водорода на атом хлора в молекуле метана степень окисления углерода повышается на две единицы.

Степень окисления элементов очень часто можно определить, исходя из расположения элементов-партнеров, образовавших химическую связь, в периодической системе Д. И. Менделеева.

Степень окисления элементов в простых веществах равна нулю:

$\overset{0}{\text{H}_2}$, $\overset{0}{\text{N}_2}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2}$. Общие пары электронов, образовавшиеся между атомами одного и того же элемента (водорода, азота, хлора), находятся на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов.

Степень окисления металлов всегда имеет положительное значение. В соединениях с ионным типом химической связи степень окисления металлов равна электрическому заряду их ионов. Например, в KCl , CuSO_4 , FeCl_3 степени окисления калия, меди и железа равны соответственно $+1$, $+2$ и $+3$.

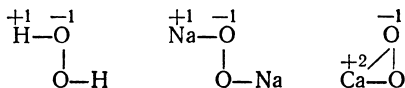
Степень окисления водорода в соединениях с неметаллами в большинстве случаев равна $+1$: $\overset{+1-1}{\text{HI}}$, $\overset{+1-2}{\text{H}_2\text{O}}$, $\overset{-4+1}{\text{CH}_4}$. В гидридах металлов

степень окисления водорода равна -1 : $\overset{+1-1}{\text{NaH}}$, $\overset{+2-1}{\text{CaH}_2}$.

Степень окисления кислорода во всех соединениях (за исключением пероксидов, надпероксидов и соединений кислорода со фтором)

равна -2 : $\overset{+2-2}{\text{CaO}}$, $\overset{+1+1-2}{\text{NaHCO}_3}$, $\overset{+2-2}{\text{Cu(OH)NO}_3}$.

В пероксиде водорода и в пероксидах металлов степень окисления кислорода равна -1 . Например: $\overset{+1-1}{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\overset{+1-1}{\text{Na}_2\text{O}_2}$, $\overset{+2-1}{\text{CaO}_2}$. При образовании химической связи между двумя атомами кислорода нет смещения обобществленных электронов:



В надпероксидах степень окисления кислорода имеет дробное значение. Так, в KO_2 степень окисления кислорода равна $-1/2$:

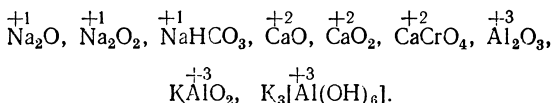


В соединениях со фтором кислород имеет положительную степень окисления. Например, в OF_2 кислород имеет степень окисления $+2$. Две общие пары электронов смещены от атома кислорода к более электроотрицательным атомам фтора:

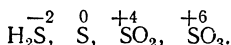


Некоторые элементы, например литий, натрий, калий, проявляют в соединениях постоянную степень окисления, равную $+1$; бериллий, магний, кальций, стронций, барий, кадмий, цинк прояв-

ляют постоянную степень окисления, равную +2, алюминий проявляет степень окисления, равную +3. Например:

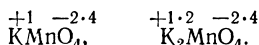


Многие элементы, например сера, хлор, хром, марганец, имеют переменную степень окисления. Так, сера в соединениях может проявлять степени окисления —2, 0, +4 и +6:

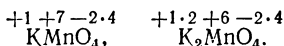


Степень окисления таких элементов определяют с учетом степени окисления элементов, которые имеют постоянную степень окисления. Например, определим степень окисления марганца в KMnO_4 и K_2MnO_4 .

Известно, что степень окисления калия—постоянная величина; равная +1, а степень окисления кислорода равна —2. Проставляем известные степени окисления над символами элементов:



Чтобы алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении (с учетом числа атомов) равнялась нулю, степень окисления марганца в KMnO_4 должна быть равной +7, а в K_2MnO_4 — равной +6:



В сложном ионе алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов (с учетом числа их атомов) равняется заряду иона. Например, определим степень окисления хрома в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Известно, что степень окисления кислорода равна —2. Суммарная степень окисления семи атомов кислорода равна $-2 \cdot 7 = -14$. Чтобы дихромат-ион имел заряд 2—, нужно, чтобы суммарная степень окисления двух атомов хрома была равна +12 ($+12 - 14 = -2$). Тогда степень окисления хрома равна $+ \frac{12}{2} = +6$



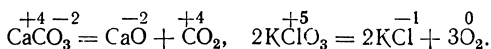
Определим степень окисления фосфора в гидрофосфат-ионе HPO_4^{2-} .

Известно, что степень окисления водорода +1, кислорода —2. Суммарная степень окисления четырех атомов кислорода $-2 \cdot 4 = -8$. Чтобы гидрофосфат-ион имел заряд —2, нужно, чтобы степень окисления фосфора была равна +5:



Используя понятие «степень окисления», нетрудно найти среди химических процессов реакции окисления — восстановления.

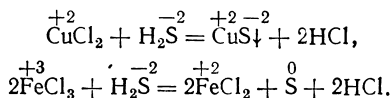
Пример. Определим, какая из приведенных реакций относится к реакциям окисления — восстановления:



Обе реакции относятся к реакциям разложения, но только вторая — окислительно-восстановительная, так как сопровождается изменением степени окисления хлора и кислорода. Следовательно, молекула KClO_3 содержит элементы, которые способны отдавать электроны — окисляться и принимать электроны — восстанавливаться. Кислород отдает электроны, повышает свою степень окисления от -2 до нуля, окисляется; хлор принимает электроны, понижает свою степень окисления от $+5$ до -1 , восстанавливается.

Реакция разложения CaCO_3 происходит без изменения степени окисления элементов. Кислород, имеющийся в молекуле CaCO_3 , мог бы также отдать электроны — окислиться до свободного состояния, но в молекуле CaCO_3 нет элементов, которые бы в этих условиях могли присоединить электроны. При нагревании CaCO_3 углерод не может восстановиться до CO , понизить свою степень окисления до $+2$, если в процессе разложения выделится кислород. Поэтому реакция разложения CaCO_3 не является окислительно-восстановительной.

Пример. Определим, какая из приведенных реакций относится к окислительно-восстановительным:



Обе реакции происходят с участием H_2S , но только вторая реакция, сопровождающаяся изменением степени окисления железа и серы, является окислительно-восстановительной.

Реакция может быть окислительно-восстановительной только в том случае, если в реакции присутствуют и окислитель и восстановитель.

Окислителями называют вещества, атомы, молекулы или ионы которых способны присоединять электроны. Окислитель, присоединяя электроны, восстанавливается. Вещество, которое при этом образуется, называется *продуктом восстановления*.

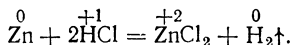
Восстановителями называют вещества, атомы, молекулы или ионы которых способны отдавать электроны, окисляться. Вещество, которое образуется при окислении восстановителя, называют *продуктом окисления*.

К окислителям относят простые и сложные вещества, которые содержат элементы, обладающие характерным свойством присоединять электроны, понижая свою степень окисления. Способность элементов к присоединению электронов характеризуется энергией сродства к электрону. Чем больше у элемента энергия сродства к электрону, тем сильнее его окислительные свойства, тем легче ему присоединить электрон. Сильные окислительные свойства проявляют

фтор (F₂), озон (O₃), кислород и другие неметаллы. Среди элементов одного и того же периода наибольшим сродством к электрону обладают галогены. Окислительные свойства характерны для $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$, $\overset{+5}{\text{KBiO}_3}$, $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, концентрированной $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и других веществ, которые содержат атомы элементов в высших степенях окисления.

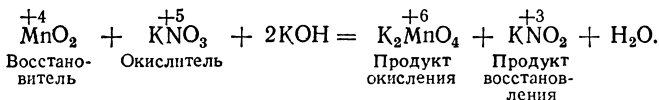
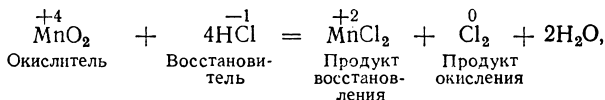
Кислоты, в которых окислителем служит кислотообразующий элемент (например, $\overset{+5}{\text{N}}$ в HNO_3 , $\overset{+6}{\text{S}}$ в концентрированной H_2SO_4), называют кислотами-окислителями.

Окислительными свойствами обладают катионы водорода при взаимодействии с активными металлами:

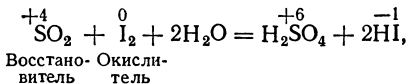
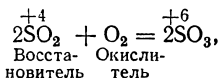


Вещества, содержащие элементы с промежуточной степенью окисления — $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$, $\overset{+3}{\text{HNO}_2}$, $\overset{-1}{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\overset{+4}{\text{SO}_2}$ и другие, могут понижать и повышать свою степень окисления, и поэтому, в зависимости от условий, могут проявлять свойства окислителей или восстановителей.

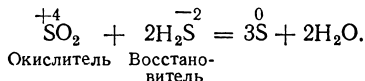
Например:



Для диоксида серы характерны восстановительные свойства:

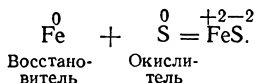


однако в присутствии сильных восстановителей, например H_2S , диоксид серы выполняет функцию окислителя:

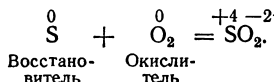


Неметаллы в свободном состоянии также могут обладать двойственными окислительно-восстановительными свойствами. При взаимодействии с металлами неметаллы всегда являются окислителями.

Например:

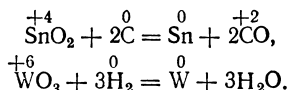


Сера оттягивает электроны от атома железа и переходит в состояние с самой низкой (отрицательной) степенью окисления. В реакциях с более электроотрицательными элементами (кислородом, фтором) сера является восстановителем. Например:

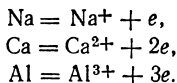


Кислород как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны от атома серы — сера окисляется.

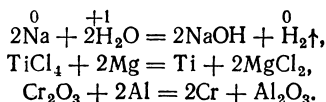
Восстановительные свойства углерода, водорода и некоторых других неметаллов используют для получения металлов в свободном состоянии:



Атомы металлов, в отличие от атомов неметаллов, могут обладать в реакциях окисления — восстановления только восстановительными свойствами. Это объясняется тем, что атомы металлов в большинстве случаев имеют на внешнем энергетическом уровне один, два или три электрона. Водород, гелий и бор также имеют на внешнем энергетическом уровне соответственно один, два и три валентных электрона, но, вследствие очень малых размеров атомных радиусов, они обладают свойствами неметаллов. Только некоторые атомы металлов, расположенных в 5, 6 и 7 периодах, имеют на внешнем энергетическом уровне более трех электронов. Атомные радиусы металлов всегда больше, чем атомные радиусы неметаллов для элементов одного и того же периода. Поэтому всем металлам присуще свойство отдавать электроны и превращаться в положительно заряженные ионы (катионы):

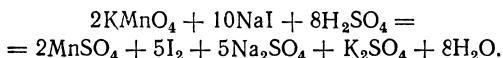
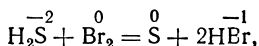


Способность атома превращаться в положительно заряженный ион определяет величина энергии ионизации. Чем меньше энергия ионизации, тем легче атому отдать электрон, тем сильнее его восстановительные свойства. Самые сильные восстановительные свойства проявляют щелочные и щелочноземельные металлы. В качестве восстановителей широко применяются Na, Ca, Al, Mg, Zn и некоторые другие металлы:



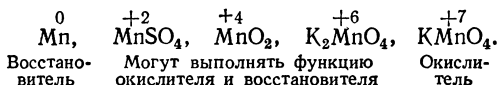
Неметаллы в свободном состоянии могут выполнять функцию окислителя и функцию восстановителя (см. пример с серой). Если атом неметалла имеет самую низкую (отрицательную) степень окисления, то он может только отдавать электроны, повышать свою степень окисления, т. е. выполнять функцию восстановителя. Так, восстановительные свойства характерны для соединений серы со степенью

окисления -2 (H_2S , Na_2S и других сульфидов), соединений иода со степенью окисления -1 (HI , NaI и других йодидов), для бромидов (KBr , NaBr), гидридов (LiH , CaH_2) и других соединений:

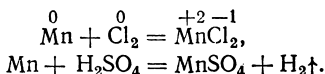


Из рассмотренных примеров видно, что при окислении, которое всегда сопровождается отдачей электронов, степень окисления элементов обязательно повышается. При восстановлении, наоборот, степень окисления элементов всегда понижается.

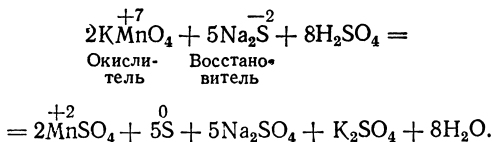
Вещества, содержащие атомы одного и того же элемента с разной степенью окисления в реакциях окисления — восстановления, обладают различными окислительно-восстановительными свойствами:



Например:



Марганец в свободном состоянии может быть только восстановителем, а марганец со степенью окисления $+7$ играет роль только окислителя:



Вещества, содержащие атомы марганца с промежуточной степенью окисления, могут выполнять в соответствующих условиях функцию окислителей или функцию восстановителей (см. стр. 192).

Важнейшие окислители и восстановители приведены в табл. 7.

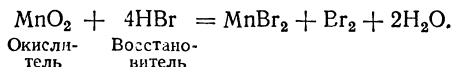
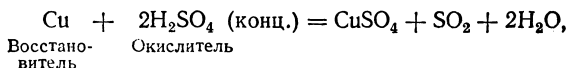
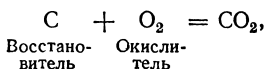
К л а с с и ф и к а ц и я р е а к ц и й о к и с л е н и я —
в о с с т а н о в л е н и я . Все окислительно-восстановительные реакции делят на три группы.

Важнейшие окислители и восстановители

Восстановители	Примеры	Окислители	Примеры
Простые вещества металлы	K, Na, Mg, Al, Zn	Неметаллы	F ₂ , O ₃ , O ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , S
неметаллы	C, H ₂ , S	Соединения, содержащие атомы металлов или неметаллов в высшей степени окисления	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , PbO ₂ , KNO ₃
Соединения, содержащие атомы неметаллов с отрицательной степенью окисления	LiH, LiAlH ₄ , H ₂ S, HI, HBr, HCl	Кислоты	Концентрированная H ₂ SO ₄ , концентрированная и разбавленная HNO ₃ , HOCl
Соединения металлов и неметаллов с промежуточной степенью окисления*	FeSO ₄ , SnCl ₂ , HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , SO ₂ , CO		
Органические вещества	COOH COOH, C ₆ H ₁₂ O ₆ , C ₂ H ₅ OH	Соединения, содержащие атомы металлов и неметаллов с промежуточной степенью окисления *	MnO ₂ , KClO ₃ , HNO ₂ , Na ₂ O ₂ , H ₂ O ₂

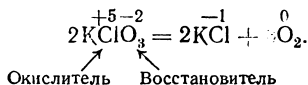
* Вещества, содержащие атомы металлов или неметаллов с промежуточной степенью окисления, обладают двойственными окислительно-восстановительными свойствами.

1. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления — восстановления. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель представляют собой различные вещества. Например:

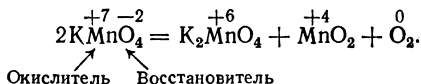


Обмен электронами в реакциях межатомного и межмолекулярного окисления — восстановления происходит между элементами, которые содержатся в различных веществах.

2. Реакции внутримолекулярного окисления — восстановления. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же сложного вещества. Например:

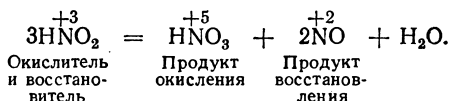


Кислород со степенью окисления -2 отдает электроны хлору — окисляется. Хлор со степенью окисления $+5$ принимает электроны от кислорода — восстанавливается. Еще пример:



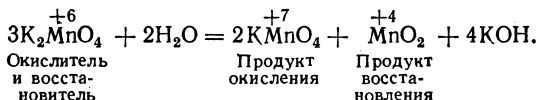
В реакциях внутримолекулярного окисления — восстановления обмен электронами между окислителем и восстановителем происходит внутри молекулы.

3. Реакции самоокисления — самовосстановления. Этот тип реакций называют также реакциями диспропорционирования. Это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, находящегося в одинаковой (обязательно промежуточной) степени окисления. При этом образуются новые соединения, в которых атомы этого элемента обладают различной степенью окисления. Например:



Атомы азота со степенью окисления $+3$ выполняют функцию окислителя и восстановителя. Один из атомов азота отдает два электрона, повышая свою степень окисления до $+5$. В результате окисления образуется азотная кислота. Два других атома азота со степенью окисления $+3$ принимают по одному электрону, понижая свою степень окисления до $+2$. В результате восстановления образуется две молекулы монооксида азота ($2\overset{+2}{\text{NO}}$).

Аналогичная картина изменения степени окисления наблюдается при взаимодействии мanganата калия с водой:



Один атом марганца со степенью окисления $+6$ принимает два электрона — восстанавливается, понижая свою степень окисления от $+6$ до $+4$; два других атома марганца со степенью окисления $+6$, отдают по одному электрону, окисляются, повышая свою степень окисления от $+6$ до $+7$.

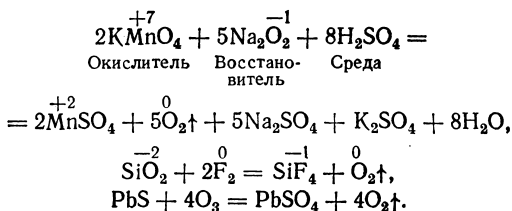
Обмен электронами в реакциях самоокисления — самовосстановления происходит внутри молекулы между атомами одного и того же элемента, обладающего одинаковой, обязательно промежуточной, степенью окисления.

Наиболее многочисленны и разнообразны реакции межмолекулярного и межатомного окисления — восстановления. При составлении уравнений этих реакций необходимо придерживаться определенной последовательности:

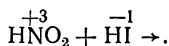
- 1) найти среди исходных веществ окислитель и восстановитель;
- 2) записать продукты реакции;
- 3) подобрать коэффициенты.

Чтобы найти среди исходных веществ окислитель и восстановитель, необходимо проставить степень окисления элементов и проанализировать окислительно-восстановительные свойства исходных веществ. Чтобы правильно записать продукты реакции, необходимо руководствоваться строением атомов элементов и умело использовать свои знания о свойствах элементов и их соединений. При этом лучше вначале рассмотреть вещества, которые содержат элементы в состоянии самой низкой или самой высокой степени окисления.

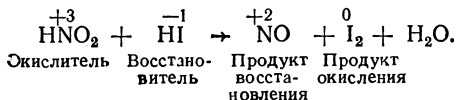
Следует также запомнить, что в реакциях межмолекулярного и межатомного окисления — восстановления свободный кислород, как правило, не выделяется. Выделение кислорода имеет место при взаимодействии пероксидов с сильными окислителями, в некоторых реакциях с участием озона и фтора. Например:



В других случаях атомы кислорода, имеющиеся в молекулах окислителя (или восстановителя), связываются в молекулы воды при участии ионов H^+ . В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию взаимодействия азотистой кислоты с иодоводородной:

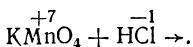


Проставляем степень окисления над символами азота и иода, которые могут в этих условиях изменять свою степень окисления. Азот со степенью окисления $+3$ может как отдавать, так и принимать электроны. Следовательно, свойства HNO_2 зависят от свойств HI . Иод в иодоводороде имеет самую низкую степень окисления -1 и может только отдавать электроны, т. е. выполнять функцию восстановителя. Таким образом, в этой реакции будет окислителем HNO_2 . Окислитель принимает электроны, поэтому степень окисления азота понизится от $+3$ до $+2$. В результате восстановления образуется $\overset{+2}{\text{NO}}$. Восстановитель — иодид-ионы отдает электроны, при этом степень окисления иода повысится от -1 до 0 — образуется молекула I_2 . Часть атомов кислорода HNO_2 связываются ионами H^+ в молекулы воды:

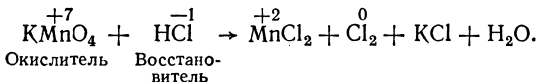


(О подборе коэффициентов в уравнениях реакций окисления — восстановления см. ниже.)

П р и м е р. Рассмотрим реакцию перманганата калия с концентрированной соляной кислотой:



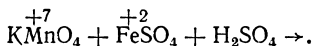
Как и в предыдущем случае, вначале среди исходных веществ следует найти окислитель и восстановитель. Марганец в перманганате имеет наивысшую степень окисления: $+7$, т. е. может только принимать электроны, выполняя функцию окислителя. Хлор в соляной кислоте имеет самую низкую степень окисления: -1 , т. е. может только отдавать электроны, выполняя роль восстановителя. Следует помнить, что в кислой среде марганец восстанавливается до степени окисления $+2$. При этом в присутствии соляной кислоты не могут образоваться $\overset{+2}{\text{MnO}}$ или $\overset{+2}{\text{Mn}}(\text{OH})_2$, а образуется соль $\overset{+2}{\text{MnCl}_2}$. Два хлорид-иона, отдав два электрона, окислятся до свободного хлора. В процессе реакции образуются еще хлорид калия и вода:



Из рассмотренных примеров видно, что при написании продуктов реакции необходимо учитывать характер среды. Следует запомнить, что в кислой среде образуются соли одно-, двух- и трехзарядных катионов — хлориды, бромиды, сульфаты, нитраты. Для создания в растворе кислой среды, как правило, используют разбавленную серную кислоту. Азотная и соляная кислоты используются для подкисления реже. Это объясняется тем, что HNO_3 сама является окислителем, а HCl в присутствии сильных окислителей обладает восстановительными свойствами.

Щелочную среду создают, как правило, растворами NaOH или KOH . В щелочной среде не могут образоваться кислоты и кислотные оксиды, а образуются их соли. Чтобы избежать ошибок при написании продуктов реакций, вначале необходимо записать продукт окисления и продукт восстановления и только затем другие вещества, степень окисления которых в процессе реакции не изменяется.

П р и м е р. Запишем уравнение реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде (подкисляем разбавленной H_2SO_4):

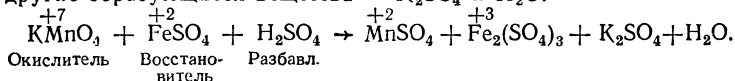


Перманганат калия может выполнять только функцию окислителя. Следовательно, марганец со степенью окисления $+7$, присоединив 5 электронов, понизит свою степень окисления до $+2$.

В среде H_2SO_4 образуется $\overset{+2}{\text{MnSO}_4}$. Железо со степенью окисления $+2$ отдаст один электрон, повышая свою степень окисления до $+3$.

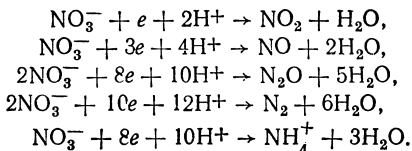
В процессе окисления образуется $\overset{+3}{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$. Записав продукт вос-

становления MnSO_4 и продукт окисления $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, записываем другие образующиеся вещества — K_2SO_4 и H_2O :

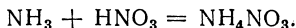


Продукты, которые образуются в результате той или иной окислительно-восстановительной реакции, определяются природой окислителя и восстановителя, условиями проведения реакции (кислотностью раствора, температурой и другими факторами), а также концентрацией окислителя и восстановителя. Так, например, атом

азота в азотной кислоте (N), когда она является окислителем, может восстанавливаться до степеней окисления $+4$, $+2$, $+1$, 0 и -3 . При этом нитрат-ион, принимая различное количество электронов, восстанавливается соответственно до соединений $\overset{+4}{\text{NO}_2}$, $\overset{+2}{\text{NO}}$, $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{0}{\text{N}_2}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$:

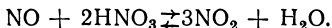


Аммиак, вступая в реакцию с избытком азотной кислоты, превращается в нитрат аммония:

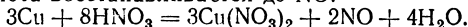


Образующиеся продукты восстановления зависят от степени разбавления азотной кислоты и силы восстановителя. Чем более разбавлена азотная кислота и чем сильнее восстановитель, тем глубже процесс восстановления азота.

Концентрированная азотная кислота, как правило, восстанавливается до NO_2 . Это объясняется тем, что, если бы даже в результате реакции образовались низшие оксиды азота, концентрированная азотная кислота окислила бы их до NO_2 . Например:



Разбавленная азотная кислота восстанавливается до соединений с более низкой степенью окисления азота. Так, при действии разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжения после водорода (Cu , Hg , Ag и др.), а также при действии ее на металлы средней активности (свинец, железо, никель и др.) азотная кислота восстанавливается до NO :



Активные металлы, например магний, алюминий, цинк, восстанавливают разбавленную азотную кислоту до N_2O , а очень разбавленную — до свободного азота или даже до аммиака:

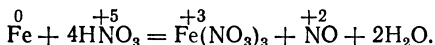


Очень разбавл.

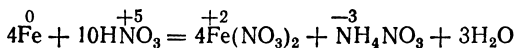


Очень разбавл.

Чем концентрированнее азотная кислота, тем сильнее ее окислительные свойства. Так, умеренно разбавленная азотная кислота окисляет железо до степени окисления $+3$:



Очень разбавленная азотная кислота окисляет железо до степени окисления $+2$, азот при этом восстанавливается до низшей степени окисления -3 :



Продукт восстановления при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с очень активными металлами зависит от степени разбавления кислоты. Чем более разбавлена азотная кислота, тем сильнее она восстанавливается.

Подбор коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций подбирают, учитывая число отданных и принятых электронов. Следует помнить, что общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться общему числу электронов, принятых окислителем. Количество отданных и принятых электронов определяется по изменению степени окисления элементов обязательно с учетом числа атомов, которые изменили свою степень окисления. Чтобы количество электронов, отданных восстановителем, было равно количеству электронов, принятых окислителем, необходимо:

а) число электронов, отданных восстановителем, поставить коэффициентом перед окислителем;

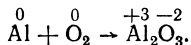
б) число электронов, принятых окислителем, поставить коэффициентом перед восстановителем.

Если коэффициенты имеют общий делитель, их необходимо сократить.

Далее следует уравнивать числа атомов окислителя и восстановителя в исходных веществах и в продуктах реакции. Только после этого уравнивают числа атомов других элементов, которые не изменяют свою степень окисления, в такой последовательности: число атомов металлов, кислотных остатков, количество молекул среды (кислоты или щелочи). В последнюю очередь подсчитывают количество молекул образовавшейся воды.

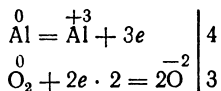
Коэффициенты в уравнении расставлены правильно, если число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения одинаково.

Рассмотрим реакцию окисления алюминия кислородом. В качестве продукта реакции получим оксид алюминия:

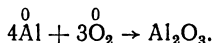


Восстановитель — атом алюминия — отдает 3 электрона, окисляется, повышая свою степень окисления от 0 до $+3$; окислитель — молекула кислорода, принимает электроны, восстанавливается. Один атом кислорода принимает 2 электрона, понижая свою степень окисления от 0 до -2 , молекула O_2 принимает 4 электрона.

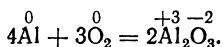
Записываем частные электронные уравнения:



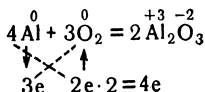
Поскольку алюминий отдает электроны молекуле кислорода, перед молекулой кислорода ставим коэффициент 3. Молекула кислорода принимает электроны от атома алюминия, поэтому коэффициент 4 ставим перед алюминием:



Проверяем, одинаково ли общее число электронов, отданных четырьмя атомами алюминия и принятых тремя молекулами кислорода. Один атом алюминия отдает 3 электрона, а четыре атома алюминия — отдали $3 \cdot 4 = 12$ электронов. Одна молекула кислорода принимает 4 электрона, а три молекулы кислорода принимают $4 \cdot 3 = 12$ электронов. После того как проверено общее число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, сравниваем правую часть уравнения с левой и ставим коэффициент 2 перед оксидом алюминия:



Подбор коэффициентов в реакциях окисления — восстановления можно выполнить без составления электронных схем. В этом случае число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, проставляется непосредственно в уравнении реакции под стрелкой, направленной вниз (\downarrow), если степень окисления элемента повышается, и вверх (\uparrow), если степень окисления элемента понижается. При этом следует запомнить, что стехиометрические коэффициенты необходимо начинать ставить в той части уравнения, которая содержит большее число соединений. Исключение * составляют реакции, в которых окислителем или восстановителем являются молекулы простых веществ, например O_2 , Cl_2 , Br_2 , H_2 и др. В этом случае, независимо от числа образовавшихся соединений, коэффициенты начинают ставить в левой части уравнения, чтобы учесть число атомов, имеющих в молекуле простого вещества. Например, в рассмотренной реакции окисления алюминия кислородом коэффициенты можно подобрать, рассуждая следующим образом:



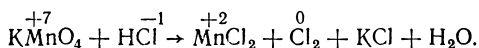
Атом алюминия отдает 3 электрона, его степень окисления повышается от 0 до +3, направляем стрелку вниз и записываем под ней число электронов, отданных атомом алюминия. Молекула кис-

* Исключения также имеют место в сложных и специфических уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

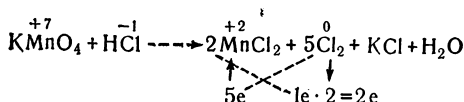
лорода принимает электроны, степень окисления кислорода понижается от 0 до -2 , направляем стрелку вверх и записываем число электронов, принятых одним атомом кислорода. Так как в молекуле кислорода два атома, число электронов, принятых одним атомом кислорода, умножаем на 2, чтобы учесть общее число электронов, принятое окислителем. Чтобы общее число отданных электронов равнялось общему числу принятых электронов, ставим коэффициент 3 перед молекулой O_2 и коэффициент 4 перед атомом Al. При поставленных коэффициентах число электронов, отданных четырьмя атомами алюминия, равно числу электронов, принятых тремя молекулами кислорода.

Такая запись ускоряет и упрощает подбор коэффициентов и дает возможность безошибочно учесть число атомов (окислителя или восстановителя), которые изменили свою степень окисления.

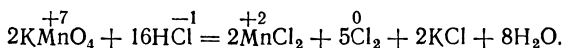
Подберем коэффициенты в уравнении рассмотренной ранее реакции взаимодействия перманганата калия с концентрированной соляной кислотой:



Коэффициенты начинаем ставить в правой части уравнения, где имеется и большее число соединений и простое вещество, а рассуждения ведем всегда от исходных веществ. Окислитель — марганец со степенью окисления $+7$ принимает 5 электронов, восстанавливается до степени окисления $+2$ (стрелка вверх). Восстановитель — хлорид-ионы окисляются, повышая свою степень окисления от -1 до 0 (стрелка вниз). Молекула Cl_2 отдает 2 электрона:



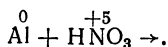
Ставим коэффициент 5 к молекуле Cl_2 и коэффициент 2 к молекуле MnCl_2 . Проверяем общее число принятых и отданных электронов. Один атом марганца (в молекуле MnCl_2) принял 5 электронов, а два атома марганца приняли $5 \cdot 2 = 10$ электронов. Молекула хлора отдала 2 электрона, а пять молекул хлора отдали $2 \cdot 5 = 10$ электронов. Уравниваем число атомов окислителя и восстановителя в исходных веществах. Переносим коэффициент 2 к молекуле KMnO_4 . Затем уравниваем число образовавшихся молекул хлорида калия — ставим коэффициент 2 перед молекулой KCl . Уравняв число атомов металла, подсчитываем общее число атомов хлора в правой части уравнения и перед молекулой соляной кислоты ставим коэффициент 16. Чтобы число атомов водорода и кислорода в правой и левой частях уравнения было одинаковым, в реакции должно образоваться 8 молекул воды. Таким образом, полное уравнение реакции окисления — восстановления между перманганатом калия и хлороводородом имеет вид:



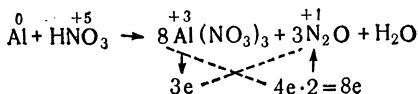
Подбирая коэффициенты по правой части уравнения, сразу учитываем число атомов хлора в молекуле Cl_2 и число молекул соляной

кислоты, которое расходовалось на образование хлоридов марганца и калия.

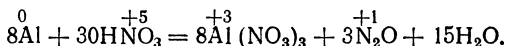
Рассмотрим реакцию растворения алюминия в разбавленной азотной кислоте:



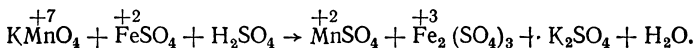
При растворении металлов в азотной кислоте образуются нитраты одно-, двух- и трехзарядных катионов. Следовательно, в этой реакции атомы алюминия, отдавая по 3 электрона, превращаются в ионы алюминия Al^{3+} . Являясь активным металлом, алюминий может восстановить азот до N_2O . В реакции также образуется вода:



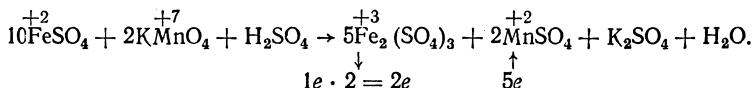
Алюминий отдает 3 электрона (стрелка вниз) молекуле N_2O , поэтому к N_2O ставим коэффициент 3. Азот принимает 4 электрона (стрелка вверх), понижая свою степень окисления от $+5$ до $+1$. В молекуле N_2O содержатся два атома азота со степенью окисления $+1$, значит, молекула N_2O принимает 8 электронов. Следовательно, перед молекулой $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ следует поставить коэффициент 8. Проверив общее число отданных и принятых электронов, переносим коэффициент 8 к атому алюминия в левую часть уравнения и подсчитываем общее число молекул азотной кислоты. На связывание 8 атомов алюминия расходуется 24 молекулы HNO_3 и на окисление алюминия 6 молекул HNO_3 (образовалось $3\text{N}_2\text{O}$). Следовательно, всего в реакции принимало участие 30 молекул азотной кислоты. При этом образовалось 15 молекул воды:



Подберем коэффициенты в уравнении ранее рассмотренной реакции взаимодействия KMnO_4 с FeSO_4 в кислой среде:



В кислой среде марганец понижает свою степень окисления от $+7$ до $+2$, следовательно, принимает 5 электронов. Атом железа отдает 1 электрон, в молекуле $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ два атома железа повысили свою степень окисления, т. е. отдали 2 электрона:

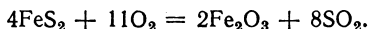


С учетом числа отданных и принятых электронов ставим коэффициенты 2 к молекуле MnSO_4 и 5 к молекуле $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Переносим коэффициенты в левую часть уравнения: 10 к молекуле FeSO_4 , 2 —

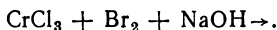
$$\begin{array}{ccccccc}
 10\overset{+2}{\text{FeSO}_4} + 2\overset{+7}{\text{KMnO}_4} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 & = & 5\overset{+3}{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + 2\overset{+2}{\text{MnSO}_4} + \\
 & & \downarrow 1e \cdot 2 = 2e & & \uparrow 5e \\
 & & \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}.
 \end{array}$$
$$\overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-1}{\text{S}}_2 + \overset{0}{\text{O}}_2 \rightarrow \overset{+3}{\text{Fe}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3 + \overset{+4}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_2.$$
$$\text{Fe} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-1}{\text{S}}_2 & + & \overset{0}{\text{O}}_2 & \rightarrow & \overset{+3}{\text{Fe}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3 & + & \overset{+4}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_2 \\ \downarrow & \downarrow & \uparrow & & & & \\ 1e & 5e \cdot 2 & 2e \cdot 2 = 4e & & & & \end{array}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{11e}$

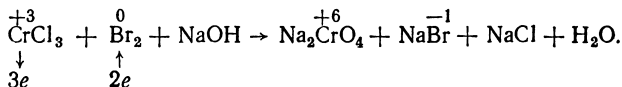
В законченном виде реакция горения пирита в кислороде представится уравнением:



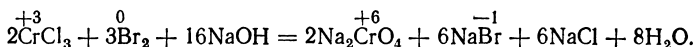
Рассмотрим реакцию окисления хлорида трехвалентного хрома бромом в щелочной среде:



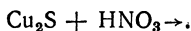
В щелочной среде хром со степенью окисления $+3$ отдает 3 электрона, окисляясь до степени окисления $+6$. В присутствии гидроксида натрия образуется хромат натрия Na_2CrO_4 . Бром, окисляя хром, восстанавливается, понижая свою степень окисления от 0 до -1 . Молекула Br_2 принимает 2 электрона. В среде NaOH образуется бромид натрия NaBr . Хлорид-ионы, имеющиеся в растворе, превратятся в NaCl . В процессе реакции также образуется вода*:



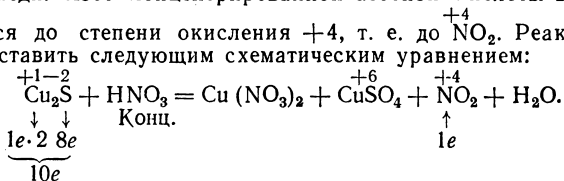
Так как среди исходных веществ имеется молекула простого вещества (Br_2), коэффициенты начинаем ставить в левой части уравнения. Атом хрома отдает 3 электрона, а молекула Br_2 принимает 2 электрона, ставим коэффициент 2 к молекуле CrCl_3 , а 3 — к молекуле Br_2 . Переносим коэффициент 2 к молекуле Na_2CrO_4 (уравниваем число атомов восстановителя) и коэффициент 6 — к молекуле NaBr (уравниваем число атомов окислителя). Затем уравниваем число атомов хлора, которые не изменяли свою степень окисления, — ставим коэффициент 6 к NaCl . Уравняв число атомов металла и кислотных остатков, определяем число молекул NaOH — среды. При участии 16 молекул NaOH образовалось 8 молекул H_2O . Суммарное уравнение рассмотренной окислительно-восстановительной реакции имеет вид:



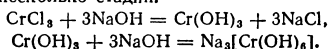
Рассмотрим более сложный случай — реакцию окисления сульфида одновалентной меди концентрированной азотной кислотой:



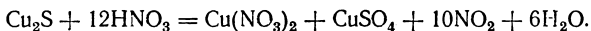
В процессе реакции медь окисляется азотной кислотой от степени окисления $+1$ до степени окисления $+2$, при этом образуется нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Сера окисляется горячей концентрированной азотной кислотой до сульфата, повышая свою степень окисления от -2 до $+6$. Поэтому в процессе реакции может образоваться и сульфат меди. Азот концентрированной азотной кислоты восстанавливается до степени окисления $+4$, т. е. до NO_2 . Реакцию можно представить следующим схематическим уравнением:



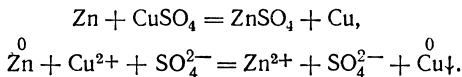
* Процесс идет в несколько стадий:



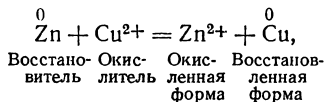
Правая часть уравнения содержит большее число соединений. Однако общее число электронов, отданных атомами восстановителя, удобнее подсчитать, исходя из состава Cu_2S . Всего молекулой Cu_2S отдано 10 электронов. Число электронов, принятых атомом азота (образовалось NO_2), равно единице. Чтобы число электронов, отданных молекулой Cu_2S , равнялось числу электронов, принятых молекулой NO_2 , следует коэффициент 10 поставить у молекулы NO_2 . Коэффициент у Cu_2S равен единице. Определяем общее количество молекул азотной кислоты, которая принимала участие в реакции, и ставим коэффициент 12 в левую часть уравнения к HNO_3 . В процессе реакции образуется 6 молекул воды:



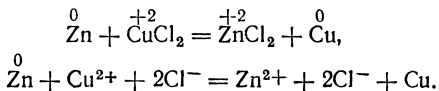
Ионно-молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций. Запишем молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции взаимодействия цинка с раствором сульфата меди:



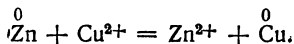
После сокращения сульфат-ионов, которые не принимали участия в процессе окисления — восстановления, окислительно-восстановительная реакция представится ионно-молекулярным уравнением:



Ионно-молекулярное уравнение будет аналогичным и для реакции, происходящей при погружении цинковой пластинки в раствор CuCl_2 или другой соли меди:

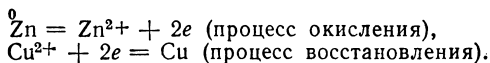


Сократив ионы хлора, которые не принимали участия в процессе окисления — восстановления, получим то же самое ионно-молекулярное уравнение:



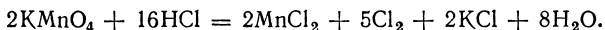
Из этого примера видно, что реакции окисления — восстановления, как и реакции обмена, в растворах электролитов происходят с участием ионов. Именно ионно-молекулярные уравнения реакций окисления — восстановления более наглядно отражают сущность процессов окисления — восстановления. При написании ионно-молекулярных уравнений используют общие правила составления ионно-молекулярных уравнений. Сильные электролиты записывают в виде ионов; слабые электролиты, осадки и газы записывают в недиссоциированном виде (в виде молекул); ионы, которые не принимают участия в реакции, сокращают.

Выделим из уравнения реакции окисления цинка ионами Cu^{2+} процессы окисления и восстановления:

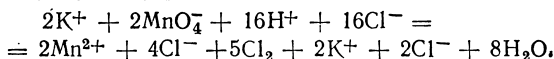


Если эти процессы просуммировать, то получим ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции между цинком и раствором соли меди. Поэтому процесс окисления и процесс восстановления называют полуреакциями окислительно-восстановительной реакции.

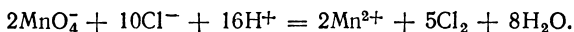
Запишем в ионно-молекулярной форме рассмотренную ранее реакцию взаимодействия KMnO_4 с соляной кислотой:



Зная, что KMnO_4 , HCl , MnCl_2 и KCl — сильные электролиты, Cl_2 — газ, а H_2O — слабый электролит, представим это уравнение в ионно-молекулярной форме:



Сократив одноименные ионы, получим сокращенное ионно-молекулярное уравнение



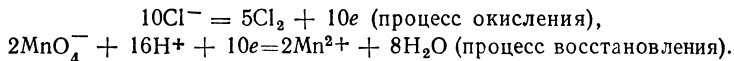
Из ионно-молекулярного уравнения следует, что 2 иона MnO_4^- окисляют 10 хлорид-ионов при участии 16 ионов водорода.

При этом образуется 2 иона Mn^{2+} , 5 молекул Cl_2 и 8 молекул H_2O .

В правильно записанном ионно-молекулярном уравнении реакции числа атомов каждого элемента и сумма зарядов всех ионов в правой и в левой частях уравнения равны.

В представленном уравнении число атомов марганца, хлора, кислорода, водорода одинаково в обеих частях уравнения. Сумма зарядов в правой и левой частях уравнения также одинакова и равна +4.

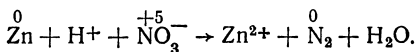
Выпишем полуреакции:



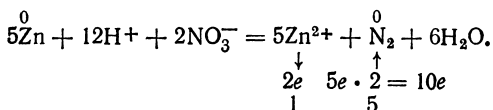
Следовательно, каждую окислительно-восстановительную реакцию, происходящую в растворе электролита, можно представить ионно-молекулярным уравнением и подобрать в нем коэффициенты. При подборе коэффициентов в ионно-молекулярных уравнениях следует придерживаться рекомендаций, которые рассмотрены для молекулярных уравнений. Коэффициенты следует ставить в той части схематического уравнения, где имеется простое вещество. Например, подберем коэффициенты в ионно-молекулярном уравнении реакции взаимодействия цинка с разбавленной азотной кислотой.

Из строения атома цинка известно, что в процессе окисления цинк может отдать 2 электрона и превратиться в катион Zn^{2+} . Как

активный металл, цинк может восстановить разбавленную азотную кислоту до свободного азота. Кислород нитрат-ионов при участии ионов водорода азотной кислоты будет образовывать воду. Зная, что HNO_3 — сильная кислота, реакцию взаимодействия между цинком и разбавленной HNO_3 можно представить следующим схематическим ионно-молекулярным уравнением:

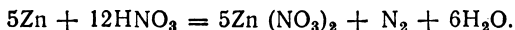


Проставив степень окисления элементов, записываем число электронов, отданных атомом цинка и принятых молекулой азота. Атом цинка отдал 2 электрона, молекула азота приняла 10 электронов. После сокращения ставим коэффициент 5 к ионам Zn^{2+} , коэффициент у молекулы N_2 равен единице. Переносим коэффициенты в левую часть уравнения: 5 — к атому Zn и 2 — к ионам NO_3^- . Определяем число ионов водорода, которые принимали участие в реакции. Для связывания шести атомов кислорода двух нитрат-ионов в молекулы воды необходимо 12 ионов H^+ ; при этом образуется 6 молекул воды:



Количество ионов водорода, которые участвовали в реакции, можно также определить путем уравнивания суммы зарядов ионов в правой и левой частях уравнения. В правой части уравнения сумма зарядов всех ионов равна $+10$; чтобы сумма зарядов всех ионов в левой части уравнения равнялась $+10$, необходимо взять 12 ионов H^+ .

Любое ионно-молекулярное уравнение нетрудно записать в молекулярном виде, зная исходные вещества. Так, процесс взаимодействия цинка с разбавленной азотной кислотой представится уравнением

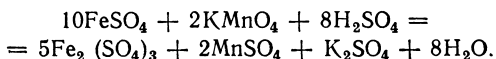


Необходимо отметить, что не всегда при наличии окислителя и восстановителя возможно самопроизвольное прохождение окислительно-восстановительной реакции. Так, перманганат калия в кислой среде может окислить хлорид-ионы до свободного хлора и не может окислить фторид-ионы до свободного фтора. Ионы Fe^{3+} могут окислить иодид-ионы до свободного иода и не могут окислить бромид-ионы до свободного брома. Это можно объяснить тем, что фтор, который должен был бы образоваться при окислении фторид-ионов перманганатом калия, — более сильный окислитель, чем перманганат калия; а бром, который должен был бы образоваться при окислении бромид-ионов ионами Fe^{3+} , — более сильный окислитель, чем ионы Fe^{3+} .

Поэтому для количественной характеристики силы окислителя и восстановителя и для определения направления окислительно-восстановительной реакции в водных или других растворах пользуются значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

§ 62. Эквивалент вещества в реакциях окисления — восстановления

Эквивалент вещества в реакциях окисления — восстановления равен молекулярной массе вещества, соответствующей одному электрону, принимающему участие в реакции. Например, надо найти эквивалент перманганата калия в реакции

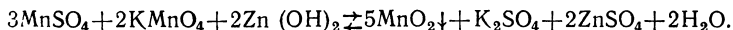


Чтобы найти эквивалент вещества в реакциях окисления — восстановления, необходимо молекулярную массу разделить на число отданных или присоединенных электронов. В данной реакции марганец присоединяет 5 электронов, следовательно:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,0}{5} = 31,6.$$

Таким образом, при приготовлении 1 л однонормального раствора перманганата калия, используемого для проведения указанной реакции, необходимо отвесить 31,6 г (грамм-эквивалент) перманганата калия, растворить его в воде и довести объем раствора до 1 л.

Эквивалент того же перманганата калия в других реакциях окисления — восстановления может иметь другое значение. Например, определим эквивалент перманганата калия в реакции

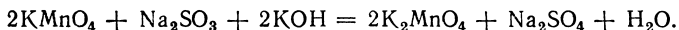


В данном случае марганец в перманганате калия принимает 3 электрона, следовательно:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158,0}{3} = 52,7.$$

Таким образом, при приготовлении 1 л однонормального раствора перманганата калия для данной реакции надо взять не 31,6 г, как в первом случае, а 52,7 г перманганата калия, растворить его в воде и довести объем раствора до 1 л.

В сильнощелочной среде марганец в перманганате калия может восстанавливаться от степени окисления +7 до степени окисления +6. При этом в качестве продукта реакции получается манганат калия K_2MnO_4 :



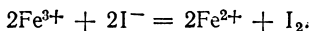
В данной реакции марганец перманганата калия принял один электрон, следовательно:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{1} = \frac{158,0}{1} = 158,0.$$

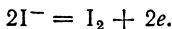
При приготовлении однонормального раствора перманганата калия для проведения реакций в сильнощелочной среде необходимо взять 158,0 г соли KMnO_4 , растворить ее в воде и довести объем раствора до 1 л. Обычно титрование в сильнощелочной среде не проводят, так как при этом возможен побочный процесс, рассмотренный в предыдущем случае.

§ 63. Окислительно-восстановительный потенциал

Любая окислительно-восстановительная реакция, происходящая в растворе электролита, может служить источником электрической энергии. Например, если к раствору соли железа Fe^{3+} (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) прилить раствор иодида (KI , NaI), то раствор окрасится в желтый цвет вследствие выделения свободного иода:

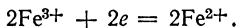


Эту окислительно-восстановительную реакцию между ионами железа Fe^{3+} и иодид-ионами можно провести таким образом, чтобы иодид-ионы отдавали свои электроны ионам Fe^{3+} не непосредственно, а через проводник. Для этого в сосуды с растворами, содержащими ионы Fe^{3+} и иодид-ионы, погружают инертные (платиновые или угольные) электроды и замыкают внешнюю и внутреннюю цепь. В цепи появится электрический ток. Электроны, отданные иодид-ионами, будут перетекать по проводнику к инертному электроду, погруженному в раствор соли Fe^{3+} . Иодид-ионы, отдав электроны, окисляются:



Раствор окрасится в желтый цвет.

Ионы Fe^{3+} , приняв электроны, восстановятся:



Процессы окисления иодид-ионов и восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} происходят у поверхности инертных электродов. Потенциал, который возникает на границе между инертным электродом и раствором, содержащим окисленную и восстановленную формы вещества, называют *равновесным окислительно-восстановительным потенциалом*.

Окислительно-восстановительный потенциал определяется природой вещества и зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм, от pH раствора, температуры и других факторов (наличия осадков, комплексных ионов и т. д.). Рассчитать величину окислительно-восстановительного потенциала при температуре 25°C и давлении 1 атм можно по формуле

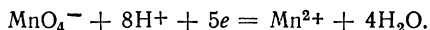
$$E_{\text{ов}} = E_{\text{ов}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}},$$

где $E_{\text{ов}}$ — окислительно-восстановительный потенциал; $E_{\text{ов}}^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; n — число электронов, отдаваемых восстановителем инертному электроду при переходе в окисленную форму или принимаемых окислителем при переходе в восстановленную форму; $C_{\text{окисл}}$ и $C_{\text{восст}}$ — концентрации (точнее, активности) окисленной и восстановленной форм. Если $C_{\text{окисл}} = C_{\text{восст}} = 1$ г-ион/л, то окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{ов}} = E_{\text{ов}}^0$ называют стандартным. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал измеряется скачком потенциала, возникающим на границе между инертным электродом

и раствором, содержащим окисленную и восстановленную формы с активностями всех участвующих веществ, равными 1 г-ион/л, измеренным при стандартных условиях. Из приведенной формулы видно, что величина окислительно-восстановительного потенциала тем больше, чем больше концентрация окисленной формы. Так, для полуреакции $\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ окислительно-восстановительный потенциал можно определить из равенства

$$E_{\text{ов}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона в кислой среде зависит от концентрации ионов водорода. Ионы водорода участвуют в окислительно-восстановительном процессе, связывая атомы кислорода ионов перманганата в малодиссоциированные молекулы воды:



Поэтому окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона зависит от концентрации ионов водорода и определяется по формуле

$$E_{\text{ов}} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,053}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}; E^0 = 1,51\text{В}$$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду, приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем в водных растворах при 25°C

Окисленная форма	Уравнение реакции, определяющей потенциал	E^0 , В
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
MnO_4^-	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Mn^{3+}	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,13

Окисленная форма	Уравнение реакции, определяющей потенциал	E° , В
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
S	$\text{S} \downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{S} + 2\text{H}^+$	$\text{S} \downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
F_2	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,85
Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,36
Br_2	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,08
I_2	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,53
Co^{3+}	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,84
Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
PbO_2	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Pb (IV)	$\text{PbO}_3^{2-} + 2e + 6\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,69
Sn (IV)	$\text{SnO}_3^{2-} + 2e + 6\text{H}^+ = \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,15
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем с твердыми или жидкими веществами отнесены к насыщенному раствору твердого или жидкого вещества, а систем с газообразными веществами — к раствору, насыщенному газом при давлении 1 атм.

Окислительно-восстановительные потенциалы количественно характеризуют окислительные свойства окислителя (окисленной формы) и восстановительные свойства восстановителя (восстановленной формы). Например, для рассмотренной полуреакции с перманганат-ионом потенциал характеризует окислительные свойства перманганат-иона в кислой среде и восстановительные свойства иона Mn^{2+} .

Чем больше абсолютная величина окислительно-восстановительного потенциала, тем сильнее окислительные свойства окисленной формы и тем слабее восстановительные свойства восстановленной формы. Из табл. 8 видно, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал фтора имеет максимальное значение:

$E_{F_2/2F^-}^0 = +2,85$ В. Следовательно, фтор является самым сильным окислителем.

Перманганат-ионы не могут окислить фторид-ионы до свободного фтора. В кислой среде стандартный окислительно-восстановительный потенциал с участием перманганат-ионов меньше, чем $E_{F_2/2F^-}^0$. Окислить фторид-ионы можно из расплавов самым сильным окислителем — электрическим током.

Сравнивая величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов участвующих веществ, можно сделать заключение о возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при условиях, близких к стандартным.

Окислительно-восстановительная реакция будет происходить самопроизвольно в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал системы с участием окислителя больше, чем системы с участием восстановителя, т. е. если ЭДС гальванического элемента, образованного из этих полуэлементов, будет иметь положительное значение.

Сравнивая значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, видим, что $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ больше, чем $E_{I_2/2I^-}^0$ (+0,77 и +0,53В), т. е. ионы железа Fe^{3+} более сильные окислители, чем свободный иод. Следовательно, ионы Fe^{3+} будут окислять иодид-ионы до свободного иода. Если собрать гальванический элемент, который бы работал за счет реакции окисления иодид-ионов ионами железа Fe^{3+} , то ЭДС его имела бы положительное значение:

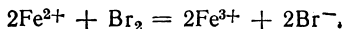
$$\text{ЭДС} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{I_2/2I^-}^0 = +0,77 - 0,53 = +0,24\text{В.}$$

Сопоставляя окислительно-восстановительные потенциалы, можно сравнить окислительные или восстановительные свойства различных веществ. Например, рассмотрим, как изменяются окислительные свойства галогенов в ряду Cl_2 , Br_2 , I_2 и восстановительные свойства галогенид-ионов в ряду Cl^- , Br^- , I^- , если их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы имеют следующие значения:

$$E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1,36\text{В}; \quad E_{Br_2/2Br^-}^0 = +1,08\text{В}; \\ E_{I_2/2I^-}^0 = +0,53\text{В.}$$

Из значений окислительно-восстановительных потенциалов следует, что в ряду Cl_2 , Br_2 , I_2 окислительные свойства галогенов уменьшаются. Свободный иод — самый слабый окислитель среди галогенов. В ряду Cl^- , Br^- , I^- восстановительные свойства увеличиваются. Иодид-ионы обладают самыми сильными восстановительными свойствами.

Определим, могут ли ионы железа Fe^{3+} окислить бромид-ионы до свободного брома. Из значений окислительно-восстановительных потенциалов следует, что ионы Fe^{3+} не могут окислить бромид-ионы до свободного брома. Бром является более сильным окислителем, чем ионы железа Fe^{3+} . Наоборот, бром будет окислять ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} — желтая окраска брома исчезнет, если прилить бром к раствору соли железа Fe^{2+} :



Еще пример. Определим, будут ли перманганат-ионы окислять хлорид-ионы до свободного хлора в кислой и нейтральной средах. В таблице находим стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для перманганат-иона в кислой и в нейтральной средах, а также для хлора:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = +1,51\text{В (в кислой среде)},$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 + 2\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- = +0,60\text{В (в нейтральной)},$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{В}.$$

В кислой среде стандартный окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона больше, чем $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0$. Следовательно, в кислой среде перманганат-ионы будут окислять хлорид-ионы до свободного хлора. Если к раствору перманганата прилить раствор соляной кислоты или соли хлорида и подкислить раствор серной кислотой, то можно наблюдать обесцвечивание фиолетовой окраски перманганата.

В нейтральной среде стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы с участием перманганат-ионов значительно меньше, чем $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0$. Поэтому в нейтральной среде перманганат-ионы не могут окислить хлорид-ионы до свободного хлора. Фиолетовая окраска перманганата не исчезает, если к раствору перманганата и хлорида не прибавлять кислоты.

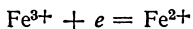
Приведенные примеры показывают, что, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно оценить силу окислителя и восстановителя и определить возможность прохождения окислительно-восстановительного процесса.

При изменении температуры, pH раствора, концентрации участвующих веществ и других факторов величина окислительно-восстановительного потенциала изменяется. Эти изменения особенно ощутимы для систем, имеющих близкие значения окислительно-восстановительных потенциалов. Например, дихромат калия в кислой среде не может окислить хлорид-ионы до свободного хлора при стандартных условиях:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = +1,33\text{В}; \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{В}.$$

При кипячении раствора дихромат калия окисляет хлорид-ионы — оранжевая окраска дихромата исчезает.

Влияние концентрации реагирующих веществ на величину окислительно-восстановительного потенциала видно из следующего примера. Если, например, уменьшить концентрацию ионов Fe^{2+} в 10 раз по сравнению с концентрацией $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{г-ион/л}$, то окислительно-восстановительный потенциал системы



будет иметь следующее значение:

$$E_{\text{ов}} = +0,77 + \frac{0,058}{1} \lg 10 = +0,77 + 0,058 = +0,83\text{В}.$$

Примеры решения типовых задач

Задача. Определить количество нитрата натрия, который нужно растворить в 800 г воды для приготовления 20%-ного раствора.

Решение. В 100 г 20%-ного раствора должно содержаться 20 г растворенного вещества и 80 г растворителя, т. е.:

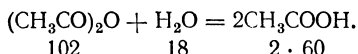
в 80 г воды нужно растворить 20 г нитрата натрия
 » 800 г » » » x г » »

$$x = \frac{800 \cdot 20}{80} = 200 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 20%-ного раствора нужно в 800 г воды растворить 200 г нитрата натрия.

Задача. Определить количество уксусного ангидрида, который нужно растворить в 949 г воды для получения 6%-ного раствора уксусной кислоты.

Решение. Уксусный ангидрид реагирует с водой по уравнению



Первый вариант. В 100 г 6%-ного раствора уксусной кислоты должно содержаться 6 г уксусной кислоты, которые могут образоваться из 5,1 г $\left(\frac{6 \cdot 102}{120} = 5,1\right)$ уксусного ангидрида и 94,9 г $(100 - 5,1 = 94,9)$ воды, т. е.:

в 94,9 г воды нужно растворить 5,1 г уксусного ангидрида
 » 949 г » » » x г » »

$$x = \frac{949 \cdot 5,1}{94,9} = 51 \text{ г.}$$

Второй вариант. При растворении в 949 г воды x г уксусного ангидрида получится $(949 + x)$ г раствора, содержащего $\left(949 - \frac{18x}{120}\right)$ г воды и $\frac{120x}{102}$ г уксусной кислоты. Так как раствор должен быть 6%-ным, то

в 100 г раствора должно содержаться 6 г CH_3COOH
 » $(949 + x)$ г » » » $\frac{120x}{102}$ г CH_3COOH

$$100 \frac{120x}{102} = 6(949 + x)$$

$$12000x = 612(949 + x)$$

$$12000x = 580788 + 612x$$

$$11388x = 580788$$

$$x = 51 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 6%-ного раствора уксусной кислоты нужно в 949 г воды растворить 51 г уксусного ангидрида.

Задача. Определить количество железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который нужно растворить в 372,2 г воды, чтобы получить 3,8%-ный раствор сульфата железа (II).

Решение. В 1 моле, или 278 г, железного купороса содержится 152 г сульфата железа (II) и 126 г кристаллизационной воды. В процессе растворения кристаллогидрата количество растворителя должно увеличиваться пропорционально количеству кристаллогидрата. Поскольку неизвестно количество кристаллогидрата, то неизвестно и количество растворителя.

Первый вариант. В 100 г 3,8%-ного раствора должно быть 3,8 г сульфата железа (II), которые содержатся в 6,95 г $\left(\frac{3,8 \cdot 278}{152} = 6,95\right)$ кристаллогидрата, и 96,2 г $(100 - 3,8 = 96,2)$ воды, или 6,95 г кристаллогидрата и 93,05 воды. Составляем и решаем пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{в } 93,05 \text{ г воды} & \text{нужно растворить} & 6,95 \text{ г } & \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{» } 372,2 \text{ г} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & x \text{ г } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = \frac{6,95 \cdot 372,2}{93,05} = 27,8 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 3,8%-ного раствора сульфата железа (II) нужно в 372,2 г воды растворить 27,8 г железного купороса.

Второй вариант. Если в 372,2 г воды растворить x г железного купороса, то получится $(372,2 + x)$ г раствора, содержащего $\frac{152x}{278}$ г сульфата железа (II). Так как раствор должен быть 3,8%-ным, то

$$\begin{array}{ccccccc} \text{в } 100 \text{ г} & \text{раствора должно содержаться} & 3,8 \text{ г } & \text{FeSO}_4 \\ \text{» } (372,2 + x) \text{ г} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & \frac{152x}{278} \text{ г } \text{FeSO}_4 \end{array}$$

$$100 \frac{152x}{278} = 3,8 (372,2 + x)$$

$$15200x = 1056,4 (372,2 + x)$$

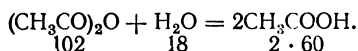
$$15200x = 393192,08 + 1056,4x$$

$$14143,6x = 393192,08$$

$$x = 27,8 \text{ г.}$$

Задача. Определить количество уксусного ангидрида, который нужно растворить в 199 г раствора, содержащего 30 г уксусной кислоты, чтобы приготовить 36%-ный раствор уксусной кислоты.

Решение. Уксусный ангидрид реагирует с водой по такому уравнению:



Первый вариант. В 100 г 36%-ного раствора содержится 36 г уксусной кислоты и 64 г ($100 - 36 = 64$) воды, или $30,6 \text{ г} \left(\frac{36 \cdot 102}{120} = 30,6 \right)$ уксусного ангидрида и 69,4 г ($100 - 30,6 = 69,4$) воды. По условию задачи в 199 г раствора содержалось 30 г уксусной кислоты и 169 г ($199 - 30 = 169$) воды, или $25,5 \text{ г} \left(\frac{30 \cdot 102}{120} = 25,5 \right)$ уксусного ангидрида и 173,5 г ($199 - 25,5 = 173,5$) воды. Для приготовления 36%-ного раствора уксусной кислоты нужно

в 69,4 г воды растворить 30,6 г $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
 » 173,5 г » » » $x \text{ г} (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

$$x = \frac{30,6 \cdot 173,5}{69,4} = 76,5 \text{ г.}$$

Значит, для того чтобы приготовленный раствор был 36%-ым по уксусной кислоте, нужно, чтобы в нем содержалось 76,5 г уксусного ангидрида. Так как в исходном растворе уже растворено 25,5 г этого вещества, то нужно еще растворить 51 г ($76,5 - 25,5 = 51$) уксусного ангидрида.

Второй вариант. Если в 199 г раствора, содержащего 30 г уксусной кислоты, растворить x г уксусного ангидрида, то получится $(199 + x)$ г раствора, содержащего $\left(30 + \frac{120x}{102} \right)$ г уксусной кислоты. Так как полученный раствор должен быть 36%-ным, составляем пропорцию:

в 100 г раствора должно содержаться 36 г CH_3COOH
 » $(199 + x) \text{ г}$ » » » $\left(30 + \frac{120x}{102} \right) \text{ г} \text{ CH}_3\text{COOH}$

$$100 \left(30 + \frac{120x}{102} \right) = 36 (199 + x)$$

$$306000 + 12000 x = 3672 (199 + x)$$

$$306000 + 12000 x = 730728 + 3672 x$$

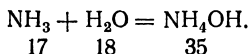
$$8328 x = 424728$$

$$x = 51 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 36%-ного раствора уксусной кислоты нужно в 199 г раствора, содержащего 30 г уксусной кислоты, растворить 51 г уксусного ангидрида.

Задача. Определить объем аммиака (условия нормальные), который необходимо растворить в 249 г воды для получения 35%-ного раствора гидроксида аммония.

Решение. Образование гидроксида аммония происходит по такому уравнению:



Первый вариант. В 100 г 35%-ного раствора гидроксида аммония содержится 35 г гидроксида аммония (образующегося из 17 г, или 1 моля, аммиака) и 65 г воды. Если исходными веществами для приготовления этого раствора будут аммиак и вода, то для приготовления 100 г раствора нужно 17 г аммиака растворить в 83 г ($100 - 17 = 83$) воды. Составляем и решаем пропорцию:

в 83 г воды нужно растворить 17 г, или 22,4 л, NH_3
 » 249 г » » » x г, » y л, NH_3

$$x = \frac{249 \cdot 17}{83} = 51 \text{ г}; y = \frac{22,4 \cdot 249}{83} = 67,2 \text{ л.}$$

Для приготовления 35%-ного раствора гидроксида аммония нужно в 249 г воды растворить 51 г, или 67,2 л, аммиака.

Второй вариант. Если в 249 г воды растворить x г аммиака, то получится $(249 + x)$ г раствора, содержащего $\frac{35x}{17}$ г гидроксида аммония. Так как раствор должен быть 35%-ным, то

в 100 г раствора должно содержаться 35 г NH_4OH

» $(249 + x)$ г » » » $\frac{35x}{17}$ г NH_4OH

$$100 \frac{35x}{17} = 35 (249 + x)$$

$$\frac{100x}{17} = 249 + x$$

$$100x = 4233 + 17x$$

$$83x = 4233$$

$$x = 51 \text{ г.}$$

Задача. Определить количество воды, в котором нужно растворить 100 г сульфата калия для получения 5%-ного раствора.

Решение. Для приготовления 5%-ного раствора сульфата калия

5 г K_2SO_4 нужно растворить в 95 г H_2O

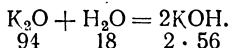
100 г K_2SO_4 » » » x г H_2O

$$x = \frac{95 \cdot 100}{5} = 1900 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 5%-ного раствора нужно 100 г сульфата калия растворить в 1900 г воды.

Задача. Определить количество воды, в котором нужно растворить 188 г оксида калия для получения 5,6%-ного раствора KOH .

Решение. Оксид калия взаимодействует с водой по такому уравнению:



Первый вариант. При растворении в воде 188 г, или 2 молей ($\frac{188}{94} = 2$), оксида калия согласно уравнению реакции образуется

4 моля, или 224 г ($4 \cdot 56 = 224$), КОН. Так как раствор должен быть 5,6%-ным, то

5,6 г КОН должно содержаться в 100 г раствора
 224 г КОН » » » x г »

$$x = \frac{100 \cdot 224}{5,6} = 4000 \text{ г.}$$

4000 г раствора получится при растворении 188 г оксида калия в 3812 г ($4000 - 188 = 3812$) воды.

Второй вариант. Если 188 г оксида калия растворить в x г воды, то образуется $(188 + x)$ г раствора, в котором будет содержаться 224 г $\left(\frac{188 \cdot 122}{94} = 224\right)$ КОН. В заданном растворе

5,6 г КОН содержатся в 100 г раствора
 224 г КОН » » x г »

$$x = \frac{224 \cdot 100}{5,6} = 4000 \text{ г.}$$

4000 г 5,6%-ного раствора КОН содержат 188 г оксида калия и 3812 г ($4000 - 188 = 3812$) воды.

Третий вариант. Из приведенных выше данных видно, что 188 г оксида калия образуют 224 г КОН, т. е. связывают 36 г ($224 - 188 = 36$) воды. Если 188 г оксида калия растворить в x г воды, то образуется раствор, в котором будет 224 г КОН и $(x - 36)$ г воды. Так как раствор 5,6%-ный, то

5,6 г КОН растворены в 94,4 г H_2O
 224 г КОН » » $(x - 36)$ г H_2O

$$5,6(x - 36) = 94,4 \cdot 224$$

$$5,6x - 201,6 = 21145,6$$

$$5,6x = 21347,2$$

$$x = 3812 \text{ г.}$$

Таким образом, 188 г оксида калия необходимо растворить в 3812 г воды, чтобы получился 5,6%-ный раствор КОН.

Задача. Определить количество 7,93%-ного раствора КОН, в котором нужно растворить 47 г оксида калия для получения 21%-ного раствора КОН.

Решение. Уравнение реакции оксида калия с водой приведено выше.

Первый вариант. В 100 г 21%-ного раствора содержится 21 г КОН, который может образоваться из 17,63 г $\left(\frac{21 \cdot 94}{112} = 17,63\right)$

K_2O и 82,37 г ($100 - 17,63 = 82,37$) воды. В данном случае K_2O нужно растворять не в воде, а в 7,93%-ном растворе КОН, 100 г которого можно

получить, растворив $6,66 \text{ г} \left(\frac{7,93 \cdot 94}{112} = 6,66 \right) \text{ K}_2\text{O}$ в $93,34 \text{ г}$ воды
 Для приготовления 21%-ного раствора КОН

в $82,3 \text{ г}$ воды нужно растворить $17,63 \text{ г K}_2\text{O}$

» $93,94 \text{ г}$ » » » $x \text{ г K}_2\text{O}$

$$x = \frac{17,63 \cdot 93,34}{82,37} = 19,98 \text{ г.}$$

Поскольку в 100 г исходного раствора уже содержалось $6,66 \text{ г K}_2\text{O}$, то нужно растворить дополнительно еще $13,32 \text{ г}$ ($19,98 - 6,66 = 13,32$) K_2O . Составляем и решаем пропорцию:

$13,32 \text{ г K}_2\text{O}$ нужно растворить в 100 г раствора

$47 \text{ г K}_2\text{O}$ » » » $x \text{ г}$ »

$$x = \frac{47 \cdot 100}{13,32} = 353 \text{ г.}$$

Второй вариант. Если $47 \text{ г K}_2\text{O}$ растворить в $x \text{ г}$ 7,93%-ного раствора КОН, то получится $(47 + x) \text{ г}$ раствора, содержащего $\left(\frac{47 \cdot 112}{94} + 0,0793 x \right) \text{ г}$, или $(56 + 0,0793 x) \text{ г}$, КОН. Поскольку раствор должен быть 21%-ным, то

в 100 г раствора должно содержаться 21 г КОН

» $(47 + x) \text{ г}$ » » » $(56 + 0,0793 x) \text{ г}$ КОН

$$21(47 + x) = 100(56 + 0,0793x)$$

$$987 + 21x = 5600 + 7,93x$$

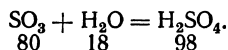
$$13,67x = 4613$$

$$x = 353 \text{ г.}$$

Таким образом, при растворении $47 \text{ г K}_2\text{O}$ в 353 г 7,93%-ного раствора КОН образуется 21%-ный раствор КОН.

Задача. Определить количество 61,25%-ного раствора серной кислоты, в котором нужно растворить 40 г серного ангидрида, чтобы получить 73,5%-ный раствор серной кислоты.

Решение. Серный ангидрид реагирует с водой согласно следующему уравнению:



Первый вариант. В 100 г 73,5%-ного раствора содержится $73,5 \text{ г}$ серной кислоты, которая образуется из 60 г $\left(\frac{73,5 \cdot 80}{98} = 60 \right)$

серного ангидрида. Для получения этого раствора нужно 60 г серного ангидрида растворить в 40 г ($100 - 60 = 40$) воды. В 100 г 61,25%-ного раствора содержится $61,25 \text{ г}$ серной кислоты, которая образуется из 50 г $\left(\frac{61,25 \cdot 80}{98} = 50 \right)$ серного ангидрида. Значит, в 100 г этого

раствора содержится 50 г серного ангидрида и 50 г воды. Для приготовления 73,5%-ного раствора серной кислоты нужно

в 40 г воды растворить 60 г SO_3
 » 50 г » » x г SO_3

$$x = \frac{50 \cdot 60}{40} = 75 \text{ г.}$$

В результате получится 125 г ($50 + 75 = 125$) раствора. Так как 50 г воды содержалось в 100 г 61,25%-ного раствора серной кислоты, то для получения 73,5%-ного раствора серной кислоты нужно в 100 г 61,25%-ного раствора растворить 25 г ($125 - 100 = 25$) серного ангидрида. Отсюда

25 г SO_3 нужно растворить в 100 г раствора
 40 г SO_3 » » » x г »

$$x = \frac{100 \cdot 40}{25} = 160 \text{ г.}$$

Значит, для получения 73,5%-ного раствора серной кислоты 40 г серного ангидрида нужно растворить в 160 г 61,25%-ного раствора серной кислоты.

Второй вариант. Если 40 г серного ангидрида растворить в x г 61,25%-ного раствора серной кислоты, в котором содержится 0,6125 x г серной кислоты, то образуется $(40 + x)$ г раствора, в котором будет содержаться $\left(\frac{40 \cdot 98}{80} + 0,6125 x\right)$ г, или $(49 + 0,6125x)$ г, серной кислоты. Так как полученный раствор должен быть 73,5%-ным, то

в 100 г раствора должно содержаться 73,5 г H_2SO_4
 » $(40 + x)$ » » » $(49 + 0,6125 x)$ г H_2SO_4

$$73,5 (40 + x) = 100 (49 + 0,6125 x)$$

$$2940 + 73,5 x = 4900 + 61,25 x$$

$$12,25 x = 1960$$

$$x = 160 \text{ г.}$$

Задача. Определить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 60 г сахара в 540 г воды.

Решение. При растворении 60 г сахара в 540 г воды образуется 600 г ($60 + 540 = 600$) раствора. Составляем и решаем пропорцию:

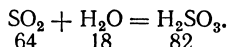
600 г составляют 100%
 60 г » $x\%$

$$x = \frac{60 \cdot 100}{600} = 10\%.$$

Значит, полученный раствор будет 10%-ным.

Задача. Определить процентную концентрацию раствора сернистой кислоты, полученного при растворении 3,36 л (условия нормальные) сернистого газа в 740,4 г воды.

Решение. Сернистый газ реагирует с водой с образованием сернистой кислоты по уравнению



Первый вариант. По условию задачи растворено 3,36 л, или 0,15 моля ($\frac{3,36}{22,4} = 0,15$), или 9,6 г ($0,15 \cdot 64 = 9,6$), сернистого газа, в результате чего образовалось 750 г ($740,4 + 9,6 = 750$) раствора. Согласно уравнению реакции из 0,15 моля сернистого газа образуется 0,15 моля, или 12,3 г ($0,15 \cdot 82 = 12,3$), сернистой кислоты. Составляем и решаем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} 750 \text{ г} & \text{составляют} & 100\% \\ 12,3 \text{ г} & \text{»} & x\% \\ x = \frac{12,3 \cdot 100}{750} = 1,64\%. \end{array}$$

Значит, получен 1,64%-ный раствор сернистой кислоты.

Второй вариант. Масса 3,36 л сернистого газа равна 9,6 г ($\frac{3,36 \cdot 64}{22,4} = 9,6$). При растворении его в 740,4 г воды образуется 750 г ($740,4 + 9,6 = 750$) раствора. Согласно уравнению реакции сернистого газа с водой

$$\begin{array}{ccc} 64 \text{ г SO}_2 & \text{образуют} & 82 \text{ г H}_2\text{SO}_3 \\ 9,6 \text{ г SO}_2 & \text{»} & x \text{ г H}_2\text{SO}_3 \\ x = \frac{82 \cdot 9,6}{64} = 12,3 \text{ г;} \\ 750 \text{ г} & \text{составляют} & 100\% \\ 12,3 \text{ г} & \text{»} & x\% \\ x = \frac{12,3 \cdot 100}{750} = 1,64\%. \end{array}$$

Задача. Определить процентную концентрацию сульфата железа (II) в растворе, полученном растворением 41,7 г железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 258,3 г воды.

Решение. В 1 моле, или 278 г, железного купороса содержится 152 г сульфата железа (II). Составляем и решаем пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} \text{в } 278 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} & \text{содержится} & 152 \text{ г FeSO}_4 \\ \text{» } 41,7 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} & \text{»} & x \text{ г FeSO}_4 \\ x = \frac{152 \cdot 41,7}{278} = 22,8 \text{ г.} \end{array}$$

При растворении 41,7 г железного купороса в 258,3 г воды образовалось 300 г раствора, в котором содержалось 22,8 г сульфата железа (II).

300 г составляют 100%
22,8 г » $x_1\%$

$$x_1 = \frac{22,8 \cdot 100}{300} = 7,6\%.$$

Значит, получен 7,6%-ный раствор.

З а д а ч а. Определить молярную концентрацию раствора, полученного при смешивании 200 мл 8М и 300 мл 2М растворов серной кислоты.

Р е ш е н и е. В 200 мл 8М раствора содержится 1,6 моля ($0,2 \cdot 8 = 1,6$), а в 300 мл 2М раствора — 0,6 моля ($0,3 \cdot 2 = 0,6$) серной кислоты. В 500 мл ($200 + 300 = 500$) полученного раствора содержится 2,2 моля ($1,6 + 0,6 = 2,2$) серной кислоты, а в 1 л такого раствора должно содержаться 4,4 моля ($\frac{2,2}{0,5} = 4,4$) серной кислоты. Получен 4,4М раствор.

З а д а ч а. Определить процентную концентрацию 8М раствора соляной кислоты, плотность которого равна 1,23 г/см³.

Р е ш е н и е. В 1 л 8М раствора содержится 8 молей, или 292 г ($8 \cdot 36,5 = 292$), хлороводорода. Масса 1 л этого раствора равна 1230 г ($1,23 \cdot 1000 = 1230$). Составляем и решаем пропорцию:

1230 г раствора составляют 100%
292 г » » $x\%$

$$x = \frac{292 \cdot 100}{1230} = 23,74\%.$$

8М раствор соляной кислоты содержит 23,74% HCl по весу.

З а д а ч а. Определить молярную и нормальную концентрацию 47,7%-ного раствора фосфорной кислоты, плотность которого равна 1,315 г/см³.

Р е ш е н и е. Масса 1 л, или 1000 мл, 47,7%-ного раствора равна 1315 г ($1,315 \cdot 1000 = 1315$). В нем содержится 627,3 г ($\frac{47,7 \cdot 1315}{100} = 627,3$), или 6,4 моля ($\frac{627,3}{98} = 6,4$), фосфорной кислоты. Значит, раствор 6,4М.

Р е ш е н и е. Так как фосфорная кислота трехосновная, то в 1 моле ее содержится 3 г-экв, а в 1 л — 19,2 г-экв ($6,4 \cdot 3 = 19,2$) H₃PO₄. Нормальность раствора равна 19,2.

З а д а ч а. Определить количества 10%-ного и 30%-ного растворов соляной кислоты, необходимые для приготовления 600 г 15%-ного раствора.

Р е ш е н и е. П е р в ы й в а р и а н т. Если к 100 г 30%-ного раствора, в котором содержится 30 г HCl, прибавить x г 10%-ного раствора, в котором содержится 0,1 x г HCl, то получится $(100 +$

$+x$ г раствора, содержащего $(30 + 0,1x)$ г HCl. Полученный раствор должен быть 15%-ным, т. е.

в 100 г раствора должно содержаться 15 г HCl
 » $(100 + x)$ » » $(30 + 0,1x)$ г HCl

$$15(100 + x) = 100(30 + 0,1x)$$

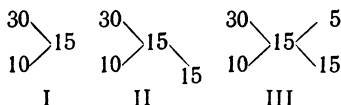
$$1500 + 15x = 3000 + 10x$$

$$5x = 1500$$

$$x = 300 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 400 г $(100 + 300 = 400)$ 15%-ного раствора нужно взять 100 г 30%-ного и 300 г 10%-ного растворов соляной кислоты, а для приготовления 600 г 15%-ного раствора потребуется 150 г $\left(\frac{100 \cdot 600}{400} = 150\right)$ 30%-ного и 450 г $\left(\frac{300 \cdot 600}{400} = 450\right)$ 10%-ного растворов соляной кислоты.

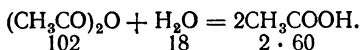
Второй вариант. Для решения такого типа задач можно применять метод смешивания. Записывают концентрации исходных и требуемого растворов, как показано на схеме I.



Затем из большей концентрации вычитают требуемую и результат записывают, как показано на схеме II, а разность требуемой и меньшей концентраций,—как показано на схеме III. Числа 5 и 15 показывают, в каком весовом соотношении нужно взять соответственно 30%-ный и 10%-ный растворы, чтобы получить 15%-ный раствор: для приготовления 20 г $(5 + 15 = 20)$ 15%-ного раствора нужно взять 5 г 30%-ного и 15 г 10%-ного растворов соляной кислоты. Для приготовления 600 г 15%-ного раствора следует смешать 150 г $\left(\frac{5 \cdot 600}{20} = 150\right)$ 30%-ного и 450 г $\left(\frac{15 \cdot 600}{20} = 450\right)$ 10%-ного растворов соляной кислоты.

Задача. Определить количества уксусного ангидрида и 20%-ного раствора уксусной кислоты, необходимые для приготовления 830 г 60%-ного раствора уксусной кислоты.

Решение. Уксусный ангидрид реагирует с водой согласно такому уравнению:



Первый вариант. В 830 г 60%-ного раствора содержится 498 г $\left(\frac{830 \cdot 60}{100} = 498\right)$, или 8,3 моля $\left(\frac{498}{60} = 8,3\right)$, уксусной кислоты, которые могут быть получены из 4,15 моля $\left(\frac{8,3}{2} = 4,15\right)$, или 423,3 г $(4,15 \cdot 102 = 423,3)$, уксусного ангидрида.

Это значит, что в полученном растворе должно быть 423,3 г уксусного ангидрида и 406,7 (830 — 423,3 = 406,7) связанной и несвязанной воды. В 300 г 20%-ного раствора содержится 60 г, или 1 моль, уксусной кислоты, которые образуются из 0,5 моля, или 51 г ($102 \times 0,5 = 51$), уксусного ангидрида. Это значит, что в 300 г 20%-ного раствора уксусной кислоты содержится 51 г уксусного ангидрида и 249 г ($300 - 51 = 249$) связанной и несвязанной воды. Для приготовления 830 г 60%-ного раствора уксусной кислоты нужно взять такое количество 20%-ного раствора уксусной кислоты, в котором содержится 406,7 г связанной и несвязанной воды. Это количество находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 249 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ содержится в } 300 \text{ г раствора} \\ 406,7 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{» } x \text{ г} \quad \quad \quad \text{»} \end{array}$$

$$x = \frac{300 \cdot 406,7}{249} = 490 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 830 г 60%-ного раствора уксусной кислоты нужно в 490 г 20%-ного раствора уксусной кислоты растворить 340 г ($830 - 490 = 340$) уксусного ангидрида.

Второй вариант. Если в 100 г 20%-ного раствора, содержащего 20 г уксусной кислоты, растворить x г уксусного ангидрида, способного образовать $\frac{120x}{102}$ г, или $\frac{20x}{17}$ г, уксусной кислоты, то образуется

(100 + x) г раствора, содержащего $\left(20 + \frac{20x}{17}\right)$ г уксусной кислоты.

В заданном растворе

60 г CH_3COOH должны содержаться в 100 г раствора

$\left(20 + \frac{20x}{17}\right)$ г CH_3COOH » » » (100 + x) г »

$$60(100 + x) = 100 \left(20 + \frac{20x}{17}\right)$$

$$102000 + 1020x = 34000 + 2000x$$

$$980x = 68000$$

$$x = 69,4 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 169,4 г ($100 + 69,4 = 169,4$) 60%-ного раствора уксусной кислоты нужно в 100 г 20%-ного раствора уксусной кислоты растворить 69,4 г уксусного ангидрида, а для приготовления 830 г раствора нужно в 490 г $\left(\frac{100 \cdot 830}{169,4} = 490\right)$ 20%-ного

раствора растворить 340 г $\left(\frac{69,4 \cdot 830}{169,4} = 340\right)$ уксусного ангидрида.

Третий вариант. Если концентрацию 60%-ного и 20%-ного растворов уксусной кислоты выразить относительно уксусного

ангидрида, а уксусный ангидрид считать 100%-ным раствором, то можно применить правило смешения:

120 г CH_3COOH составляют 60%
 102 г $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ » $x\%$

$$x = \frac{102 \cdot 60}{120} = 51\%;$$

120 г CH_3COOH составляют 20%
 102 г $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ » $x_1\%$

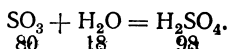
$$x_1 = \frac{102 \cdot 20}{120} = 17\%.$$

Из схемы $100 \begin{matrix} \searrow 34 \\ \nearrow 17 \end{matrix} 51 \begin{matrix} \swarrow 34 \\ \searrow 49 \end{matrix}$ видно, что при растворении

34 г уксусного ангидрида в 49 г 20%-ного раствора уксусной кислоты образуется 83 г ($34 + 49 = 83$) 60%-ного раствора уксусной кислоты. Находим, что для приготовления 830 г 60%-ного раствора уксусной кислоты нужно 340 г уксусного ангидрида растворить в 490 г 20%-ного раствора уксусной кислоты.

З а д а ч а. Определить количество серного ангидрида и 49%-ного раствора серной кислоты, необходимые для приготовления 450 г 83,3%-ного раствора серной кислоты.

Р е ш е н и е. Серный ангидрид реагирует с водой согласно такому уравнению:



Первый вариант. В 450 г 83,3%-ного раствора должно содержаться 374,85 г $\left(\frac{450 \cdot 83,3}{100} = 374,85\right)$, или 3,83 моля $\left(\frac{374,85}{98} = 3,83\right)$, серной кислоты, которые образуются из 3,83 моля, или 306 г ($3,83 \cdot 80 = 306$), серного ангидрида. Значит, в 450 г раствора должно быть 306 г серного ангидрида и 144 г связанной и несвязанной воды. В 100 г 49%-ного раствора серной кислоты содержится 49 г, или 0,5 моля $\left(\frac{49}{98} = 0,5\right)$, H_2SO_4 , которые образуются из 0,5 моля, или 40 г ($0,5 \cdot 80 = 40$), серного ангидрида. Следовательно, в 100 г 49%-ного раствора серной кислоты содержится 40 г серного ангидрида и 60 г ($100 - 40 = 60$) связанной и несвязанной воды. В полученном растворе должно быть 144 г воды, которая содержится только в 49%-ном растворе серной кислоты. Находим количество 49%-ного раствора H_2SO_4 , содержащего такое количество воды:

60 г H_2O содержатся в 100 г раствора
 144 г H_2O » » x г »

$$x = \frac{100 \cdot 144}{60} = 240 \text{ г.}$$

Значит, для приготовления 450 г 83,3%-ного раствора H_2SO_4 нужно в 240 г 49%-ного раствора серной кислоты растворить 210 г (450 — 240 = 210) серного ангидрида.

Второй вариант. Если в 100 г 49%-ного раствора, содержащего 49 г серной кислоты, растворить x г серного ангидрида, образующего $\frac{98x}{80}$ г серной кислоты, то получится $(100 + x)$ г рас-

твор, содержащего $\left(49 + \frac{98x}{80}\right)$ г серной кислоты. В заданном растворе

83,3 г H_2SO_4 должны содержаться в 100 г раствора

$$\left(49 + \frac{98x}{80}\right) \text{ г } H_2SO_4 \quad \gg \quad \gg \quad (100 + x) \text{ г}$$

$$83,3 (100 + x) = 100 \left(49 + \frac{98x}{80}\right)$$

$$666400 + 6664x = 392000 + 9800x$$

$$3136x = 274400$$

$$x = 87,5 \text{ г.}$$

Значит, при растворении 87,5 г серного ангидрида в 100 г 49%-ного раствора серной кислоты образуется 187,5 г ($100 + 87,5 = 187,5$) 83,3%-ного раствора серной кислоты, а для приготовления 450 г

этого раствора нужно 210 г $\left(\frac{87,5 \cdot 450}{187,5} = 210\right)$ серного ангидрида

растворить в 240 г $\left(\frac{100 \cdot 450}{187,5} = 240\right)$ 49%-ного раствора серной кислоты.

Третий вариант. Концентрацию 49%-ного и 83,3%-ного растворов серной кислоты выразим относительно серного ангидрида, а серный ангидрид будем рассматривать как 100%-ный раствор, что позволит применить правило смешения:

$$\begin{array}{ll} 98 \text{ г } H_2SO_4 & \text{составляют } 49\% \\ 80 \text{ г } SO_3 & \gg \quad x\% \end{array}$$

$$x = \frac{80 \cdot 49}{98} = 40\%;$$

$$\begin{array}{ll} 98 \text{ г } H_2SO_4 & \text{составляют } 83,3\% \\ 80 \text{ г } SO_3 & \gg \quad x_1\% \end{array}$$

$$x_1 = \frac{83,3 \cdot 80}{98} = 68\%;$$

$$\begin{array}{ccc} 100 & & 28 \\ & \searrow \quad \nearrow & \\ & 68 & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ 40 & & 32 \end{array}$$

Из приведенной схемы видно, что при растворении 28 г серного ангидрида в 32 г 49%-ного раствора серной кислоты образуется 60 г ($28 + 32 = 60$) 83,3%-ного раствора серной кислоты, а для приготовления 450 г этого раствора нужно 210 г $\left(\frac{28 \cdot 450}{60} = 210\right)$

серного ангидрида растворить в 240 г $\left(\frac{32 \cdot 450}{60} = 240\right)$ 49%-ного раствора серной кислоты.

Задача. Определить количество нитрата серебра, который выкристаллизуется при охлаждении 2500 г насыщенного при 60° С раствора до 10° С (растворимость нитрата серебра равна 525 г при 60° С и 170 г при 10° С).

Решение. При 60° С в 100 г воды растворяется 525 г нитрата серебра, образуя 625 г $(100 + 525 = 625)$ раствора. Отсюда:

$$\begin{array}{rcccl} \text{в 625 г раствора содержится} & 525 \text{ г} & \text{AgNO}_3 & & \\ \text{» 2500 г} & \text{»} & \text{»} & x \text{ г} & \text{AgNO}_3 \\ x = \frac{525 \cdot 2500}{625} & = & 2100 \text{ г.} & & \end{array}$$

Значит, в 2500 г раствора содержалось 2100 г нитрата серебра и 400 г $(2500 - 2100 = 400)$ воды. Нитрат серебра выкристаллизовывается в виде безводной соли, поэтому количество растворителя не должно изменяться. При 10° С в 100 г воды может содержаться 170 г нитрата серебра, а в 400 г воды — 680 г $(170 \cdot 4 = 680)$. Значит, из 2100 г нитрата серебра, содержавшегося в растворе, 680 г останется в растворе, а 1420 г $(2100 - 680 = 1420)$ выкристаллизуется.

Задача. Определить количество кристаллогидрата сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который выкристаллизуется при охлаждении 1642 г насыщенного при 80° С раствора сульфата магния до 20° С (растворимость безводной соли сульфата магния равна 64,2 г при 80° С и 44,5 г при 20° С).

Решение. В 100 г воды при 80° С растворяется 64,2 г сульфата магния, образуя 164,2 г раствора. В этом растворе

$$\begin{array}{rcccl} 64,2 \text{ г} & \text{MgSO}_4 & \text{содержатся в} & 164,2 \text{ г} & \text{раствора} \\ x \text{ г} & \text{MgSO}_4 & \text{»} & \text{»} & 1642 \text{ г} \quad \text{»} \\ x = \frac{64,2 \cdot 1642}{164,2} & = & 642 \text{ г.} & & \end{array}$$

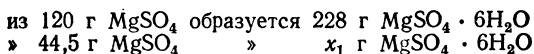
Значит, в 1642 г раствора при 80° С содержалось 642 г сульфата магния и 1000 г $(1642 - 642 = 1000)$ воды. При выделении кристаллогидрата сульфата магния количество воды изменится. В 1 моле, или 228 г, кристаллогидрата содержится 120 г сульфата магния и 108 г кристаллизационной воды.

Первый вариант. Если выпарить весь раствор, то сульфат магния превратится в кристаллогидрат, причем

$$\begin{array}{rcccl} \text{из 120 г} & \text{MgSO}_4 & \text{образуется} & 228 \text{ г} & \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ \text{» 642 г} & \text{MgSO}_4 & \text{»} & x \text{ г} & \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ x = \frac{228 \cdot 642}{120} & = & 1219,8 \text{ г.} & & \end{array}$$

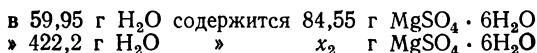
Значит, в 1642 г раствора содержится 1219,8 г кристаллогидрата и 422,2 г воды, которая не принимает участия в образовании кристаллогидрата. При 20° С в 100 г воды растворяется 44,5 г суль-

фата магния, образуя 144,5 г насыщенного раствора. Если этот раствор выпарить, то образуется кристаллогидрат, причем



$$x_1 = \frac{228 \cdot 44,5}{120} = 84,55 \text{ г.}$$

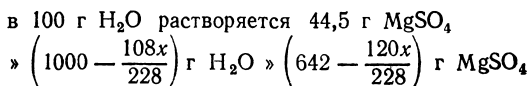
Значит, при 20° С в 144,5 г раствора содержится 84,55 г кристаллогидрата и 59,95 г воды, не принимающей участия в образовании кристаллогидрата. Составляем и решаем пропорцию:



$$x_2 = \frac{84,55 \cdot 422,2}{59,95} = 595,4 \text{ г.}$$

Таким образом, из 1219,8 г кристаллогидрата, содержащегося в 1642 г раствора, 595,4 г останутся в растворе, а остальные 624,4 г (1219,8 — 595,4 = 624,4) выкристаллизуются.

Второй вариант. Если из 1642 г раствора, содержащего 1000 г воды и 642 г сульфата магния, выкристаллизуется x г кристаллогидрата, то количество сульфата магния в растворе уменьшится на $\frac{120x}{228}$ г, а количество воды — на $\frac{108x}{228}$ г. При 20° С



$$100 \left(642 - \frac{120x}{228}\right) = 44,5 \left(1000 - \frac{108x}{228}\right)$$

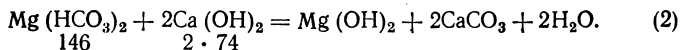
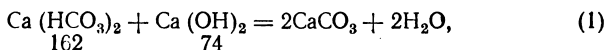
$$14637600 - 12000x = 10146000 - 4806x$$

$$7194x = 4491600$$

$$x = 624,4 \text{ г.}$$

Задача. Карбонатная жесткость воды равна 20 мг-экв/л. Определить содержание гидрокарбонатов кальция и магния в 20 л воды, если на их осаждение из раствора израсходовали 23,68 г гидроксида кальция.

Решение. Гидрокарбонаты кальция и магния реагируют с гидроксидом кальция согласно таким уравнениям:



В 20 л воды содержалось 400 мг-экв (20 · 20 = 400), или 0,4 г-экв, или 0,2 моля, гидрокарбонатов кальция и магния.

Первый вариант. По условию задачи с 0,2 моля гидрокарбонатов кальция и магния прореагировало 23,68 г, или 0,32

моля $\left(\frac{23,68}{74} = 0,32\right)$, гидроксида кальция, т. е. на 0,12 моля $(0,32 - 0,2 = 0,12)$ больше количества грамм-молекул гидрокарбонатов кальция и магния. Так как с гидрокарбонатом магния реагирует в 2 раза большее количество грамм-молекул гидроксида кальция, чем с гидрокарбонатом кальция, то можем заключить, что в растворе было 0,12 моля, или 17,52 г $(0,12 \cdot 146 = 17,52)$, гидрокарбоната магния и 0,08 моля $(0,2 - 0,12 = 0,08)$, или 12,96 г $(0,08 \cdot 162 = 12,96)$, гидрокарбоната кальция.

Второй вариант. Если количество грамм-молекул гидрокарбоната кальция обозначить через x , то количество грамм-молекул гидрокарбоната магния будет равно $(0,2 - x)$. Тогда, согласно уравнениям реакций с x молями гидрокарбоната кальция прореагировало x молей гидроксида кальция, а с $(0,2 - x)$ молями гидрокарбоната магния — 2 $(0,2 - x)$ молей гидроксида кальция. Составляем и решаем уравнение:

$$x + 2(0,2 - x) = 0,32$$

$$x + 0,4 - 2x = 0,32$$

$$x = 0,08.$$

Значит, в 20 л воды было 0,08 моля, или 12,96 г $(0,08 \cdot 162 = 12,96)$, гидрокарбоната кальция и 0,12 моля $(0,2 - 0,08 = 0,12)$, или 17,52 г $(0,12 \cdot 146 = 17,52)$, гидрокарбоната магния.

Третий вариант. Если количество грамм-молекул гидрокарбоната кальция обозначить через x , а количество граммов гидроксида кальция, прореагировавшего с ним, через y , то количество грамм-молекул гидрокарбоната магния будет равно $(0,2 - x)$, а количество прореагировавшего с ним гидроксида кальция — $(23,68 - y)$ г. Составляем и решаем пропорции:

1 моль $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ реагирует с 74 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$

x молей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ » » y г $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$y = 74x;$$

1 моль $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ реагирует с 148 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$(0,2 - x)$ молей $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ » » $(23,68 - y)$ г $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$23,68 - y = 148(0,2 - x)$$

$$23,68 - 74x = 29,6 - 148x$$

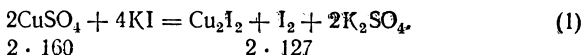
$$74x = 5,92$$

$$x = 0,08.$$

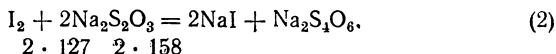
Таким образом, в 20 л воды содержалось 0,08 моля, или 12,96 г $(0,08 \cdot 162 = 12,96)$, гидрокарбоната кальция и 0,12 моля $(0,2 - 0,08 = 0,12)$, или 17,52 г $(0,12 \cdot 146 = 17,52)$, гидрокарбоната магния.

Задача. К раствору, содержащему сульфат меди, прибавили иодид калия. На обесцвечивание выделившегося иода израсходовали 0,02 г-экв тиосульфата натрия. Определить содержание сульфата меди в растворе, если он реагирует с иодидом калия с образованием Cu_2I_2 и I_2 , а иод реагирует с тиосульфатом натрия с образованием NaI и $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

Р е ш е н и е. Сульфат меди реагирует с иодидом калия согласно такому уравнению:



Тиосульфат натрия реагирует с иодом по следующему уравнению



Первый вариант. По условию задачи прореагировало 0,02 г-экв, или 0,02 моля, тиосульфата натрия. Из уравнения реакции тиосульфата натрия с иодом видно, что 2 моля тиосульфата натрия реагируют с 1 молем иода, который выделяется, если прореагируют 2 моля сульфата меди, а 0,02 моля тиосульфата натрия реагируют с 0,01 моля иода, который выделяется при реакции иодида калия с 0,02 моля, или 3,2 г ($0,02 \cdot 160 = 3,2$), сульфата меди.

Второй вариант. По условию задачи прореагировало 0,02 г-экв, или 3,16 г ($0,02 \cdot 158 = 3,16$), тиосульфата натрия. Из уравнения реакции тиосульфата натрия с иодом видно, что

$$\begin{array}{l} 316 \text{ г } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ реагируют с } 254 \text{ г } \text{I}_2 \\ 3,16 \text{ г } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad x \text{ г } \text{I}_2 \\ x = \frac{254 \cdot 3,16}{316} = 2,54 \text{ г.} \end{array}$$

Из уравнения реакции иодида калия с сульфатом меди видно, что

$$\begin{array}{l} 254 \text{ г } \text{I}_2 \text{ вытесняются } 320 \text{ г } \text{CuSO}_4 \\ 2,54 \text{ г } \text{I}_2 \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad x_1 \text{ г } \text{CuSO}_4 \\ x_1 = \frac{320 \cdot 2,54}{254} = 3,2 \text{ г.} \end{array}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить количество 40%-ного раствора едкого натра, который нужно прибавить к 600 г воды, чтобы образовался 10%-ный раствор.
О т в е т: 200 г.
2. Определить количество воды, необходимое для приготовления 4,1%-ного раствора сернистой кислоты из 8,96 л сернистого газа (условия нормальные).
О т в е т: 774,4 г.
3. Определить количество 50%-ного раствора серной кислоты, который нужно прибавить к 150 г воды для получения 20%-ного раствора серной кислоты.
О т в е т: 100 г.
4. Определить количество оксида натрия, который нужно растворить в 676 г раствора, содержащего 160 г едкого натра, чтобы получился 40%-ный раствор едкого натра.
О т в е т: 124 г.

5. Определить количество воды, в которой нужно растворить 44,8 л хлороводорода (условия нормальные), чтобы получить 14,6%-ный раствор соляной кислоты.
О т в е т: 427 г.
6. Определить процентную концентрацию раствора, полученного при смешивании 150 г 20%-ного и 250 г 40%-ного растворов нитрата серебра.
О т в е т: 32,5%.
7. Определить молярную концентрацию 27%-ного раствора соляной кислоты, плотность которого равна 1,137 г/см³.
О т в е т: 8,4М.
8. Определить процентную концентрацию 4,97М раствора азотной кислоты, плотность которого равна 1,16 г/см³.
О т в е т: 27%.
9. Определить объемы 10М и 2М растворов соляной кислоты, необходимые для приготовления 200 мл 8М раствора.
О т в е т: 150 мл 10М и 50 мл 2М растворов.
10. Определить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 56 л (условия нормальные) аммиака в 157,5 г воды.
О т в е т: 21,25%.
11. Определить количество хлорида аммония и воды, необходимые для приготовления 200 г 5%-ного раствора.
О т в е т: 10 г NH₄Cl и 190 г воды.
12. Определить количества уксусного ангидрида и воды, необходимые для приготовления 500 г 54 %-ного раствора уксусной кислоты.
О т в е т: 229,5 г уксусного ангидрида и 270,5 г воды.
13. Определить количества медного купороса CuSO₄ · 5H₂O и воды, необходимые для приготовления 200 г 8%-ного раствора сульфата меди.
О т в е т: 25 г медного купороса и 175 г воды.
14. Определить количества медного купороса CuSO₄ · 5H₂O и 8%-ного раствора сульфата меди, необходимые для приготовления 560 г 16%-ного раствора сульфата меди.
О т в е т: 80 г медного купороса и 480 г раствора.
15. Определить количество хлорида калия, который выкристаллизуется при охлаждении 604,4 г насыщенного при 80°С раствора до 20°С (растворимость хлорида калия при 80°С равна 51,1 г, при 20°С — 34 г в 100 г воды).
О т в е т: 68,4 г.
16. Определить количество кристаллогидрата сульфата натрия Na₂SO₄ · 10H₂O, выделившегося при охлаждении 1026,4 г насыщенного при 80°С раствора до 10°С (растворимость безводного сульфата натрия при 80°С равна 28,3 г, а при 10°С — 9 г в 100 г воды).
О т в е т: 395,4 г.
17. На осаждение карбонатов из 500 мл воды израсходовали 0,53 г соды. Определить жесткость воды.
О т в е т: 20 мг-экв/л.
18. Жесткость воды обусловлена содержащимися в ней хлоридами кальция и магния. При действии на 5 л воды раствором, содержащим 5,3 г соды, образовалось 4,52 г карбонатов кальция

и магния. Определить жесткость воды и содержание хлоридов кальция и магния в исходном количестве воды.

О т в е т: 20 мг-экв/л; 2,22 г CaCl_2 и 2,85 г MgCl_2 .

19. Карбонатная жесткость воды равна 20 мг-экв/л. При кипячении 60 л этой воды выделилось 54,2 г осадка — смеси карбоната кальция и основного карбоната магния. Определить состав осадка.

О т в е т: 40 г CaCO_3 и 14,2 г $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

20. Определить жесткость воды, в 20 л которой содержится 4,44 г хлорида кальция.

О т в е т: 4 мг-экв/л.

21. В закрытом сосуде смешали 2,8 л сероводорода и 2,8 л сернистого газа (условия нормальные). Определить количество образовавшейся серы и давление продуктов реакции.

О т в е т: 6 г; 0,25 атм.

22. На окисление сульфата железа (II) в сернокислой среде израсходовали 2,528 г перманганата калия. Определить количество растворенного железного купороса.

О т в е т: 22,24 г.

23. К 10 г смеси солей, содержащей перманганат калия, прибавили концентрированный раствор соляной кислоты. Определить процентное содержание перманганата калия в смеси, если образовалось 2,8 л (условия нормальные) хлора (растворимость хлора в концентрированном растворе соляной кислоты не учитывать).

О т в е т: 79%.

24. Раствор, содержащий 3,792 г перманганата калия, при пропускании через него сернистого газа обесцветился. Определить объем пропущенного через раствор сернистого газа (условия нормальные).

О т в е т: 1,344 л.

25. Пользуясь значениями стандартных потенциалов окислительно-восстановительных систем, определить:

1) какой из окислителей каждой пары обладает более сильными окислительными свойствами:

а) $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$ или $\text{Pb}^{4+} | \text{Pb}^{2+}$;

б) $\text{Au}^{3+} | \text{Au}$ или $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$?

2) какой из восстановителей указанных выше пар обладает наиболее сильными восстановительными свойствами?

3) можно ли окислить бромом H_2SO_3 , NaCl , KI ?

4) какие из приведенных веществ — KNO_2 , FeSO_4 , NaBr — можно окислить перманганатом в кислой среде? Составить уравнения соответствующих реакций.

26. Подобрать коэффициенты в ионных уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$,

2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.

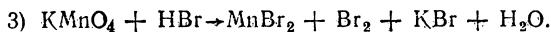
Подсчитать сумму коэффициентов в левых частях уравнений.

О т в е т: 1) 4; 2) 21.

27. Расставить коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $\text{K}_2\text{S} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{S} + \text{KBr}$,

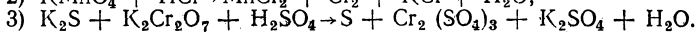
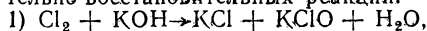
2) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$,



Подсчитать сумму коэффициентов в левых частях уравнений.

О т в е т: 1) 2; 2) 3; 3) 18.

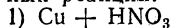
28. Расставить коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:



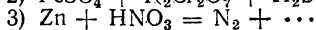
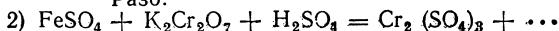
Подсчитать сумму коэффициентов перед продуктом окисления и продуктом восстановления в каждом уравнении.

О т в е т: 1) 6; 2) 7; 3) 4.

29. Дописать уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



Разб.



Разб.

Определить сумму коэффициентов в левых частях уравнений.

О т в е т: 1) 11; 2) 14; 3) 17.

Глава VII. СЕДЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 64. Общая характеристика элементов VII группы

Седьмая группа периодической системы Д. И. Менделеева делится на две подгруппы: главную — подгруппу галогенов — и побочную — подгруппу марганца. В седьмую группу помещают также водород. Так как атом водорода имеет всего один электрон, он должен был бы стоять в первой группе, но по свойствам он имеет мало общего со щелочными металлами и значительно больше похож на галогены. Так, водород, как и галогены, может при взаимодействии с металлами присоединять один электрон, в результате чего образуются гидриды, обладающие свойствами солей. При этом возможно также образование электронной пары.

К числу галогенов относятся пять элементов: фтор, хлор, бром, иод и астат. Последний в природе не встречается и получен искусственным путем, поэтому он изучен хуже остальных четырех галогенов.

Слово галогены означает *солеобразующие*. Это название рассматриваемые элементы получили из-за легкости, с которой они реагируют со многими металлами, образуя соли.

Все галогены имеют на внешнем, валентном электронном слое по семь электронов (s^2p^5). Поэтому они легко присоединяют один электрон, образуя внешний восьмиэлектронный слой, аналогичный внешнему электронному слою инертных газов (s^2p^6).

Химическая активность галогенов находится в зависимости от радиусов их атомов. Так как у фтора валентным является второй слой ($2s^22p^5$), то он легче других галогенов принимает электрон и поэтому является самым активным не только среди галогенов, но и среди всех неметаллов. Он никогда не отдает электроны, а только присоединяет их. За фтором по величине радиуса атома следует хлор ($3s^23p^5$), затем бром ($4s^24p^5$) и, наконец, иод ($5s^25p^5$). Таким образом, по активности галогены можно расположить в ряд: $F > Cl > Br > I$.

Все галогены, кроме фтора, отдавая электроны, образуют соединения, для которых характерны степени окисления 1, 3, 5 и 7. Легче всего отдает электроны иод, затем бром и, наконец, хлор.

В связи с тем, что галогены обладают неодинаковой активностью, более активные из них могут вытеснять менее активные из соединений. Так, хлор может вытеснить бром и иод из соединений, в которых они проявляют отрицательную степень окисления:



В свою очередь бром может вытеснить из соединений иод, а фтор — хлор, бром и иод.

К подгруппе марганца принадлежат марганец, технеций и рений. В отличие от атомов галогенов, атомы элементов подгруппы марганца имеют на внешнем валентном слое не по семь, а по два электрона. Поэтому они совсем не проявляют способности присоединять электроны и образовывать отрицательно заряженные ионы.

Марганец широко распространен в природе. Технеций радиоактивен и в природе не встречается. Он впервые был получен Э. Сегре и К. Перье в 1937 г. Технеций можно выделить из продуктов радиоактивного распада урана в ядерных реакторах. Рений встречается в природе как спутник многих минералов, особенно молибденовых. Он был открыт Ноддаком и Такке в 1925 г. Сплавы, содержащие рений, применяют для изготовления наконечников перьев авторучек, так как небольшие количества рения увеличивают устойчивость сплавов против коррозии. Добавление рения к платине и ее сплавам повышает механическую прочность последних. В этом случае он с успехом заменяет благородный металл иридий. Платино-платинорениевые термпары работают лучше платино-платино-иридиевых, но при очень высоких температурах наблюдаются потери рения вследствие образования летучего соединения Re_2O_7 .

§ 65. Водород

В диссертации М. В. Ломоносова «О металлическом блеске» в 1745 г. впервые было описано получение водорода действием кислоты на железо и другие металлы и была выдвинута гипотеза о том, что водород («горючий пар») представляет собой флогистон. В 1766 г. английский физик и химик Г. Кавендиш (1731—1810) подробно исследовал свойства водорода и выдвинул подобную же гипотезу.

Нахождение в природе. Содержание водорода в земной коре составляет около 1% по весу и 17% общего числа атомов. Водород самый легкий из всех элементов. Он входит в состав воды, которая покрывает около $\frac{3}{4}$ земной поверхности, в состав многих минералов и горных пород, а также всех органических соединений. В свободном состоянии водород встречается в небольших количествах в верхних слоях атмосферы и в некоторых природных горючих газах.

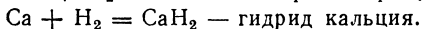
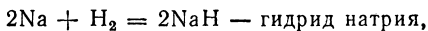
Физические свойства. Водород при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха. Он в 14,5 раза легче воздуха, слабо растворим в воде (в 100 объемах воды растворяется 2 объема водорода). При температуре -253°C и атмосферном давлении переходит в жидкое состояние, а при -259°C затвердевает. Из-за малой молекулярной массы он легко диффундирует (проходит) через пористые перегородки и даже через нагретую металлическую перегородку. При повышенной температуре водород хорошо растворим во многих металлах (никеле, платине, палладии).

Водород существует в виде трех изотопов: *протий* — с массовым числом 1, *дейтерия* — с массовым числом 2 и *трития* — с массовым числом 3. Основную часть природного водорода (99,98%) составляет протий.

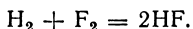
Химические свойства. Атом водорода имеет один электрон. При образовании химических соединений он почти всегда отдает электрон, приобретая заряд $+1$.

Из-за малого заряда ядра атом водорода сравнительно слабо притягивает электроны и может присоединить их только тогда, когда другой элемент легко их отдает. В этом случае атом водорода образует устойчивую двухэлектронную оболочку инертного газа гелия.

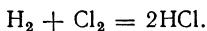
Щелочные и щелочноземельные металлы легко отдают электроны водороду. Реакция протекает при нагревании металлов в атмосфере водорода и сопровождается образованием солеобразных соединений — гидридов:



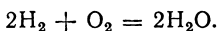
Более характерны соединения водорода, в которых он проявляет положительную степень окисления. Он взаимодействует почти со всеми неметаллами, причем в зависимости от активности неметалла реакция протекает с различной скоростью. Так, с фтором водород взаимодействует всегда со взрывом:



С хлором он взаимодействует более спокойно. Реакция водорода с хлором в темноте и без нагревания протекает довольно медленно, на свету — значительно быстрее, а при наличии инициатора (искра, нагревание) реакция может протекать моментально, со взрывом. Водород хорошо горит в атмосфере хлора. Во всех случаях реакция протекает согласно уравнению

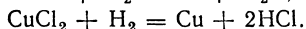
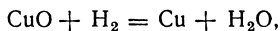


Бром и йод реагируют с водородом очень медленно. Так же активно, как с хлором, взаимодействует водород с кислородом. Реакция водорода с кислородом протекает согласно уравнению



Кислород и хлор могут образовывать с водородом так называемые *гремучие смеси*, которые при наличии инициатора взрываются, поэтому работать с водородом нужно весьма осторожно.

Водород может отнимать кислород или галогены от многих металлов и неметаллов. В этом случае он выступает как восстановитель и используется для получения свободных металлов:

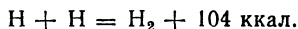


Такие реакции протекают при высокой температуре. Чем активнее металл, тем труднее его оксиды или хлориды реагируют с водородом.

С большинством неметаллов водород взаимодействует либо только при высокой температуре (сера, селен), либо при высоких температуре и давлении (азот), либо в присутствии катализаторов.

Атомарный водород более активен, чем молекулярный, поэтому все характерные для водорода реакции с атомарным водородом протекают более энергично. Атомарный водород может восстанавливать многие металлы из их солей, находящихся в водных растворах.

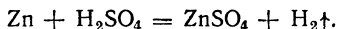
Образование молекулы водорода из атомов является экзотермической реакцией:



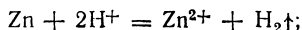
Если направить ток газа, содержащего атомарный водород, на твердое тело, то за счет образования молекул водорода из атомов температура поверхности тела повысится до 4000°C . Эта реакция используется при сварочных работах.

Получение. В лабораторных условиях водород получают:

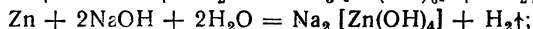
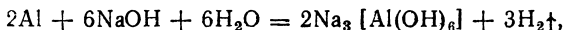
1) взаимодействием металла (чаще всего цинка) с соляной или разбавленной серной кислотой (реакцию проводят в аппарате Киппа):



В ионной форме это уравнение имеет следующий вид:



2) взаимодействием со щелочами металла, гидроксид которого обладает амфотерными свойствами (алюминий, цинк):



3) электролизом воды. Для увеличения электропроводности воды к ней прибавляют электролит — щелочь или сульфат щелочного металла. Хлориды для этой цели менее пригодны, так как при их разложении на аноде выделяется хлор.

В промышленности водород получают:

1) как побочный продукт при производстве хлора и гидроксидов щелочных металлов методом электролиза растворов их хлоридов;

2) конверсией (превращением) углерода и водяных паров. Для этого в специальных газогенераторах в результате взаимодействия водяных паров с раскаленным углеродом (углем) получают смесь водорода с монооксидом углерода:

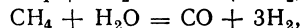
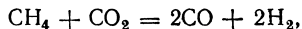


Образовавшуюся газовую смесь вместе с парами воды пропускают над раскаленным монооксидом железа, играющим роль катализатора:



а затем — через воду или раствор щелочи для поглощения CO_2 ;

3) конверсией метана с водяным паром, углекислым газом или смесью водяных паров и углекислого газа:



Эти процессы протекают при температуре около 1000°C . Катализирует их никель с добавками оксидов магния, алюминия и других металлов.

Применение. Водород является ценным сырьем для химической промышленности. Его используют для получения аммиака и синтетического метилового спирта, для гидрогенизации твердого топлива и жиров (превращения жидких жиров в твердые). Значительное количество водорода используется для получения различных металлов и неметаллов (германий, галлий, цирконий, гафний, вольфрам, молибден и др.) в промышленности путем восстановления их оксидов или галогенидов. Используя высокую температуру горения водорода в кислороде, его применяют при резке и сварке металлических конструкций.

§ 66. Хлор

Хлор был открыт шведским химиком К. В. Шееле в 1774 г.

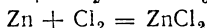
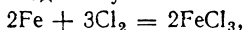
Нахождение в природе. В свободном состоянии хлор в природе не встречается из-за своей высокой активности. Широко распространены его соединения — хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, из которых основными являются *каменная (поваренная) соль* NaCl , *сильвинит* $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ и *карналлит* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хлориды других металлов могут быть примесями к названным минералам. Значительные количества хлоридов содержатся в морской воде.

Физические свойства. При обычных условиях хлор — газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха, ядовит. В одном объеме воды растворяется при 20°C около двух объемов хлора. Такой раствор называется *хлорной водой*. При температуре -34°C и атмосферном давлении хлор переходит в жидкое состояние, а при -101°C затвердевает. Чтобы перевести хлор в жидкое состояние при комнатной температуре, достаточно сжать его до 6 атм. Хлор хорошо растворяется во многих органических растворителях, особенно в четыреххлористом углероде, с которым он не взаимодействует.

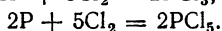
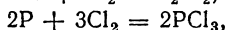
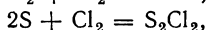
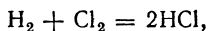
Химические свойства. На внешнем электронном слое атома хлора находится 7 электронов. При образовании химических соединений хлор может присоединять один электрон либо отдавать 1, 3, 5 или 7 электронов.

В отсутствие влаги хлор малоактивен, но в присутствии даже следов влаги его химическая активность резко возрастает.

Хлор хорошо взаимодействует с металлами:

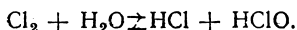


и со многими неметаллами:



С кислородом, углеродом и азотом хлор непосредственно не реагирует.

При взаимодействии с водой хлор образует две кислоты: хлороводородную и хлорноватистую:



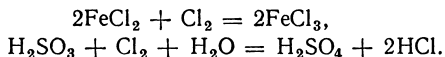
Если хлор пропускать через холодный водный раствор едкого натра, то образуются соли этих кислот:



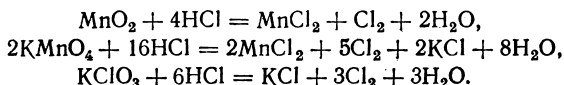
Полученный раствор называется *жавелевой водой*. Хлорная и жавелевая вода обладают сильными окислительными свойствами, обусловленными наличием аниона ClO^- .

При нагревании хлор легко взаимодействует со многими органическими веществами. В предельных и ароматических углеводородах он замещает водород, образуя хлорорганическое соединение и хлороводород. К непредельным углеводородам он присоединяется по месту двойной и тройной связей. Энергично воздействуя на органические вещества, хлор отнимает водород, при этом образуется хлороводород, а углерод выделяется в виде сажи.

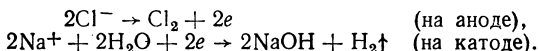
Будучи сильным окислителем, хлор взаимодействует со сложными соединениями, в состав которых входят элементы, способные окисляться до более высокого валентного состояния:



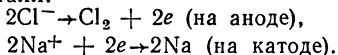
Получение. В лабораторных условиях хлор можно получить действием концентрированной соляной кислоты на различные окислители, такие, как диоксид марганца (при нагревании), перманганат калия, бертолетова соль:



В промышленности хлор получают электролизом растворов или расплавов хлоридов щелочных металлов. При электролизе растворов на аноде выделяется хлор, а в катодном пространстве образуется щелочь и выделяется водород:



Катодное и анодное пространства должны быть обязательно разделены полупроницаемой диафрагмой. При электролизе расплава хлорида щелочного металла на аноде выделяется хлор, а на катоде — щелочной металл:

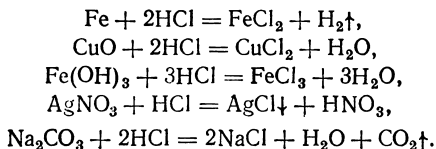


Применение. Ежегодное мировое потребление хлора составляет около 1 млн. т. Он используется для отбеливания бумаги и тканей, для дезинфекции питьевой воды, для производства различных ядохимикатов, соляной кислоты, хлорорганических веществ и растворителей, а также в лабораторной практике.

Хлороводород и соляная кислота. *Хлороводород* представляет собой бесцветный газ с резким характерным удушливым запахом. Он в 1,26 раза тяжелее воздуха. В 1 л воды растворяется около 500 л хлороводорода. При атмосферном давлении и температуре

—84° С хлороводород переходит в жидкое состояние, а при температуре —112° С затвердевает.

Сухой хлороводород не взаимодействует даже с активными металлами, а в присутствии следов влаги такая реакция протекает довольно энергично. Раствор хлороводорода в воде называется *соляной кислотой*. Это сильная кислота, она реагирует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями:

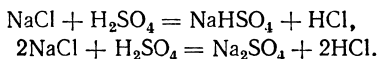


Кроме общих свойств, характерных для каждой сильной кислоты, соляная кислота обладает восстановительными свойствами: концентрированная кислота реагирует с различными окислителями, выделяя свободный хлор.

Соли соляной кислоты называются *хлоридами*. Большинство из них хорошо растворяется в воде и полностью диссоциирует на ионы. Слаборастворимыми являются хлорид серебра AgCl, хлорид свинца PbCl₂, хлорид одновалентной ртути Hg₂Cl₂ (каломель) и хлорид одновалентной меди CuCl.

Хлороводород может присоединяться к непредельным углеводородам по месту двойной и тройной связей, образуя хлорпроизводные органические вещества.

В лабораторных условиях хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на сухой хлорид натрия:



Первая из этих реакций протекает до конца при слабом нагревании, вторая — при более высоких температурах, поэтому в лаборатории следует получать хлороводород по первой реакции, для чего количество серной кислоты надо брать из расчета получения кислой соли NaHSO₄.

В промышленности хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на хлорид натрия (по второму уравнению реакции), а также путем сжигания водорода в атмосфере хлора. Хлороводород в значительных количествах образуется как побочный продукт различных производств хлорирования насыщенных органических соединений.

Соляную кислоту получают растворением хлороводорода в воде. Этот процесс осуществляют в специальных поглотительных башнях, в которых жидкость пропускают сверху вниз, а газ подают снизу вверх (принцип противотока). В башнях свежие порции воды встречаются с газовым потоком, содержащим сравнительно мало хлороводорода, а газ с высоким содержанием хлороводорода встречается с концентрированной соляной кислотой. Так как растворимость газа в жидкости пропорциональна его концентрации в газовой фазе, то при таком методе достигается полное насыщение раствора хлороводородом. Насыщенный при комнатной темпера-

туре водный раствор хлороводорода, т. е. концентрированная соляная кислота, может содержать не более 42% хлороводорода, и его плотность не превышает 1,20 г/см³.

Соляную кислоту хранят и транспортируют в стальных цистернах, покрытых изнутри кислотоупорной резиной, или в стеклянных баллонах.

Хлороводород, соляная кислота и ее соли широко применяются в промышленности и в лабораторной практике. Хлороводород применяют в органическом синтезе для получения хлорорганических соединений.

Соляную кислоту применяют для получения солей в промышленности, для травления металлов в технике, а также как реактив в химических лабораториях.

Наибольшее применение находят следующие соли соляной кислоты:

каменная, или поваренная, соль NaCl. Применяется как сырье для получения хлора, едкого натра, металлического натрия, хлороводорода и соды;

хлорид калия KCl. Применяется как калийное удобрение, а также как сырье для получения поташа и других калийных солей;

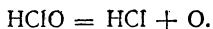
хлорид кальция CaCl₂. Безводная соль применяется для осушения газов и многих органических веществ. При этом образуется кристаллогидрат CaCl₂ · 6H₂O;

хлорид бария BaCl₂. Применяется как ядохимикат в сельском хозяйстве;

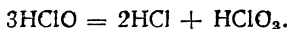
хлорид цинка ZnCl₂. Применяется при пайке для снятия пленки оксидов (травление металла), а также для пропитки шпал и телеграфных столбов с целью предохранения их от гниения.

Кислородные соединения хлора. Хлор образует четыре кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую, хлористую, хлорноватую и хлорную.

Хлорноватистая кислота HClO образуется при взаимодействии хлора с водой. Эта слабая кислота очень неустойчива. Разложение хлорноватистой кислоты может происходить по-разному. Под действием солнечного света хлорноватистая кислота разлагается, образуя атомарный кислород:

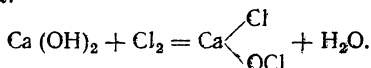


При нагревании хлорноватистой кислоты в темноте в присутствии ее соли реакция разложения протекает по уравнению



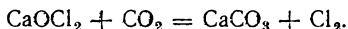
Оксид хлора (I) Cl₂O можно считать ангидридом хлорноватистой кислоты. Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — очень сильные окислители. Они образуются наряду с хлоридами при взаимодействии хлора с растворами щелочей при комнатной и более низкой температуре.

Наибольшее распространение из таких смесей получила *хлорная (белильная) известь* CaCl(OCl), или CaOCl₂. Она образуется при взаимодействии хлора с порошкообразным гидроксидом кальция — пушонкой:

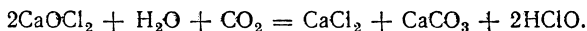


Качество хлорной извести определяется содержанием в ней хлора в виде гипохлорит-иона.

Хлорная известь является очень сильным окислителем. Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе, она разлагается, выделяя хлор:

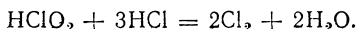


Под действием воды и углекислого газа разложение ее протекает с образованием хлорноватистой кислоты:



Хлорная известь применяется как отбеливающее и дезинфицирующее вещество.

Хлористая кислота HClO_2 образуется как промежуточный продукт электролиза хлорида калия или натрия в отсутствие диафрагмы между катодным и анодным пространствами. Это — слабая, неустойчивая кислота. Как и хлорноватистая, хлористая кислота — очень сильный окислитель. При ее взаимодействии с концентрированной соляной кислотой выделяется хлор:



Ни хлористая кислота, ни ее соли практического значения не имеют.

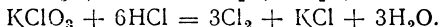
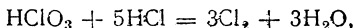
Хлорноватая кислота HClO_3 образуется при действии на ее соли (х л о р а т ы) серной кислоты. Хлораты образуются при электролизе хлоридов в отсутствие диафрагмы между катодным и анодным пространствами, а также при растворении хлора в горячем растворе щелочи:



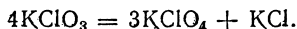
Образующийся хлорат калия (*бертолетова соль*) слабо растворяется в воде и в виде белого осадка может быть легко отделен от других солей.

Хлорноватая кислота может существовать только в разбавленных растворах. Концентрированный раствор хлорноватой кислоты может самопроизвольно взрываться, особенно в присутствии восстановителей.

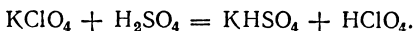
Как кислота, так и ее соли — довольно сильные окислители. При взаимодействии их с концентрированной соляной кислотой выделяется хлор:



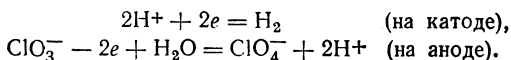
Хлораты применяются для получения кислорода в лабораторных условиях, для производства взрывчатых веществ, а также для получения солей *хлорной кислоты* — *перхлоратов*. При нагревании бертолетовой соли в присутствии диоксида марганца MnO_2 , играющего роль катализатора, выделяется кислород. Без катализатора кислород не образуется. Реакция разложения сопровождается образованием солей хлороводородной и хлорной кислот (перхлоратов):



При действии концентрированной серной кислоты на перхлораты можно получить *хлорную кислоту* HClO_4 :



Это наиболее сильная кислота. Из всех кислородсодержащих кислот хлора она наиболее устойчива, но безводная, при нагревании или встряхивании она может разлагаться со взрывом. Разбавленные растворы хлорной кислоты устойчивы и безопасны в работе. Из слаборастворимых солей хлорной кислоты известны соли калия, рубидия, цезия, аммония и большинства органических оснований. В промышленности перхлорат калия получают электролитическим окислением бертолетовой соли:



§ 67. Бром

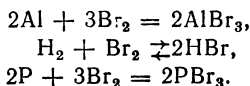
Бром был открыт французским химиком А. Ж. Баларом в 1826 г.

Нахождение в природе. В свободном состоянии бром в природе не встречается. Он не образует также самостоятельных минералов. Распространены соединения брома — соли щелочных металлов. Он входит как примесь в состав минералов, содержащих хлор: *каменной соли, сильвинита и карналлита*. Бром встречается также в водах некоторых озер и буровых скважин.

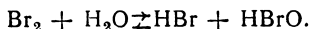
Физические свойства. Бром — легколетучая красно-бурая жидкость с неприятным удушливым запахом. Кипит при $58,8^\circ \text{C}$ и затвердевает при $-7,3^\circ \text{C}$. В 1 л воды при 20°C растворяется 35 г брома. Значительно лучше бром растворяется в органических растворителях.

Химические свойства. По химическим свойствам бром напоминает хлор. На внешнем электронном слое его атома находится 7 электронов, поэтому атом брома может присоединять один электрон или отдавать 1, 3, 5 и 7 электронов.

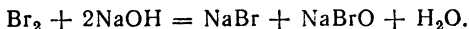
Подобно хлору бром может взаимодействовать с металлами и неметаллами:



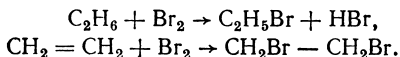
Все реакции с бромом протекают менее энергично, чем с хлором, иногда (например, при реакциях с водородом) только при нагревании. При растворении брома в воде часть его взаимодействует с водой, образуя бромоводородную и бромноватистую кислоты:



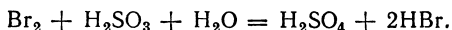
При растворении брома в щелочах на холоду образуются соли этих кислот:



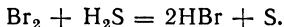
При нагревании бром взаимодействует с предельными и непредельными углеводородами менее активно, чем хлор:



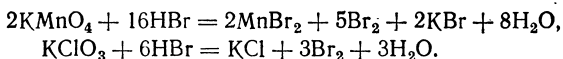
Бром, как и хлор, является окислителем. Так, он легко окисляет сернистую кислоту до серной:



Если добавить раствор сероводорода к бромной воде, красноватая окраска исчезнет и раствор помутнеет вследствие выделения серы:



Получение. В лабораторных условиях бром можно получить аналогично хлору — действием бромоводородной кислоты или ее солей на различные окислители (MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 и др.):



В промышленности бром получают, вытесняя его хлором из бромидов:

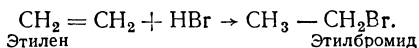


Применение. Бром применяют для получения различных броморганических веществ, используемых в лакокрасочной и фармацевтической промышленности. Значительное количество его расходуется для производства бромида серебра, используемого как светочувствительное вещество в кинофотопромышленности.

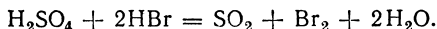
Бромоводород и бромоводородная кислота. *Бромоводород* — бесцветный газ с резким запахом. При температуре $-66,8^\circ\text{C}$ он переходит в жидкость, а при $-87,0^\circ\text{C}$ затвердевает. В 1 л воды при 0°C растворяется около 500 л бромоводорода.

Химические свойства бромоводорода и его водного раствора — бромоводородной кислоты — аналогичны свойствам хлороводорода и соляной кислоты, но бромоводородная кислота является более сильной кислотой и более сильным восстановителем.

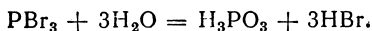
Бромоводород легко взаимодействует с ненасыщенными углеводородами, образуя броморганические производные соответствующих насыщенных углеводородов:



Бромоводород нельзя получить аналогично хлороводороду действием концентрированной серной кислоты на бромид калия или натрия, так как значительная часть образующегося бромоводорода окисляется серной кислотой до свободного брома:



Свободный от брома бромоводород получают взаимодействием фосфортрибромида с водой:



Бромоводородную кислоту используют для получения бромидов различных металлов, в частности бромида серебра. Большинство солей бромоводородной кислоты (б р о м и д о в) растворимо в воде.

Нерастворимыми солями являются бромиды серебра AgBr , одновалентной ртути Hg_2Br_2 , свинца PbBr_2 и одновалентной меди CuBr .

Кислородные соединения брома аналогичны кислородным соединениям хлора, но кислоты являются более слабыми электролитами и более слабыми окислителями. Кроме *бромата калия* KBrO_3 , который применяется в аналитической химии, они практического значения не имеют.

§ 68. Иод

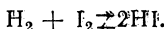
Иод был открыт в 1811 г. французским химиком-селитроваром Б. Куртуа.

Нахождение в природе. Иод встречается в составе солей щелочных металлов как примесь к минералам хлора. Соли иода содержатся в водах буровых скважин. Заметные количества иода содержатся в некоторых морских водорослях, зола которых используется как сырье для получения иода.

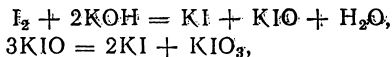
Физические свойства. Иод представляет собой твердое темное серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском.

При нагревании иод легко возгоняется, образуя фиолетовые пары. При быстром повышении температуры он плавится (при 114°C) и кипит (при 183°C). Иод хорошо растворим в органических растворителях, в водном растворе KI и слабо растворим в воде (примерно 1 : 5500).

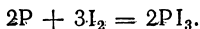
Химические свойства. По химическим свойствам иод аналогичен хлору и бром, но менее активен. Он взаимодействует с водородом только при нагревании, причем реакция протекает не до конца:



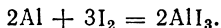
С водой иод почти не реагирует, со щелочью реагирует подобно хлору и бром:



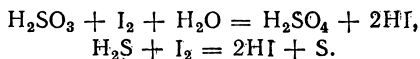
При нагревании иод взаимодействует с фосфором:



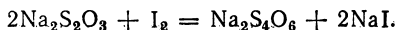
В присутствии воды (катализатора) иод легко реагирует с алюминием:



Иод может также окислять сернистую кислоту и сероводород:

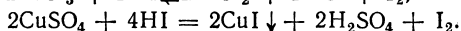
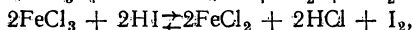


Иод хорошо взаимодействует с тиосульфатом натрия:

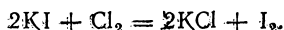


Весьма характерной является реакция иода с разбавленным раствором крахмала, приобретающим темно-синюю окраску. Эти реакции используются в аналитической химии.

Получение. В лаборатории иод можно получить аналогично хлору и бромю действием концентрированной иодоводородной кислоты на различные окислители (MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 , KBrO_3 , FeCl_3 и CuSO_4):



В промышленности иод получают действием хлора на иодиды:



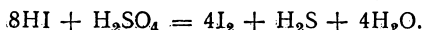
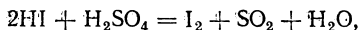
Применение. Иод применяют в медицине в виде иодной настойки (5%-ный водно-спиртовый раствор), а также в составе многих медицинских препаратов. Недостаток иода в организме приводит к серьезным заболеваниям (зоб).

Иодоводород и иодоводородная кислота. *Иодоводород* — бесцветный газ с резким запахом. При температуре $-35,4^\circ\text{C}$ он превращается в жидкость, а при $-50,8^\circ\text{C}$ затвердевает. В 1 л воды растворяется около 500 л иодоводорода. Раствор иодоводорода в воде (*иодоводородная кислота*) является более сильной кислотой, чем соляная и бромоводородная.

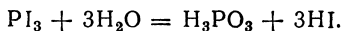
Иодоводородная кислота — сильный восстановитель, она окисляется до свободного иода даже кислородом воздуха, вследствие чего ее раствор со временем окрашивается в бурый цвет. На свету окисление проходит более энергично, поэтому растворы иодоводородной кислоты следует хранить в темной стеклянной посуде.

Почти все соли иодоводородной кислоты — и о д и д ы хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми солями иодоводородной кислоты являются *иодид серебра* AgI , *иодид одновалентной ртути* Hg_2I_2 , *иодид свинца* PbI_2 , *иодид одновалентной меди* CuI .

Получить иодоводородную кислоту действием концентрированной серной кислоты на иодид калия или натрия невозможно, так как почти весь образующийся иодоводород окисляется серной кислотой до свободного иода:



Иодоводород получают действием воды на фосфортриидид:



Иодоводородная кислота имеет ограниченное применение.

Кислородные соединения иода аналогичны кислородным соединениям брома. Слабые кислоты HIO , HIO_2 и HIO_3 являются также слабыми окислителями. Они находят применение лишь в лабораторной практике.

Фтор в свободном состоянии впервые получил в 1886 г. французский химик А. Муассан.

Нахождение в природе. В природе встречаются соли фтора. Наиболее распространен минерал *флюорит (плавиковый шпат)* CaF_2 . Фтор входит в состав различных горных пород (*фосфоритов* и, особенно, *апатитов*).

Физические свойства. В обычных условиях фтор представляет собой газ, в толстых слоях окрашенный в зеленовато-желтый цвет, обладает характерным резким запахом. При $-181,1^\circ \text{C}$ фтор переходит в жидкое состояние, а при $-219,6^\circ \text{C}$ затвердевает. Растворимость фтора не изучена, так как почти все растворители им разрушаются.

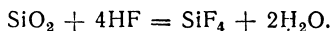
Химические свойства. На внешнем электронном слое атома фтора находится 7 электронов. Так как этот слой находится ближе к ядру, чем у атомов хлора, брома и йода, то фтор сильнее всех галогенов притягивает электрон. Этим объясняется исключительно высокая химическая активность фтора. Фтор может только принимать электрон и никогда его не отдает. Он взаимодействует почти со всеми элементами, причем реакции протекают более энергично, чем с хлором или кислородом (некоторые металлы — Pb , Cu , Ni , Mg — образуют на поверхности плотную пленку фторида, которая препятствует дальнейшему прохождению реакции).

Неметаллы в порошкообразном состоянии реагируют с фтором очень энергично, а в компактном состоянии значительно труднее. Так, аморфный углерод в виде сажи сгорает в атмосфере фтора мгновенно, а графит реагирует при высокой температуре. С кислородом и азотом фтор непосредственно не взаимодействует.

Получение. Выделение фтора в свободном состоянии сильно затруднено ввиду его чрезвычайно высокой активности. Получают его в небольших количествах электролизом расплава бифторида калия $\text{KF} \cdot \text{HF}$ в свинцовой аппаратуре.

Применение. Свободный фтор применяется редко. Его используют для производства некоторых пластмасс (тефлон), высокотемпературных смазочных масел, жидкостей для холодильных машин и др.

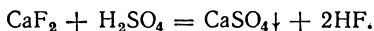
Фтороводород, плавиковая кислота. Фтороводород представляет собой жидкость, кипящую при $+19,9^\circ \text{C}$ и затвердевающую при $-83,1^\circ \text{C}$. Он обладает резким характерным запахом, с водой смешивается в любых соотношениях. Раствор фтороводорода в воде называется *фтороводородной*, или *плавиковой, кислотой*. В отличие от других галогеноводородных кислот, плавиковая кислота слабая, но она хорошо реагирует со многими металлами, оксидами, основаниями и солями. Она образует прочные комплексные фториды. Кроме того, плавиковая кислота взаимодействует с диоксидом кремния, образуя летучее соединение SiF_4 :



Так как в состав стекла входит значительное количество диоксида кремния, то плавиковая кислота разъедает стекло, поэтому хранить ее можно в полиэтиленовой, эбонитовой посуде или в стеклянной, покрытой изнутри слоем парафина.

Фтороводород применяется для получения фторорганических веществ, используемых в производстве фторопластов, а также в производстве многих редких металлов.

Для получения фтороводорода действуют серной кислотой на плавиковый шпат CaF_2 :



Фтороводород образуется также как побочный продукт при переработке апатита.

Кислородсодержащих кислот фтор не образует, хотя соединения фтора с кислородом известны.

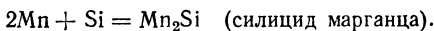
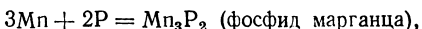
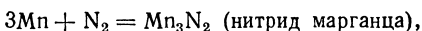
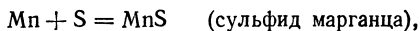
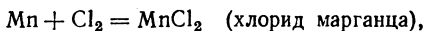
§ 70. Марганец

Марганец впервые получили Шееле и Ган в 1774 г.

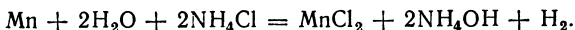
Нахождение в природе. Марганец принадлежит к распространенным элементам. В небольшом количестве он встречается во многих горных породах. Его кислородные соединения: минерал *пиролюзит* $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *марганцевый шпат* MnCO_3 . Марганец входит как примесь в состав всех железных руд.

Физические свойства. Марганец — серебристо-белый металл, довольно твердый и хрупкий. Плотность его $7,2 \text{ г/см}^3$. По своим свойствам он во многом похож на железо, однако плавится при более низкой температуре (1260°C). На воздухе покрывается пестрыми пятнами оксидной пленки, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Расплавленный марганец кипит при 2120°C . С железом марганец образует сплавы с любым соотношением компонентов.

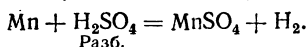
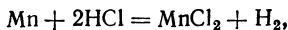
Химические свойства. Марганец может существовать в различных степенях окисления: 2, 3, 4, 6 и 7, но наиболее устойчивыми и распространенными являются те соединения, в которых степень его окисления равна 2, 4, 6, 7. При взаимодействии металлического марганца с неметаллами образуются соединения двухвалентного марганца:



Марганец легко растворяется в воде в присутствии хлорида аммония, который препятствует осаждению гидроксида марганца:

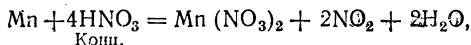


При растворении марганца в кислотах-неокислителях выделяется водород:

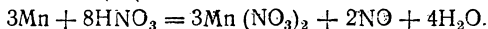


Разб.

При растворении марганца в концентрированной серной кислоте выделяется сернистый газ, в азотной — оксиды азота:

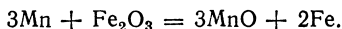


Конц.



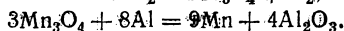
Разб.

Марганец может восстанавливать оксиды многих металлов. Это его свойство используется в металлургии при выплавке сталей:

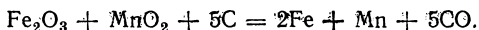


В мелкораздробленном состоянии (порошок) марганец значительно более реакционноспособен, чем в компактном.

Получение. Металлический марганец получают восстановлением его оксидов алюминием. Реакция природного диоксида марганца с алюминием протекает очень бурно, поэтому диоксид марганца предварительно прокаливают. Образовавшийся при этом смешанный оксид марганца реагирует с алюминием более спокойно:



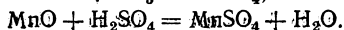
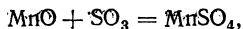
Для получения сплава марганца с железом — ферромарганца смесь железной руды и диоксида марганца восстанавливают коксом:



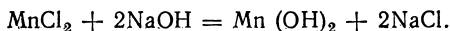
Применение. Металлический марганец и ферромарганец применяют в металлургии.

Кислородные соединения марганца. Марганец образует оксиды MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 и соответствующие им соединения. Наиболее устойчивыми и распространенными являются производные оксидов MnO , MnO_2 и Mn_2O_7 .

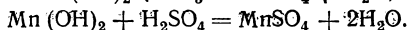
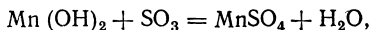
Моноксид марганца MnO — порошок зеленовато-серого цвета. При нагревании легко окисляется кислородом воздуха до диоксида. Как основной оксид MnO взаимодействует с кислотными оксидами и кислотами, но в воде практически не растворим:



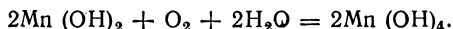
Гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ образуется при взаимодействии солей марганца (II) со щелочами:



Основные свойства гидроксида марганца (II) проявляются в его взаимодействии с кислотными оксидами и кислотами:



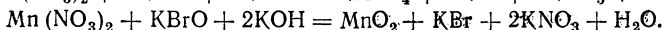
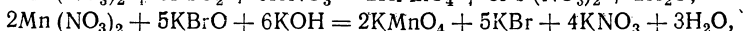
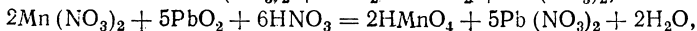
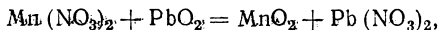
На воздухе белый гидроксид марганца (II) легко окисляется кислородом, переходя в бурый гидроксид марганца (IV):



Гидроксид марганца (IV) легко теряет воду, поэтому более правильно выражать его формулой $x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Большинство солей марганца (II) хорошо растворимо в воде. В сухом виде их кристаллогидраты окрашены в слабо-розовый цвет. Нерастворимыми солями марганца (II) являются карбонат MnCO_3 , сульфид MnS и фосфат $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

При действии сильных окислителей марганец (II) может окисляться как до диоксида, так и до перманганата. Реакция может протекать как в кислой, так и в щелочной среде:

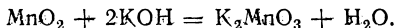


Диоксид марганца, или оксид марганца (IV), MnO_2 — вещество темно-серого цвета. При нагревании на воздухе до 530°C диоксид марганца разлагается, выделяя кислород. В вакууме или в присутствии восстановителя эта реакция протекает значительно интенсивнее.

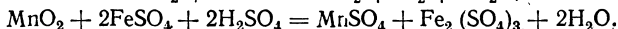
При кипячении диоксида марганца с концентрированной серной или концентрированной азотной кислотой образуется соль марганца (II) и выделяется кислород:



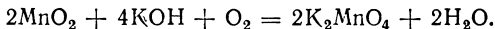
При сплавлении диоксида марганца со щелочью без доступа кислорода образуются **манганиты** или **манганаты** (IV):



Диоксид марганца обладает ярко выраженными окислительными свойствами, которые проявляются в кислой среде:



В расплавленных щелочах под действием кислорода воздуха диоксид марганца окисляется до **манганата** (VI), который используется для получения **перманганата**:

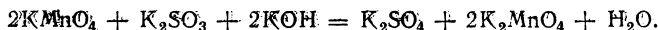


Марганцевая, или **перманганатная**, кислота HMnO_4 большого значения не имеет, но ее соли, особенно KMnO_4 (перманганат калия), широко применяются в лабораторной практике, промышленности, медицине и в быту.

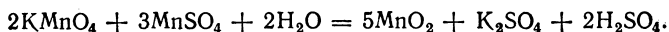
Перманганат калия является очень сильным окислителем. В зависимости от среды марганец может восстанавливаться до различной степени окисления. В кислой среде марганец любой степени окисления всегда восстанавливается до марганца (II):



В щелочной среде перманганат калия восстанавливается до манганата:

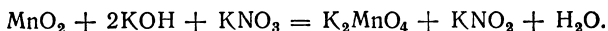


В нейтральной и слабощелочной среде перманганат калия восстанавливается до диоксида марганца:



Раньше перманганат калия получали:

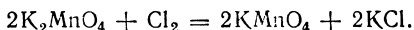
1) сплавлением диоксида марганца со щелочью и селитрой:



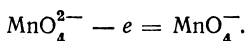
Образовавшийся манганат калия в растворе самопроизвольно распадался на перманганат калия и диоксид марганца:



2) окислением манганата:



В настоящее время перманганат калия получают электролитическим окислением манганата:



Перманганат калия применяют как окислитель для отбели шерсти, хлопка, прядильных волокон, для осветления масел, окисления различных органических веществ. В лабораторной практике он применяется для получения хлора и кислорода:



В аналитической химии перманганат калия применяют для количественного определения веществ, обладающих восстановительными свойствами (Fe^{2+} , Cu^+ , H_2O_2 и др.) Этот метод анализа называется *перманганатометрией*.

Глава VIII. ШЕСТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 71. Общая характеристика элементов VI группы

К главной подгруппе шестой группы относятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. Побочная подгруппа включает хром, молибден и вольфрам.

Атомы кислорода и элементов главной подгруппы на внешнем электронном слое содержат по 6 электронов, поэтому они могут либо присоединять 2 электрона, либо (все, кроме кислорода) отдавать 4 или 6 электронов. Закономерность изменения активности элементов подгруппы серы такая же, как и в подгруппе галогенов: легче всего окисляются теллуриды, затем селениды и сульфиды. Из кислородных соединений серы наиболее устойчивыми являются соединения шестивалентной серы, а для теллура — соединения четырехвалентного теллура. Соединения селена занимают промежуточное положение.

Соединения селена и теллура с различными металлами (индием,

таллием и др.) обладают очень ценными полупроводниковыми свойствами и широко применяются в радиотехнике.

Атомы элементов побочной подгруппы (подгруппы хрома) на внешнем электронном слое имеют один (хром и молибден) или два (вольфрам) электрона. Поэтому они не присоединяют электроны. Высшие кислородные соединения хрома, молибдена и вольфрама имеют большое сходство с кислородными соединениями серы, селена и теллура.

Все металлы подгруппы хрома находят широкое практическое применение.

Молибден был впервые получен К. Шееле в 1778 г. Он используется в производстве сталей высокой прочности и вязкости, применяющихся для изготовления оружейных стволов, танковой брони, валов и т. д. При высокой температуре молибден испаряется, поэтому он мало пригоден для изготовления нитей накала, но для изготовления держателей нитей накала в лампах он является незаменимым, так как очень хорошо сплавляется со стеклом.

Вольфрам применяется для получения специальных сталей. Добавка вольфрама увеличивает твердость, эластичность и прочность стали. Вместе с хромом он придает стали свойство сохранять твердость при очень высоких температурах, поэтому такие сорта стали применяются для изготовления резцов к токарным станкам, работающим на больших оборотах (быстрорежущих). Чистый вольфрам благодаря наивысшей среди металлов температуре плавления (3400°C) применяется для изготовления нитей в лампах накаливания. Карбид вольфрама отличается очень большой твердостью и является основной составной частью тугоплавких сплавов.

§ 72. Кислород

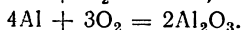
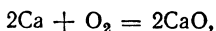
Кислород был открыт шведским химиком К. Шееле в 1772 г. и английским химиком Д. Пристли в 1774 г.

Нахождение в природе. Кислород является наиболее распространенным в земной коре элементом, его весовое содержание в ней составляет 49,13%. Свободный кислород содержится в атмосфере (около 23% по весу), входит в состав воды (88,9%), всех оксидов, из которых состоит земная кора, а также в состав многих органических веществ растительного и животного происхождения.

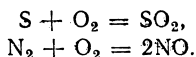
Физические свойства. Кислород при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха, слабо растворим в воде (в одном объеме воды при 0°C растворяется 5 объемов, а при 20°C — 3 объема кислорода) и в других растворителях. Кислород при атмосферном давлении сжижается при -183°C , а затвердевает при -219°C . В жидком и твердом состояниях кислород окрашен в голубой цвет, он притягивается магнитом.

Химические свойства. Кислород — активный неметалл. Во всех соединениях, кроме соединений со фтором, он проявляет степень окисления —2.

Кислород взаимодействует со всеми металлами, кроме золота и платиновых металлов, образуя основные и амфотерные оксиды:



Кислород взаимодействует также со всеми щеметаллами, кроме галогенов, при этом образуются кислотные или несолообразующие оксиды:



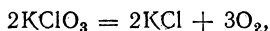
Оксиды золота, платиновых металлов и галогенов получают косвенным путем.

Кислород взаимодействует с органическими и неорганическими веществами. Из неорганических веществ с кислородом хорошо взаимодействуют сера, углерод, многие сульфиды металлов и другие соединения, которые горят в атмосфере кислорода и на воздухе. Исключение составляют галогенопроизводные с большим содержанием галогена (хлороформ, четыреххлористый углерод, полихлорпроизводные этана и др.).

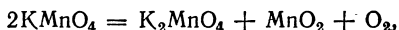
В атомарном состоянии кислород более активен, чем в молекулярном. Это свойство используют для отбеливания различных материалов (легче разрушаются окрашивающие органические вещества). В молекулярном состоянии кислород может существовать в виде кислорода O_2 и озона O_3 , т. е. для него характерно явление *аллотропии*.

Получение. В лабораторных условиях кислород можно получить:

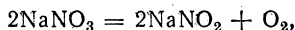
1) разложением бертолетовой соли при нагревании в присутствии диоксида марганца (катализатор):



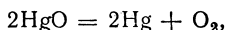
2) разложением перманганата калия при нагревании:



3) разложением нитратов щелочных металлов:



4) разложением оксида ртути:



5) электролизом воды, к которой для увеличения электропроводности добавляют сульфаты щелочных металлов или щелочь.

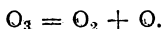
В промышленности кислород получают электролизом воды, а также ректификацией жидкого воздуха. Для этого воздух сжимают до давления 100—200 атм, он нагревается, после чего его охлаждают в аммиачных холодильниках, пропускают через дроссель (специальный вентиль), по выходе из которого давление воздуха резко падает. При расширении газов температура понижается и воздух частично сжижается. Повторяя эту операцию многократно, получают большое количество жидкого воздуха.

Жидкий воздух, как и газообразный, в основном, представляет собой смесь азота и кислорода (остальные газы составляют менее 1%). Азот кипит при температуре более низкой ($-195,8^\circ\text{C}$), чем кислород (-183°C), поэтому при слабом нагревании жидкого воздуха отгоняется сначала азот, а затем кислород.

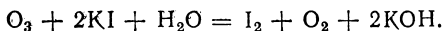
Полученный таким образом кислород содержит примеси азота, а азот — примеси кислорода. При необходимости их подвергают дополнительной очистке.

Применение. Кислород широко применяется в технике. Процессы окисления протекают интенсивнее в кислороде, чем на воздухе. При этом наблюдается повышение температуры пламени. Кислород используется для интенсификации окислительных процессов в химической и металлургической промышленности, при выплавке чугуна и стали, обжиге сульфидных руд, резке металлов и т. д. Смеси жидкого кислорода с горючими веществами (углерод, сера, древесные опилки и др.) под названием *оксиликвитов* применяются как взрывчатый материал в горновзрывных работах. Чистый кислород используется в медицине, в кислородных приборах при работе под землей, под водой, на больших высотах, как окислитель ракетного топлива.

Озон O_3 . Представляет собой аллотропическое видоизменение кислорода. Молекула озона состоит из трех атомов кислорода. Озон является более активным окислителем, чем кислород. Это объясняется тем, что озон малоустойчив; он легко распадается на молекулярный и атомарный кислород:



Озон легко окисляет иодид до свободного иода:



Бумажка, смоченная раствором иодида калия и крахмальным клейстером (иодокрахмальная бумажка), моментально синее при наличии в воздухе озона.

Озон можно получить в озонаторе, подвергая чистый сухой кислород или воздух тихому электрическому разряду. В природе озон образуется при электрических разрядах в атмосфере, а также при окислении некоторых смолистых веществ хвойных деревьев.

Небольшое содержание озона в атмосфере благоприятно влияет на организм человека, но высокая концентрация его может привести к отравлению.

Основными составными частями воздуха являются кислород (20,9% по объему, 23,2% по весу), азот (78,16% по объему, 75,5% по весу) и инертные газы (0,94% по объему, 1,3% по весу). Содержание этих газов практически неизменно и они относятся к постоянным составным частям воздуха. К переменным составным частям относятся углекислый газ и водяной пар. Пыль и различные газы (SO_2 , H_2S и др.) являются случайными примесями. Наличие их зависит от местных условий, времени года и т. д. Содержание углекислого газа в местах, удаленных от промышленных предприятий, которые выбрасывают большое количество его в атмосферу, не превышает 0,03%. Вблизи промышленных предприятий содержание его значительно больше.

Чистый воздух, освобожденный от пыли и случайных примесей, прозрачен и не имеет запаха.

Все реакции, характерные для кислорода, на воздухе протекают значительно медленнее.

В жидком воздухе многие реакции протекают более энергично, чем в газообразном. Так, тлеющая лучина, внесенная в жидкий воздух, вспыхивает, как в атмосфере чистого кислорода.

Воздух необходим для жизнедеятельности животных и растительных организмов. Воздух используется в промышленности как

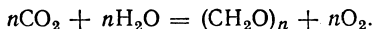
сырье для получения кислорода, азота и инертных газов, а жидкий воздух является также холодильным агентом.

Окисление. Взаимодействие кислорода с различными простыми и сложными веществами всегда сопровождается выделением значительного количества тепла. Если реакция протекает быстро, то такой процесс называют *горением*, а если медленно, то процесс называют *тлением*. В промышленности процесс горения используют как с целью получения тепла (сжигание угля, кокса, дров, нефтепродуктов, газов), так и с целью получения оксидов (обжиг сульфидных руд). Медленные процессы взаимодействия с кислородом наблюдаются при постепенном окислении различных веществ на воздухе (ржавление). В живой природе это — гниение, дыхание, также сопровождающиеся выделением энергии.

Реакции с кислородом относятся к числу окислительно-восстановительных.

Круговорот кислорода в природе. Из всего кислорода, содержащегося в земной коре, в воздухе, а также в составе оксидов, солей и воды, круговороту подвергается в основном тот, который находится в свободном состоянии в воздухе. Количество его приблизительно оценивается величиной 10^{15} т, что составляет около 0,0001% общего его содержания в земной коре.

При окислении углерода и при окислении водорода образуются углекислый газ и вода. При сжигании угля, нефтепродуктов, горючих газов и других веществ расходуется огромное количество кислорода. Значительную его часть поглощают при дыхании живые организмы. Однако количество кислорода в атмосфере остается практически неизменным. Это происходит благодаря жизнедеятельности растений, которые поглощают углекислый газ и воду и при помощи особых катализаторов — *ферментов* — под действием солнечной энергии превращают углерод и воду в углеводы (фотосинтез) по схеме



Выделяющийся кислород возвращается в атмосферу и компенсирует ту его часть, которая расходуется на окислительные процессы. Таким образом, наличие кислорода в атмосфере и постоянство ее состава обусловлены жизнедеятельностью растительного и животного мира.

§ 73. Сера

Сера относится к числу элементов, которые были известны уже в древности.

Нахождение в природе. Сера является весьма распространенным элементом. В природе она встречается в свободном состоянии (*самородная сера*) и в виде *сульфидов* и *сульфатов*. Важнейшими сульфидными природными соединениями являются *пирит*, или *железный колчедан*, FeS_2 , *цинковая обманка* ZnS , *свинцовый блеск* PbS , *медный блеск* Cu_2S , *киноварь* HgS и различные *полиметаллические руды*, содержащие сульфиды многих металлов. Важнейшими природными соединениями серы (VI) являются сульфат натрия Na_2SO_4 , кристаллогидрат которого $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ называется *глауберовой солью*, сульфат кальция, образующий минерал *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и сульфат магния, или *горькая соль* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

В Советском Союзе значительные месторождения самородной серы находятся в пустыне Кара-Кум, в Поволжье и некоторых других районах. Крупные месторождения серы за рубежом находятся в Италии, Японии и США.

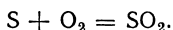
Сера содержится в организмах животных и растений в составе белков.

Физические свойства. Сера — твердое кристаллическое вещество желтого цвета. Она существует в трех аллотропических модификациях: *ромбическая*, *моноклинная* и *пластическая* сера. Наиболее устойчивой является ромбическая сера. Моноклинная сера может существовать только при температуре выше 96°C ; при охлаждении она переходит в ромбическую серу. Если ромбическую серу нагревать, то при $112,8^{\circ}\text{C}$ она плавится и превращается в легкоподвижную желтую жидкость. При дальнейшем нагревании до 187°C жидкость темнеет, становится желто-бурой и загустевает. При температуре выше 400°C жидкость вновь становится подвижной, не изменяя окраски, и при $444,6^{\circ}\text{C}$ кипит. Если кипящую серу вылить в воду, то образуется коричневая тягучая масса, напоминающая сырой каучук. Это — пластическая сера, которая со временем переходит в ромбическую серу.

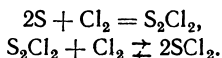
При обычных условиях молекула серы состоит из восьми атомов, замыкающихся в кольцо. В парообразном состоянии молекулы серы могут состоять из шести, четырех и двух атомов, в зависимости от температуры.

Сера очень мало растворима в воде, но растворима во многих органических растворителях (спирте, бензоле, сероуглероде и др.).

Химические свойства. Сера является довольно активным неметаллом. Она взаимодействует с кислородом, выделяя большое количество тепла:

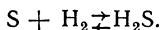


Горение серы на воздухе сопровождается образованием незначительного количества триоксида серы SO_3 . При пропускании хлора через расплавленную серу образуется S_2Cl_2 , а затем SCl_2 :

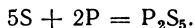


Это соединение неустойчиво: при нагревании реакция сдвигается влево.

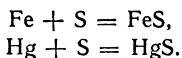
При нагревании серы в атмосфере водорода образуется сероводород:



Если смешать порошки серы и красного фосфора в соотношении 2,5 : 1 и поджечь, то вся масса очень быстро превратится в темно-красную жидкость:



С металлами сера взаимодействует в большинстве случаев при нагревании, но иногда (например, со ртутью) и при комнатной температуре:



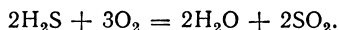
Последнее обстоятельство используется в лабораторной практике для связывания разлитой ртути, пары которой ядовиты (предполагаемое место нахождения мельчайших капелек ртути посыпают порошком серы).

Получение. Серу можно получить как из источников самородной серы, так и из ее соединений. В промышленности серу получают выплавкой самородной серы перегретым паром через скважины. Расплавленная сера выносятся на поверхность, где ее разливают в формы. В лаборатории серу можно получить окислением сероводорода или сульфидов металлов. Практически серу в лаборатории получают очень редко.

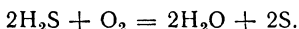
Применение. Большая часть серы используется в промышленности для производства серной кислоты. Значительное количество серы расходуют для вулканизации каучука. Введение в каучук определенного количества серы повышает его прочность и эластичность. При введении в каучук большого количества серы получают твердый продукт — эбонит, являющийся электроизоляционным материалом. Сера применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства, для изготовления черного пороха, а также в медицине для изготовления мазей против кожных заболеваний.

Сероводород и сероводородная кислота. Сероводород H_2S — бесцветный газ с запахом тухлых яиц. При -60°C он переходит в жидкое состояние, а при -86°C затвердевает. В 1 л воды при комнатной температуре растворяется около 2,5 л сероводорода. Сероводород очень ядовит. Признаком отравления сероводородом является потеря обоняния, головные боли и тошнота. Противоядие — свежий воздух.

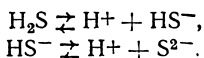
Сероводород является сильным восстановителем. Он горит на воздухе и в кислороде:



При медленном окислении сероводорода выделяется сера:

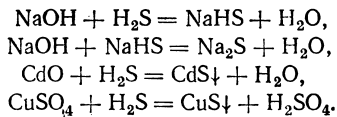


Раствор сероводорода в воде — сероводородная вода — ведет себя как очень слабая кислота и диссоциирует ступенчато:



Диссоциация по второму уравнению происходит очень слабо.

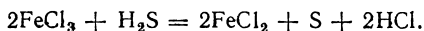
Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, с основными оксидами и солями:



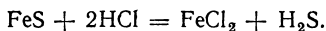
Растворимыми солями сероводородной кислоты — сульфидами являются только соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли аммония. Соли остальных металлов в воде не растворимы, а соли меди, свинца, серебра, ртути и многих других тяжелых металлов не растворяются даже в кислотах (за исклю-

чением азотной). Этим объясняется легкость, с которой сероводород реагирует с солями тяжелых металлов. Это же свойство обуславливает применение сероводорода в аналитической химии для отделения катионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} и др.) от катионов прочих металлов (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.).

Сероводородная кислота — восстановитель. Она окисляется не только сильными окислителями, такими, как галогены и кислород, но и более слабыми, такими, как соли железа (III) и H_2SO_3 . Если к раствору хлорида или сульфата железа (III) прибавить сероводородную воду, то выделяется свободная сера:



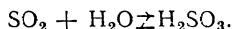
Сероводород образуется в природе при гниении белковых веществ. В лабораторных условиях сероводород получают действием соляной или разбавленной серной кислоты на сульфид железа (реакцию проводят в аппарате Киппа):



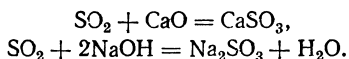
Сероводород содержится в водах некоторых целебных источников (Пятигорск, Мацеста и др.).

Сернистый газ, или диоксид серы, SO_2 . Представляет собой бесцветный газ с резким удушливым запахом. При -10°C он переходит в жидкое состояние, а при -73°C затвердевает. В 1 л воды при комнатной температуре (20°C) растворяется около 40 объемов сернистого газа.

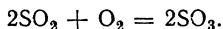
Сернистый газ является ангидридом сернистой кислоты:



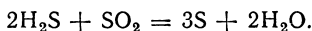
Сернистый ангидрид взаимодействует с основными оксидами и основаниями:



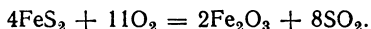
Он может проявлять свойства окислителя и восстановителя. В присутствии катализатора он окисляется до серного ангидрида (триоксида серы) кислородом воздуха:



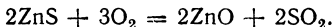
В присутствии сильных восстановителей, таких, как сероводород, сернистый газ играет роль окислителя. Если один цилиндр наполнить сернистым газом, а другой сероводородом и соединить их, то в цилиндрах появится белый осадок в виде пыли. Осадок этот — сера, которая образуется в результате окисления сероводорода — восстановления сернистого газа:



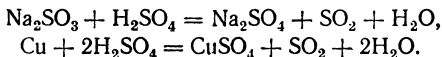
В промышленности сернистый газ используют главным образом для производства серной кислоты. Для получения сернистого газа сжигают либо серу, либо железный колчедан FeS_2 :



Сернистый газ в значительных количествах получается как побочный продукт при обжиге сульфидных руд (свинцовых, цинковых и полиметаллических):

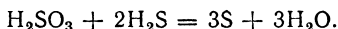


В лабораторных условиях сернистый газ можно получить действием концентрированной серной кислоты на сухой сульфит или металлическую медь (при нагревании):



Со многими окрашенными органическими соединениями сернистый газ образует бесцветные продукты, поэтому его применяют для отбеливания различных изделий. Со временем эти бесцветные соединения разрушаются, и изделия приобретают первоначальную окраску. Кроме того, сернистый газ применяется для уничтожения плесени и различных вредных грибов.

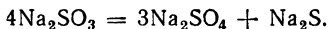
Сернистая кислота H_2SO_3 . Является довольно слабой, неустойчивой и существует только в разбавленных растворах. В концентрированных растворах она распадается на сернистый газ и воду. Сернистая кислота, как и сернистый ангидрид, обладает восстановительными и, в присутствии сильных восстановителей, окислительными свойствами. Если через раствор сернистой кислоты пропускать ток сероводорода, то происходит выделение серы и раствор мутнеет:



Если к раствору сернистой кислоты прибавить водный раствор хлора, брома или иода, то раствор галогена обесцвечивается вследствие окисления сернистой кислоты до серной и восстановления галогенов до галогеноводородов.

Сернистая кислота является двухосновной, поэтому образует средние и кислые соли — сульфиты и гидросульфиты (Na_2SO_3 и NaHSO_3). Сернистая кислота практического применения не находит, но ее соли, особенно Na_2SO_3 и NaHSO_3 , широко применяются в кинофотопромышленности как составные части проявителя.

При нагревании сульфита калия или натрия до 600°C происходит образование сульфата и сульфида, т. е. четырехвалентная сера выступает одновременно как окислитель и восстановитель:



Серный ангидрид SO_3 . Является промежуточным продуктом и самостоятельного значения не имеет. Он представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 45°C , превращающуюся при температуре ниже 17°C в белую кристаллическую массу. Крайне гигроскопичен. Соединяясь с водой, образует серную кислоту:



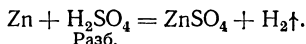
При растворении серного ангидрида в воде выделяется большое количество тепла и, если прибавить к воде большое количество серного ангидрида сразу, может произойти взрыв. Серный ангидрид хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте, об-

разуя так называемый *олеум*. Содержание серного ангидрида в олеуме достигает 60%. Серный ангидрид обладает всеми свойствами кислотного оксида.

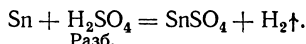
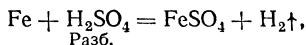
Серная кислота H_2SO_4 . Безводная серная кислота — тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, которая затвердевает при $10,4^\circ C$. Она очень гигроскопична. При нагревании 100%-ной серной кислоты выше $300^\circ C$ она частично разлагается, выделяя серный ангидрид. Раствор, содержащий 98,3% серной кислоты и имеющий плотность $1,841 \text{ г/см}^3$, перегоняется без разложения при температуре $336,5^\circ C$.

Серная кислота поглощает влагу, выделяя при этом огромное количество теплоты. Поэтому нельзя приливать воду к кислоте, так как это может привести к разбрызгиванию раствора и даже к взрыву. Следует приливать кислоту к воде небольшими порциями и перемешивать.

Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства сильных кислот. Она реагирует с основными оксидами, основаниями и солями, в ней растворяются металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода. При растворении металлов в разбавленной серной кислоте образуются сульфаты металлов и выделяется водород:



При растворении железа, олова и других металлов, проявляющих несколько степеней окисления, образуются сульфаты металлов с низшей степенью окисления. Например:

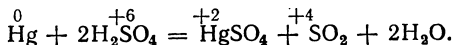


Концентрированная серная кислота по своим химическим свойствам резко отличается от разбавленной. Она почти не диссоциирует; не взаимодействует с железом без нагревания (пассивирует его), что позволяет транспортировать и хранить ее в стальных цистернах.

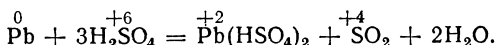
Концентрированная серная кислота обладает сильными окислительными свойствами, она окисляет некоторые металлы, расположенные в ряду напряжений после водорода (например, медь, серебро, ртуть), и многие неметаллы (например, углерод, серу, фосфор).

При этом выделяется не водород, а продукты восстановления серы (VI): SO_2 , S или H_2S . Степень окисления этих продуктов зависит как от концентрации серной кислоты, так и от активности восстановителя. Чем сильнее восстановитель, тем глубже процесс восстановления.

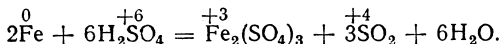
Металлы, расположенные в ряду напряжений после водорода в непосредственной близости от него, восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2 . Например:



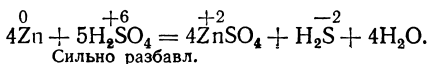
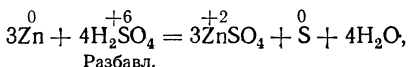
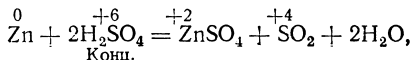
При растворении свинца в горячей концентрированной серной кислоте образуется кислая соль:



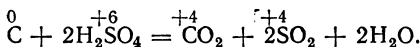
Железо окисляется горячей концентрированной серной кислотой до степени окисления +3:



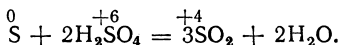
Более активными металлами (Mg, Al, Zn) концентрированная серная кислота (с концентрацией 25% и выше) восстанавливается до свободной серы и сероводорода:



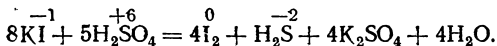
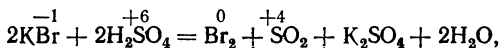
Растворение углерода в горячей концентрированной серной кислоте можно представить уравнением



При окислении серы горячей концентрированной серной кислотой в качестве продукта окисления и продукта восстановления образуется диоксид серы:

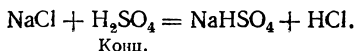


Концентрированная серная кислота окисляет бромид- и иодид-ионы до свободных брома и иода:



Поэтому HBr и HI нельзя получить по реакции двойного обмена.

Концентрированная серная кислота не может окислить хлорид-ионы до свободного хлора, что дает возможность получать HCl по реакции двойного обмена:



Серная кислота отнимает воду от многих органических соединений, содержащих водород и кислород (углеводы, клетчатка и др.), обугливая их.

Она является двухосновной, поэтому образует средние (с у л ь ф а т ы) и кислые (г и д р о с у л ь ф а т ы) соли.

Сульфаты свинца $PbSO_4$ и кальция $CaSO_4$ (средние соли) являются слабо растворимыми, а сульфат бария $BaSO_4$ и стронция $SrSO_4$ практически не растворимы в воде и кислотах.

Получение и применение серной кислоты. Существует два промышленных способа получения серной кислоты: *контактный* и *нитрозный*.

При *контактном способе* получения серной кислоты сульфидную руду (чаще всего железный колчедан FeS_2) обжигают в специальных колчеданных печах. При этом получается *обжиговый газ*, содержащий приблизительно 9% сернистого ангидрида. Перед тем как произвести окисление сернистого газа в серный ангидрид, обжиговый газ очищают от целого ряда примесей, которые могут затруднить и даже сделать невозможным последующее окисление.

Одной из таких примесей является пыль, которая может отравить катализатор. Очистка от пыли производится в специальных

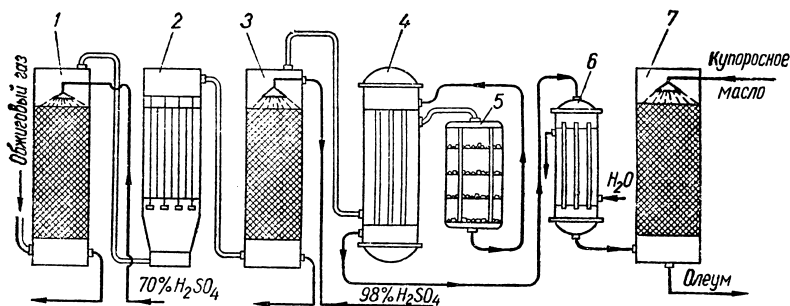


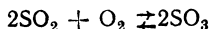
Рис. 37. Схема контактного способа производства серной кислоты.

устройствах — циклон-аппаратах и электрофильтрах. Схема дальнейшей переработки обжигового газа приведена на рис. 37. Обжиговый газ проходит башню 1, в которую подают 70%-ный раствор серной кислоты (орошают серной кислотой) противотоком, т. е. навстречу поступающему газу. В этой башне обжиговый газ охлаждается и очищается от остатков пыли.

Кроме сернистого ангидрида, в обжиговом газе всегда присутствует As_2O_5 , являющийся ядом для применяемых катализаторов, небольшое количество серного ангидрида SO_3 и водяные пары. Водяные пары не являются каталитическим ядом, но они снижают активность катализатора и приводят к потере серной кислоты. Это вызвано образованием туманообразной серной кислоты, которая может реагировать с веществами контактной массы и таким путем понижать ее активность. Кроме того, туманообразная серная кислота очень плохо растворяется в концентрированной серной кислоте, и поэтому в башне 7 не задерживается и вместе с выхлопными газами может уйти в атмосферу. Очистка обжигового газа от As_2O_5 и туманообразной серной кислоты осуществляется в электрофильтре 2. В поглотительной башне 3, которая орошается концентрированной серной кислотой, обжиговый газ высушивается, после чего поступает в контактный аппарат 5. Кислоты после ороше-

ния в поглотительных башнях 1 и 3 охлаждаются и вновь подаются на орошение.

В контактном аппарате производится окисление сернистого ангидрида в серный. Эта реакция является экзотермической. Однако образующийся серный ангидрид термически мало устойчив и при высокой температуре может снова разлагаться на кислород и сернистый газ. Таким образом, реакция



является обратимой. При низкой температуре окисление идет очень медленно и, проходя через контактный аппарат, значительная часть сернистого газа не успевает окислиться. Поэтому, чтобы достигнуть максимальной степени окисления сернистого газа и в то же

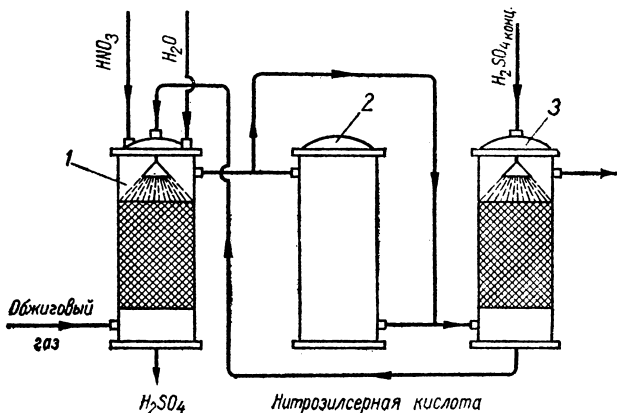


Рис. 38. Схема нитрозного способа получения серной кислоты.

время избежать разложения серного ангидрида, скорость газа регулируют таким образом, чтобы температура в контактном аппарате поддерживалась в пределах $470\text{--}490^\circ\text{C}$. Это достигается с помощью теплообменника 4, где обжиговый газ нагревается газами, выходящими из контактного аппарата. В теплообменнике газ нагревается до температуры около 450°C , а выходящие газы охлаждаются до температуры около 200°C .

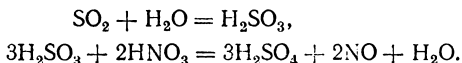
В контактном аппарате 5 на полках помещается катализатор, V_2O_5 с различными добавками (контактная масса). На поверхности контактной массы происходит окисление сернистого газа.

Выходящий из теплообменника 4 газ дополнительно охлаждается водой в холодильнике 6 и поступает в башню 7, которая орошается концентрированной серной кислотой (купоросным маслом). Серный ангидрид растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя олеум — раствор SO_3 в безводной серной кислоте.

Олеум транспортируют в стальных цистернах к месту потребления, где, разбавляя его водой, получают серную кислоту нужной концентрации.

При *нитрозном способе* получения серной кислоты окисление сернистого газа осуществляется оксидами азота. Схема процесса показана на рис. 38.

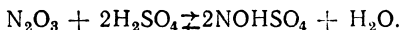
Обжиговый газ подается в башню 1, орошаемую нитрозилсерной кислотой NOHSO_4 . Для запуска процесса окисление сернистой кислоты производят азотной кислотой. Процесс протекает согласно таким уравнениям:



Оксиды азота вместе с выхлопными газами (азот и кислород) подаются в башню 2 для окисления монооксида азота в диоксид. Поток газа регулируют таким образом, чтобы 50% газа проходило через окислительную башню 2, а 50% — минуя ее. Таким образом, в башню 3 попадает газовая смесь, содержащая монооксид и диоксид азота в эквимолекулярном соотношении, вследствие чего образуются азотистый ангидрид:

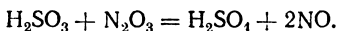
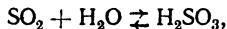
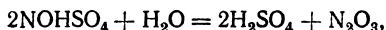


При низкой температуре равновесие сдвигается в сторону образования азотистого ангидрида N_2O_3 , а при повышении температуры — в сторону образования монооксида и диоксида азота. В башне 3 азотистый ангидрид реагирует с концентрированной серной кислотой, образуя нитрозилсерную кислоту:



Эта реакция может протекать только с концентрированной серной кислотой. При разбавлении водой нитрозилсерная кислота вновь разлагается на серную кислоту и оксиды азота.

Нитрозилсерная кислота подается на орошение в башню 1, где и разлагается водой, а выделившийся азотистый ангидрид окисляет образующуюся в башне 1 сернистую кислоту:



Монооксид азота вновь направляется в окислительную башню 2, и процесс повторяется.

Потеря оксидов азота компенсируется введением новых порций азотной кислоты. Концентрация серной кислоты, получаемой нитрозным способом, достигает 60—70%.

Серная кислота находит самое широкое применение. Она используется для получения соляной, азотной, фосфорной, плавиковой и многих органических кислот методом обмена, для получения фосфорных и азотных удобрений, органических сульфосоединений, для очистки различных газов, входит в состав нитрующих смесей, используется в производстве красителей и взрывчатых веществ, для зарядки аккумуляторов и т. д.

Широко применяются соли серной кислоты. *Сульфат натрия* (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется для производства соды и в стекольной промышленности. *Сульфат кальция* распро-

странен в природе в виде двухводного кристаллогидрата гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли ангидрита CaSO_4 . При нагревании природный гипс теряет значительную часть воды и переходит в полуводный гипс $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, называемый *алебастром*. Наиболее интенсивная потеря воды происходит при $120\text{—}190^\circ\text{C}$. Алебастр энергично присоединяет воду и при этом затвердевает. Это свойство используется в строительной технике. В зависимости от условий термической обработки можно получить полуводный гипс в виде α - и β -модификаций, различающихся своими физико-химическими свойствами. β -Модификация образуется при нагревании двухводного гипса при нормальном давлении, а α -модификация образуется при нагревании двухводного гипса под давлением 1,3 атм. Затвердевая, α -модификация гипса требует меньшего количества воды, а изделия из нее более прочны, чем изделия из β -модификации.

Ангидритовые вяжущие материалы получают путем обжига гипсового камня при повышенных температурах ($600\text{—}700^\circ\text{C}$) с различными добавками. При этом получают отделочный гипсовый цемент и кальцинированный гипс (эстрих-гипс). Эти материалы затвердевают значительно медленнее, чем полуводный гипс, и применяются для изготовления строительных растворов и бетонов малой прочности, а также для изготовления искусственного мрамора, бесшовных настилов полов и др.

Сульфат магния, горькая соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяется в медицине как слабительное.

Сульфат железа (II), железный купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяется для приготовления желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, чернил и для консервирования дерева.

Сульфат меди, медный купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ применяется для борьбы с различными грибами — вредителями сельского хозяйства, для производства медных покрытий и получения различных соединений меди.

Из растворов, содержащих сульфат трехвалентного металла (Fe, Al, Cr) и сульфат одновалентного металла (K^+ , NH_4^+ , Rb^+), выкристаллизовываются двойные соли типа $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Вместо калия и алюминия могут стоять в любом сочетании перечисленные элементы. Эти соединения называются *квасцами*. Квасцы существуют только в твердом виде. В растворе они ведут себя как две самостоятельные соли, т. е. как смесь сульфатов одно- и трехвалентных металлов.

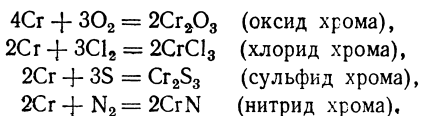
§ 74. Хром

Хром был открыт Вокеленом в 1797 г.

Нахождение в природе. Природные соединения хрома: *хромистый железняк* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и *свинцовая красная руда* PbCrO_4 . Большие залежи хромовых руд встречаются на Урале.

Физические свойства. Хром — белый блестящий металл, отличающийся большой твердостью и хрупкостью, с плотностью $7,2\text{ г/см}^3$, температурой плавления 1903°C и температурой кипения около 2570°C . На воздухе поверхность хрома покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Добавка углерода к хрому еще больше увеличивает его твердость.

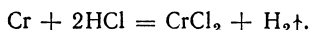
Химические свойства. Хром на холоду очень инертен. При нагревании он взаимодействует с кислородом, галогенами, азотом, углеродом, серой и др.:



Сульфид хрома может существовать только в сухом виде. При контакте с водой, даже с парами воды, он полностью гидролизует:

$$\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}.$$

При нагревании хром растворяется в соляной и серной кислотах:

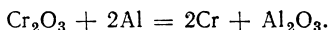


Соединения хрома (II) неустойчивы и легко окисляются до соединений хрома (III):

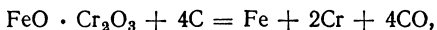


В азотной кислоте и царской водке на холоду хром вовсе не растворяется, а при кипячении растворяется очень слабо. Это объясняется тем, что азотная кислота пассивирует хром. Хром пассивируется и другими сильными окислителями.

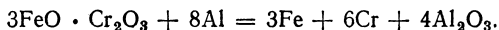
Получение. В промышленности получают как чистый хром, так и его сплав с железом (*феррохром*). Чистый хром получают восстановлением его оксида алюминием:



Феррохром бывает двух видов: содержащий и не содержащий углерод. Первый получают восстановлением хромистого железняка коксом:



второй — восстановлением хромистого железняка алюминием:



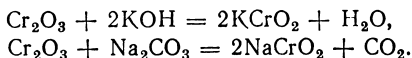
Применение. Хромом покрывают железные и стальные детали и инструменты, которые используются в промышленности. Хромирование деталей осуществляется электролитическим методом.

Наибольшее количество хрома применяется в металлургии для получения хромистых сталей.

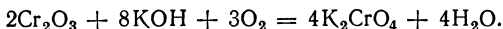
Хромистые стали отличаются большой твердостью и прочностью, поэтому используются для изготовления инструментов, шарикоподшипников и деталей машин, несущих большую нагрузку. Добавка хрома к бронзе, латуни и др. значительно повышает их твердость. Сплав хрома с никелем и железом (*нихром*) обладает большим электрическим сопротивлением и применяется для изготовления спиралей электронагревательных приборов.

Кислородные соединения хрома. Оксид хрома (III) Cr_2O_3 является амфотерным оксидом. В обычных условиях это порошок зеленого цвета. Он не растворяется в воде, очень слабо растворя-

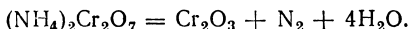
ется в кислотах и щелочах, а при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов образует растворимые в воде соли *хромистой кислоты* — х р о м и т ы:



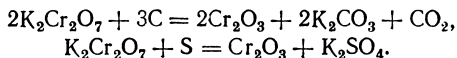
Оксид хрома (III) при сплавлении со щелочами в присутствии кислорода воздуха может окисляться до х р о м а т о в:



В лабораторных условиях оксид хрома (III) можно получить термическим разложением дихромата аммония:

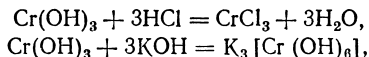


В промышленности оксид хрома (III) получают восстановлением дихромата калия коксом или серой:



Оксид хрома (III) применяется для получения хрома, а также для изготовления масляных и акварельных красок. Хромовые краски устойчивы к действию влаги и к нагреванию. Соли хрома (III) применяются в промышленности для получения хромовой кожи.

При действии щелочей на соли хрома (III) выпадает осадок *гидроксида хрома (III)* $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серовато-голубого цвета. Гидроксид хрома обладает амфотерными свойствами. В отличие от оксида, гидроксид хрома легко растворим как в кислотах, так и в щелочах:

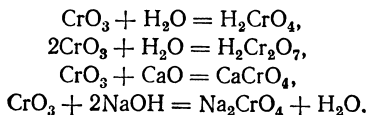


поэтому его можно осадить, если не добавлять избытка сильной щелочи. При нагревании гидроксид хрома (III) теряет воду, превращаясь в оксид:

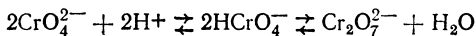


Большинство солей хрома (III) хорошо растворимо в воде, но легко подвергается гидролизу. Сульфат хрома вместе с сульфатами калия, аммония, рубидия или цезия выкристаллизовывается в виде к в а с ц о в $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где М — катион калия, аммония, рубидия или цезия.

Хромовый ангидрид и *хромовые кислоты* — соединения, в которых хром содержится в высшем валентном состоянии. Триоксид хрома CrO_3 — кислотный оксид, который взаимодействует с водой, с основными оксидами и основаниями:



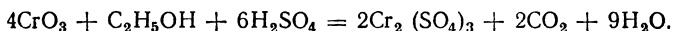
Хромовый ангидрид может образовывать как *хромовую*, так и *двуххромовую* кислоты и их соли. Состояние равновесия



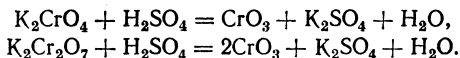
зависит от кислотности среды: в кислом растворе основная масса хрома находится в виде дихромата, а в щелочном, где концентрация ионов водорода очень мала, — в виде хромата.

Хромовый ангидрид является очень сильным окислителем.

Реакции его с некоторыми органическими веществами в присутствии серной кислоты протекают со взрывом:

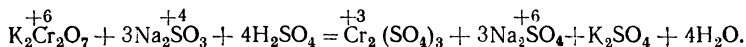


Хромовый ангидрид можно получить действием концентрированной серной кислоты на сухие хроматы или дихроматы:

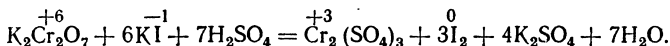


Хромовый ангидрид применяется как окислитель при различных органических синтезах.

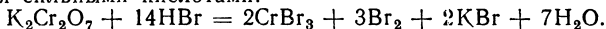
Соли щелочных металлов и аммония хромовых кислот хорошо растворимы в воде. Соли других металлов растворяются трудно. *Дихромат калия* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*хромпик*) широко применяется как окислитель в лабораторной практике и в химической технологии. Действие хроматов и дихроматов как окислителей проявляется в кислой среде:



При прибавлении сульфита натрия к подкисленному раствору дихромата калия оранжевая окраска раствора переходит в зеленую, обусловленную наличием гидратированных ионов хрома Cr^{3+} . Бромиды и иодиды окисляются дихроматом калия до свободных галогенов:



При взаимодействии дихромата калия с иодоводородной и бромоводородной кислотами подкислять раствор не нужно, так как необходимую кислотность создают сами восстановители, которые являются сильными кислотами:



Выделяющиеся иод или бром маскируют переход оранжевой окраски раствора в зеленую.

В аналитической химии реакция окисления хроматом или дихроматом калия различных ионов используется для их определения. Этот метод анализа называется *хроматометрией*.

Раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте называется *хромовой смесью* и используется в лабораторной практике для мытья посуды. Он легко удаляет жир с поверхности стекла, окисляя его образующимся хромовым ангидридом и смывая концентрированной серной кислотой.

Глава IX. ПЯТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 75. Общая характеристика элементов V группы

К главной подгруппе пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, а к побочной — ванадий, ниобий и тантал.

Атомы азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута на внешнем электронном слое имеют по пять электронов. Поэтому они могут присоединять по три электрона или отдавать от одного до пяти электронов.

Атомы элементов подгруппы ванадия только отдают электроны. Кислородные соединения элементов подгруппы ванадия имеют большое сходство с кислородными соединениями азота, фосфора, мышьяка и сурьмы. Если в подгруппе мышьяка наиболее устойчивы соединения трехвалентного элемента, то в подгруппе ванадия наблюдается обратная зависимость: наиболее устойчивыми являются соединения тантала (V), тогда как соединения ванадия (V) — хорошие окислители.

Металлический мышьяк применяют в виде очень малой добавки к свинцу для изготовления дроби. Другого применения он не находит. Соединения мышьяка применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства, при изготовлении некоторых красок, в стекольной промышленности и в медицине. Все соединения мышьяка очень ядовиты, поэтому многие из них применяются как инсектициды. Сульфиды мышьяка применяются для изготовления красок.

Сурьма обладает ценным свойством увеличивать твердость мягких металлов и используется для получения различных сплавов с оловом, свинцом и др. Соединения сурьмы применяются в резиновой промышленности и в медицине.

Металлический висмут используют как добавку к легкоплавким сплавам. Соединения висмута применяются в силикатной промышленности. Оксид висмута вместе с оксидом свинца используется для получения оптического стекла, а основной нитрат висмута — для окраски фарфора. Соединения висмута применяются также для получения медицинских и косметических препаратов.

Ванадий был открыт Сефстромом в 1830 г. Он применяется в металлургической промышленности. Добавка ванадия к стали повышает ее ковкость, вязкость и упругость. Пружины изготавливаются только из ванадиевых сталей. Эти стали применяются также для производства автомобильных и авиационных моторов. Оксид ванадия (V) — очень хороший катализатор реакций окисления и в настоящее время с успехом применяется вместо платины во многих технологических процессах.

Ниобий в виде оксида был выделен английским химиком Хэтчетом в 1801 г. из минерала колумбита и назван колумбием. В 1844 г. Розе отделил от тантала очень сходный с ним металл и назвал его ниобием (и теперь ниобий иногда называют колумбием). Ниобий применяют в металлургической промышленности для получения сталей, отличающихся большой кислотостойкостью.

Тантал был открыт Экебергом в 1802 г. Он, как и ниобий, применяется для получения кислотостойких сталей. Тантал не ока-

зывает вредного действия на ткани живого организма, поэтому применяется в хирургии. Из него изготавливают хирургические инструменты. Так как тантал очень устойчив к действию многих сильных кислот, то им во многих случаях заменяют платину.

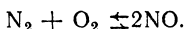
§ 76. Азот

Азот впервые был выделен из воздуха английским химиком Д. Ретерфордом в 1772 г.

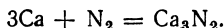
Нахождение в природе. Азот встречается в свободном состоянии и в соединениях. Свободный азот составляет 78,16% объема воздуха. Над одним квадратным километром земной поверхности в воздухе находится около 8 млн. т азота. В связанном состоянии азот встречается в нитрате натрия, или *натриевой (чилийской) селитре*, NaNO_3 , огромные залежи которой находятся в Чили. Он входит в состав белковых веществ и многих естественных органических соединений. По словам известного советского микробиолога В. Л. Омелянского, «азот более драгоценен с общеприкладной точки зрения, чем самые редкие из благородных металлов».

Физические свойства. Азот — бесцветный газ, без запаха, при $-195,8^\circ\text{C}$ переходит в жидкое состояние, а при -210°C затвердевает. В одном объеме воды при 20°C растворяется 0,0154 объема азота, что значительно ниже растворимости кислорода.

Химические свойства. При комнатной температуре азот малоактивен. При температуре электрической дуги он соединяется с кислородом:



При высокой температуре соединяется с металлами, образуя нитриды:



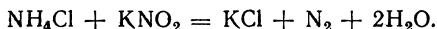
С водородом азот взаимодействует при высоких температурах и давлении в присутствии катализатора. Важнейшим продуктом соединения азота с водородом является аммиак:



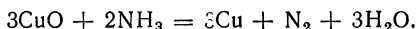
Получение. В промышленности азот получают ректификацией (перегонкой) жидкого воздуха. Азот как более легкокипящее вещество переходит в газообразное состояние, а кислород остается в жидком состоянии. В лабораторных условиях азот можно получить разложением нитрита аммония:



Так как нитрит аммония очень неустойчив, то удобнее для получения азота нагревать смесь концентрированных растворов нитрита калия или натрия и хлорида аммония:

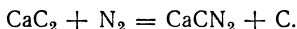


Для получения азота в лабораторных условиях можно использовать также разложение аммиака над оксидом меди:



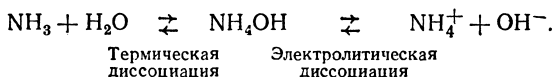
В свободном состоянии выделяется азот также при сжигании азотсодержащих органических веществ.

Применение. Основная масса получаемого в промышленности азота используется для производства аммиака и цианамид кальция. Для этого карбид кальция нагревают в специальных цианамидных печах при пропускании азота. Реакция протекает по такому уравнению:



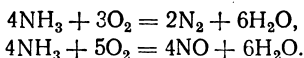
Азотом наполняют также электролампы (создание инертной среды).

Аммиак. Бесцветный газ с резким характерным запахом. При увеличении давления или охлаждении до $-33,6^\circ\text{C}$ он сжижается, а при температуре $-77,8^\circ\text{C}$ затвердевает. Повышая давление, аммиак можно легко перевести в жидкое состояние при комнатной температуре. В одном объеме воды растворяется около 700 объемов аммиака. В концентрированном растворе содержится 25% аммиака, при этом плотность раствора составляет $0,91\text{ г/см}^3$. Раствор аммиака в воде называется *аммиачной водой* или *нашатырным спиртом*. При растворении аммиака в воде происходит образование *гидроксида аммония*:

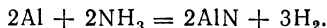


При нагревании растворимость аммиака резко уменьшается, и он улетучивается из раствора.

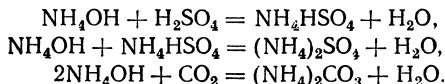
Аммиак хорошо горит в атмосфере кислорода, хуже — на воздухе, образуя в отсутствие катализатора азот и воду, а в присутствии платинового катализатора — монооксид азота и воду:



При высокой температуре аммиак может взаимодействовать с металлами, образуя нитриды и свободный водород:



Гидроксид аммония обладает всеми свойствами оснований. Он взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами:

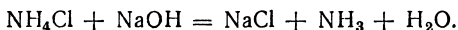


Аммиак легко взаимодействует с кислотами, образуя аммонийные соли:

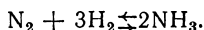


При нагревании аммонийные соли, кроме NH_4NO_3 и NH_4NO_2 , разлагаются на аммиак и кислоту, которые, охлаждаясь, образуют исходную соль.

В лабораторных условиях аммиак получают действием на соли аммония щелочью при нагревании:



В промышленности аммиак получают синтезом из водорода и азота:



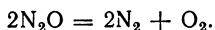
Катализатором этой реакции служит железо с добавками оксидов алюминия и калия. Процесс протекает при температуре 500—550° С и давлении 200—800 атм. В некоторых установках применяется давление до 1000 атм.

Аммиак образуется также как побочный продукт при коксовании углей.

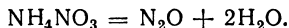
Большое количество вырабатываемого в промышленности аммиака применяется для получения азотной кислоты и азотных удобрений. Аммиак применяется также как холодильный агент в холодильных установках, в лабораторной практике и медицине (*нашатырный спирт* — 10%-ный водный раствор аммиака).

Оксиды азота. Азот образует несколько оксидов: гемииоксид азота N_2O , монооксид азота NO , азотистый ангидрид N_2O_3 , диоксид азота NO_2 и азотный ангидрид N_2O_5 . Гемииоксид и монооксид азота — несолеобразующие оксиды, остальные — солеобразующие.

Гемииоксид азота N_2O — газ без цвета и запаха. При -89°C переходит в жидкое состояние, а при -91°C затвердевает. В одном объеме воды растворяется 1,3 объема гемииоксида азота при 0°C и 0,6 объема при 25°C . Гемииоксид азота очень неустойчив и легко разлагается на кислород и азот:



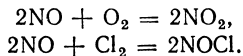
Так как образовавшаяся смесь значительно богаче кислородом, чем воздух, то все вещества горят в ней, как в кислороде, а тлеющая лучина вспыхивает. Гемииоксид азота получают термическим разложением нитрата аммония:



Эта реакция протекает спокойно при температуре до 300°C , при более высокой температуре может произойти взрыв.

Гемииоксид азота возбуждающе действует на нервную систему и притупляет болевые ощущения. Поэтому он применяется в медицине как наркотическое средство (веселящий газ).

Монооксид азота NO — бесцветный газ; при температуре $151,8^\circ\text{C}$ переходит в жидкое состояние, а при $-163,7^\circ\text{C}$ затвердевает. В одном объеме воды растворяется 0,08 объема монооксида азота. NO — несолеобразующий оксид. Для него характерны реакции присоединения, он легко присоединяет кислород и хлор:

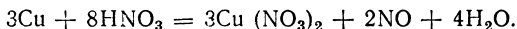


Соединение NOCl называется *нитрозилхлоридом*.

Монооксид азота трудно отдает кислород. В атмосфере монооксида азота могут гореть только вещества, очень энергично соединяющиеся с кислородом (например, фосфор).

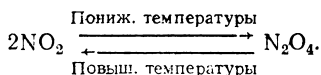
В промышленности монооксид азота получают каталитическим окислением аммиака и частично (устаревший способ) продуванием воздуха через электрическую дугу. При этом выход монооксида азота весьма низок. Некоторые количества монооксида азота обра-

зуются при грозовых разрядах. В лабораторных условиях монооксид азота получают действием на медь разбавленной азотной кислоты:



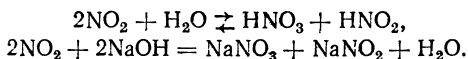
Выделяющийся монооксид азота собирают в перевернутый вверх дном цилиндр с опущенными в воду краями. Монооксид азота является исходным веществом для получения азотной кислоты.

Диоксид азота NO_2 — бурый газ с характерным резким запахом. Окраска его усиливается с повышением температуры до 140°C . Это объясняется тем, что диоксид азота способен образовывать димер:

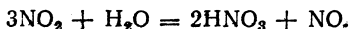


При температуре -11°C в системе находится только димер. Диоксид азота кипит при 21°C , а затвердевает при -11°C .

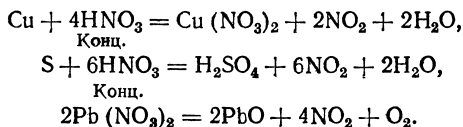
Растворяясь в воде, он образует азотную и азотистую кислоты, а в растворе щелочи — соли этих кислот:



Таким образом, диоксид азота является ангидридом двух кислот: азотной и азотистой. Практически при растворении диоксида азота в воде образуется азотная кислота и выделяется монооксид азота — продукт разложения азотистой кислоты:



В промышленности диоксид азота получают окислением монооксида азота. В лабораторных условиях его можно получить действием концентрированной азотной кислоты на различные металлы и неметаллы, а также разложением нитратов тяжелых металлов при нагревании:



Диоксид азота применяется для получения азотной кислоты.

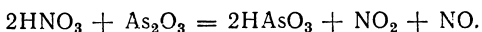
Азотистый ангидрид N_2O_3 представляет собой окрашенную в темно-синий цвет жидкость. Кипит при $3,5^\circ\text{C}$, разлагаясь на монооксид и диоксид азота, и затвердевает при -102°C . Растворяясь в воде, образует азотистую кислоту, которая в свою очередь разлагается на азотную кислоту и монооксид азота. При взаимодействии азотистого ангидрида с раствором щелочи образуется соль азотистой кислоты:



Азотистый ангидрид образуется при охлаждении смеси монооксида и диоксида азота:

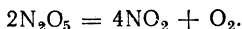


В лабораторных условиях азотистый ангидрид можно получить охлаждением газов, которые выделяются при прибавлении по каплям 50%-ного раствора азотной кислоты к оксиду мышьяка (III) или крахмалу:

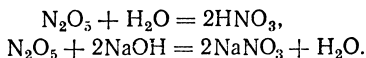


Азотистый ангидрид образуется как промежуточный продукт при нитрозном способе производства серной кислоты.

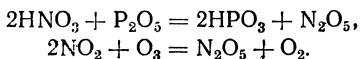
Азотный ангидрид N_2O_5 — твердое кристаллическое вещество, плавится с возгонкой при $32,3^\circ\text{C}$, разлагаясь при этом на диоксид и кислород:



Он является кислотным оксидом и, взаимодействуя с водой или щелочью, образует азотную кислоту или ее соли:

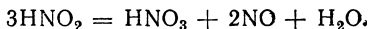


Получается действием фосфорного ангидрида на безводную азотную кислоту или действием озона на диоксид азота:

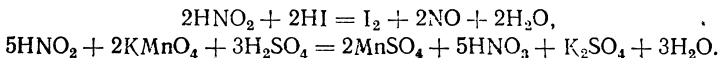


Азотный ангидрид очень неустойчив и может разлагаться со взрывом. Он является сильным окислителем и бурно реагирует со многими органическими веществами.

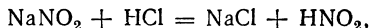
Азотистая кислота HNO_2 . Является слабой и неустойчивой кислотой. Она существует при низких температурах и только в разбавленных растворах. С повышением температуры разлагается:



Легко взаимодействует со щелочами, образуя соли (нитриты). Азотистая кислота проявляет окислительные и восстановительные свойства. Она может окислять иодоводородную кислоту и сама окисляться перманганатом калия в кислой среде до азотной кислоты:

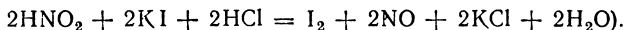


В промышленности и лабораторной практике азотистую кислоту получают на одной из стадий синтеза органических красителей. Для этого к раствору, содержащему ароматический амин в водном растворе соляной кислоты, при температуре не выше $+5^\circ\text{C}$ прибавляют раствор нитрита натрия или калия. Свободная азотистая кислота, образующаяся по уравнению

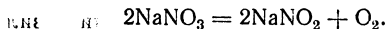


сразу вступает в реакцию с органическим амином. Избыток азотистой кислоты в растворе может вызвать нежелательные побочные

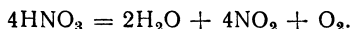
реакции, поэтому процесс контролируется с помощью подкрахмальной бумажки (свободная азотистая кислота выделяет иод, окрашивающий крахмал в синий цвет:



Нитрит натрия получают при прокаливании нитрата натрия:



Азотная кислота HNO_3 . Представляет собой бесцветную (при хранении желтеющую) жидкость с плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$, которая кипит при 86°C , а при -41°C затвердевает. Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. Безводная азотная кислота «дымит» на воздухе. Кипение азотной кислоты сопровождается частичным разложением:

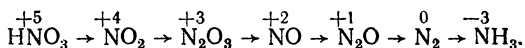


Растворенный в кислоте диоксид азота придает раствору желтоватый цвет.

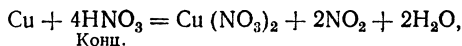
В практике чаще пользуются не дымящей азотной кислотой (98—100%-ная HNO_3), а ее водным раствором, содержащим 63—65% HNO_3 и имеющим плотность $1,44 \text{ г/см}^3$. Такую кислоту также называют концентрированной.

Азотная кислота в водных растворах диссоциирует почти полностью и потому относится к числу сильных кислот. Она является сильным окислителем, поэтому ее реакции с металлами значительно отличаются от реакций металлов с соляной и разбавленной серной кислотами: при действии азотной кислоты на металлы никогда не выделяется водород. Благодаря окислительным свойствам азотная кислота взаимодействует также с целым рядом неметаллов.

Восстановление азота азотной кислоты происходит до различных степеней окисления, в зависимости от концентрации азотной кислоты и активности металла:



Концентрированная азотная кислота, реагируя с металлами и неметаллами, всегда выделяет диоксид азота:

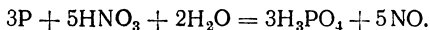


Конц.



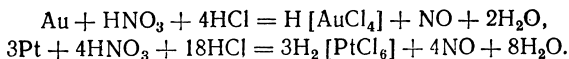
Конц.

При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с неметаллами в большинстве случаев азот восстанавливается до двухвалентного состояния, образуя монооксид азота:

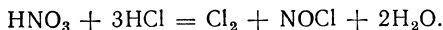


В концентрированной азотной кислоте при нагревании растворяются все металлы, кроме золота, платины и некоторых платиновых металлов (иридия, родия и рутения), на холоду же некоторые металлы такие, как железо и хром, пассивируются и не растворяются.

Смесь одного объема концентрированной (63%-ной) азотной кислоты и трех объемов концентрированной соляной кислоты называют *царской водкой*. В ней растворяются золото и платина:



Действие царской водки состоит в том, что азотная кислота окисляет соляную кислоту, выделяя свободный хлор и нитрозилхлорид:



Нитрозилхлорид малоустойчив и разлагается на монооксид азота и атомарный хлор, обладающий очень высокой реакционной способностью:

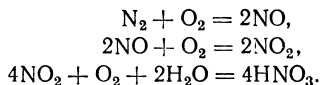


Растворившиеся металлы образуют с хлорид-ионами комплексные хлориды.

Получение. Азотную кислоту получают тремя основными промышленными способами.

Вытеснение азотной кислоты из ее солей серной кислотой:
 $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$. До разработки метода получения аммиака синтетическим путем этот способ был единственным. В настоящее время в промышленности он применяется редко. Чаще его применяют в лабораторных условиях для получения дымящей азотной кислоты. Количество серной кислоты берут с таким расчетом, чтобы образовывался гидросульфат натрия, тогда реакция протекает при более низкой температуре и наблюдается меньшая потеря азотной кислоты. Выделяющиеся пары азотной кислоты отводят в охлаждаемый сосуд, где они конденсируются.

Дуговой способ. При продувании воздуха через электрическую дугу, дающую температуру 3000—3500° С, часть азота воздуха реагирует с кислородом, образуя монооксид азота, который после охлаждения окисляется до диоксида азота (при высокой температуре монооксид азота с кислородом не взаимодействует). Образовавшийся диоксид азота растворяют в воде, при этом образуется азотная кислота и выделяется монооксид азота. Если поглощение диоксида азота водой происходит в присутствии избытка кислорода, то практически весь диоксид азота превращается в азотную кислоту:

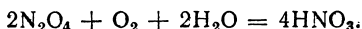


Этот метод требует большого расхода электроэнергии и применяется редко.

Аммиачный способ. При окислении аммиака на платиновом катализаторе образуется монооксид азота. Выходящие из контактного аппарата нитрозные газы охлаждаются, при этом образуется диоксид азота, который поглощается водой.

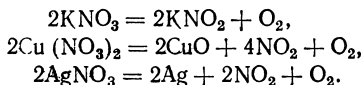
Таким образом, получают раствор, содержащий только 60—62% азотной кислоты. Для получения дымящей азотной кислоты полученные растворы упаривают в присутствии серной кислоты (в отсутствие серной кислоты перегоняется 63%-ный раствор азотной кислоты) или растворяют в них под давлением жидкий диоксид

азота (или димер N_2O_4) в воде в присутствии большого избытка кислорода:



Азотная кислота широко применяется в промышленности для получения красителей, взрывчатых веществ, азотных удобрений и солей азотной кислоты. Кроме того, она применяется для растворения металлов (медь, свинец, серебро), которые не реагируют с другими кислотами.

Все соли азотной кислоты хорошо растворяются в воде. Они называются н и т р а т а м и. Нитраты калия, натрия, аммония и кальция называются селитрами. Соли азотной кислоты малоустойчивы при высокой температуре. Если, например, соли соляной кислоты плавятся без разложения, то соли азотной кислоты разлагаются при температуре, близкой к температуре их плавления. Продукты разложения могут быть различными в зависимости от активности металла, входящего в состав соли. Так, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов превращаются в нитриты, а соли тяжелых металлов разлагаются, образуя диоксид азота, кислород и оксид металла или свободный металл:



Широко применяются такие соли азотной кислоты, как нитрат аммония (аммонийная селитра), нитрат калия (калийная селитра), нитрат натрия (натриевая селитра) и нитрат кальция (кальциевая селитра).

Аммонийная селитра NH_4NO_3 применяется как удобрение, а также для получения взрывчатых веществ — *аммоналов* и *аммонитов* (аммоналы — смеси аммонийной селитры с органическими веществами и порошком алюминия; аммониты — смеси аммонийной селитры с различными веществами как взрывчатыми, так и невзрывчатыми).

Калийная селитра KNO_3 применяется для производства черного пороха и как удобрение.

Натриевая селитра $NaNO_3$ применяется для получения дымящей азотной кислоты и нитрита натрия.

Кальциевая селитра $Ca(NO_3)_2$ используется как удобрение.

Круговорот азота в природе. Азот необходим для жизнедеятельности растений. Без азота развитие растений резко ухудшается. Растения усваивают в основном связанный азот в виде аммонийных солей или нитратов. Нитраты усваиваются растениями значительно легче и быстрее, чем аммонийные соли. При гниении часть связанного азота остается в виде аммиака, а часть выделяется в свободном состоянии. При сгорании древесины или соломы азот также выделяется в свободном состоянии. Урожай кукурузы, получаемый с одного гектара, ежегодно уносит из почвы около 80 кг связанного азота. Этот непрерывный процесс мог бы привести к азотному голоданию и прекращению жизни. Однако ряд природных явлений позволяет возмещать потери азота почвой: при грозových электрических разрядах часть азота превращается в азотную кислоту и возвращается в почву; часть азота воздуха переходит в связанное сос-

тояние в результате жизнедеятельности азотобактерий, живущих на корнях бобовых растений.

Для интенсивного ведения сельского хозяйства этих возмещений недостаточно. Поэтому приходится вносить в почву соединения азота в виде органических и минеральных азотных удобрений: торф, навоз, сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кальциевая, калиевая и аммонийная селитры и аммофосы (дигидро- и гидрофосфат аммония).

§ 77. Фосфор

Фосфор был открыт и выделен немецким алхимиком Х. Брандом в 1669 г.

Нахождение в природе. В природе фосфор встречается только в виде соединений. Основными минералами фосфора являются *фосфорит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и *апатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (или $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$). Кроме того, фосфор входит в состав белковых веществ, а также костей и зубов.

Физические свойства. Известно несколько аллотропических видоизменений фосфора, которые довольно сильно отличаются друг от друга.

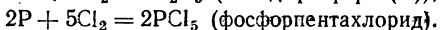
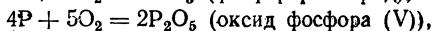
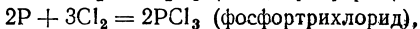
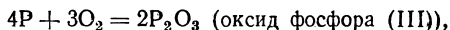
Белый фосфор — твердое кристаллическое вещество с плотностью $1,82 \text{ г/см}^3$, которое плавится при $44,1^\circ \text{C}$, а при 275°C кипит. Он светится в темноте, очень ядовит. Белый фосфор не растворим в воде, но хорошо растворим в сероуглероде, бензоле и эфире. Под действием солнечного света он медленно переходит в красный фосфор. Этот процесс значительно ускоряется при температуре $280—340^\circ \text{C}$. На воздухе белый фосфор самовоспламеняется, поэтому его хранят под водой.

Красный фосфор — порошок с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$, не ядовит, не светится в темноте, воспламеняется при температуре выше 260°C , не растворяется в сероуглероде. При перегонке красного фосфора конденсируется белый фосфор.

Черный фосфор образуется при нагревании красного фосфора до температуры 220°C под давлением $10—12$ тыс. атм. Это твердое вещество с плотностью $2,7 \text{ г/см}^3$, проводящее электрический ток и похожее на графит. Черный фосфор воспламеняется при температуре выше 490°C . Он тоже постепенно переходит в красный фосфор.

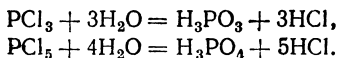
Химические свойства. Фосфор во всех аллотропических модификациях является довольно активным неметаллом. Однако наиболее энергично протекают реакции с белым фосфором, менее активным является красный, а затем черный фосфор.

Фосфор легче всего взаимодействует с кислородом и хлором. При избытке кислорода или хлора образуются соединения фосфора (V), а при недостатке — соединения фосфора (III):



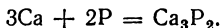
Соединения PCl_5 и PCl_3 являются *хлорангидридами* фосфорной и фосфористой кислот. Хлорангидриды — соединения, образующие при

взаимодействии с водой две кислоты, одной из которых является соляная:

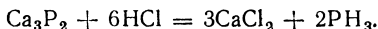


Хлорангидриды известны для многих кислот: серной (SO_2Cl_2 — *сульфурилхлорид*), сернистой (SOCl_2 — *тионилхлорид*), азотной (NO_2Cl — *нитрилхлорид*) и азотистой (NOCl — *нитрозилхлорид*).

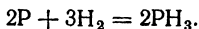
При нагревании фосфор взаимодействует с металлами, образуя фосфиды, которые по свойствам напоминают нитриды:



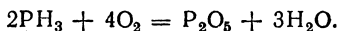
Фосфиды взаимодействуют с водой и кислотами, образуя водородное соединение фосфора — *фосфин*:



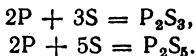
Фосфин может быть получен также нагреванием фосфора в атмосфере водорода до температуры 300°C :



Он самовоспламеняется на воздухе:

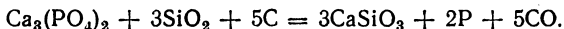


С серой фосфор взаимодействует при нагревании. Эта реакция сильно экзотермическая, и нагревание необходимо только для ее начала. В зависимости от количества серы образуется трехсернистый или пятиясернистый фосфор:



Сернистые соединения фосфора применяются для получения серусодержащих органических веществ.

Получение. В промышленности фосфор получают электротермическим методом. Для этого смесь фосфата кальция с песком восстанавливают коксом при 1200°C :



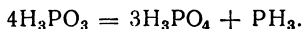
Песок добавляют для снижения температуры плавления реакционной смеси. Из реактора пары фосфора поступают в приемник с водяным охлаждением.

Применение. Красный фосфор применяется для производства спичек. Он входит в состав пасты, которую наносят на спичечную коробку. В состав спичечной головки входят различные горючие вещества в смеси с бертолетовой солью и катализаторами (MnO_2 , Fe_2O_3 и др.). Эта смесь связывается клеем и наносится на спичечную соломку. При трении о поверхность, покрытую фосфорной маской, спичка легко воспламеняется.

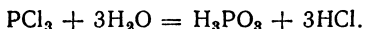
Фосфор используется для производства дымообразующих и зажигательных бомб и снарядов, а также для получения фосфорорганических веществ, применяющихся в производстве ядохимикатов. Значительные количества фосфора расходуются на получение фосфорной кислоты.

Фосфористый ангидрид и фосфористая кислота. *Фосфористый ангидрид* P_2O_3 — белое кристаллическое вещество, которое плавится при $23,8^\circ C$ и кипит при $173,7^\circ C$. Фосфористый ангидрид образуется в результате медленного окисления или горения фосфора в среде с недостаточным количеством кислорода. Он медленно взаимодействует с водой, образуя *фосфористую кислоту* H_3PO_3 . Фосфористый ангидрид обладает свойствами кислотного оксида.

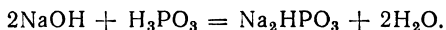
Фосфористая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, легко расплывающиеся на воздухе. Она плавится при $74^\circ C$. Нагреть фосфористую кислоту до кипения невозможно, так как она разлагается, образуя фосфорную кислоту и фосфин:



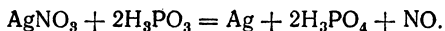
Легче всего фосфористую кислоту можно получить при взаимодействии трихлорида фосфора с водой:



В фосфористой кислоте только два атома водорода могут замещаться металлом:



Кроме общих свойств кислоты и ангидрида, фосфористая кислота и фосфористый ангидрид обладают восстановительными свойствами. При действии фосфористой кислоты на раствор нитрата серебра выделяется свободное серебро:



Фосфорный ангидрид и фосфорные кислоты. *Фосфорный ангидрид* P_2O_5 представляет собой белый порошок, плавящийся при $565,6^\circ C$. Он жадно притягивает влагу, поэтому применяется как осушитель газов и жидкостей. Он может отнимать воду, даже входящую в состав химического соединения. Фосфорный ангидрид обладает всеми свойствами кислотного оксида. В отличие от азотного ангидрида, он очень устойчив и не проявляет окислительных свойств. Фосфорный ангидрид образуется при сгорании фосфора в атмосфере воздуха или кислорода.

Фосфорный ангидрид применяется при производстве фосфорной кислоты.

Взаимодействуя с водой, фосфорный ангидрид образует три кислоты: *метафосфорную* HPO_3 , *пирофосфорную* $H_4P_2O_7$ и *ортофосфорную* H_3PO_4 .

Безводная метафосфорная кислота представляет собой стекловидную массу, хорошо растворимую в воде. Она очень ядовита. Получается при взаимодействии фосфорного ангидрида с водой на холоду. Ее соли применяются для смягчения воды.

Пирофосфорная кислота образуется при частичном обезвоживании ортофосфорной кислоты:



которая в свою очередь может быть получена из фосфорного ангидрида и воды.

Ортофосфорная, или просто фосфорная, кислота H_3PO_4 представляет собой прозрачные кристаллы, которые плавятся при

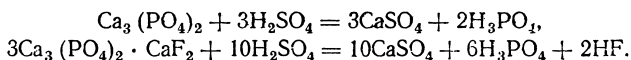
42,3° С. Торговая фосфорная кислота является сиропообразным 85%-ным водным раствором. С водой фосфорная кислота смешивается в любых соотношениях.

Фосфорная кислота относится к числу электролитов средней силы. Она обладает всеми свойствами кислот. Будучи трехосновой, она образует три типа солей: дигидрофосфаты (NaH_2PO_4), гидрофосфаты (Na_2HPO_4) и фосфаты. Дигидрофосфаты большинства металлов хорошо растворимы в воде. Из гидрофосфатов растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Гидрофосфаты других металлов растворимы в органических кислотах. Фосфаты щелочных металлов растворимы в воде, а фосфаты остальных металлов растворяются только в сильных минеральных кислотах.

Фосфорная кислота не ядовита. В отличие от азотной кислоты она не обладает окислительными свойствами.

Фосфорную кислоту получают в промышленности гидролитическим и пиролитическим способами.

При получении фосфорной кислоты *гидролитическим способом* фосфорит или апатит обрабатывают серной кислотой:



Полученная таким способом кислота имеет низкое качество, так как все примеси к минералам, которые образуют растворимые сульфаты или фосфаты, переходят в раствор фосфорной кислоты. Такую кислоту используют только для получения концентрированных фосфорных удобрений. Сульфат кальция под названием *фосфогипса* применяют в строительной промышленности.

При получении фосфорной кислоты *пиролитическим способом* сначала получают фосфор (как описано выше), затем его сжигают и получают фосфорный ангидрид, который при растворении в воде образует фосфорную кислоту.

В лабораторных условиях фосфорную кислоту можно получить окислением фосфора азотной кислотой:



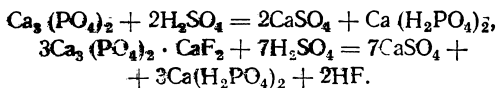
Наибольшее количество фосфорной кислоты расходуется на производство фосфорных удобрений.

Фосфорные удобрения. Фосфор входит в состав белковых веществ, поэтому он уносится из почвы растениями. Потери фосфора в почве не восполняются естественным путем. Поэтому для успешного ведения сельского хозяйства необходимо искусственно обогащать почву фосфорными соединениями. В конце прошлого столетия начали вносить в почву минеральные удобрения, содержащие связанный фосфор.

Фосфорные удобрения составляют почти половину всех производимых в нашей стране минеральных удобрений.

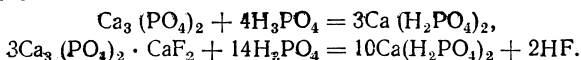
Сырьем для производства фосфорных удобрений являются фосфорит, апатит, шлаки от переработки фосфористых чугунов и кости. Основными фосфорными удобрениями являются: простой суперфосфат, двойной суперфосфат, преципитат, фосфоритная мука, костяная мука, томасшлак и аммофосы.

Простой суперфосфат получают действием серной кислоты на фосфорит или апатит:



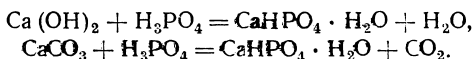
Смесь фосфорита или апатита с серной кислотой засыпается в камеры, в результате чего получается суперфосфатная масса, которую извлекают, размельчают и сохраняют на складе, где реакция продолжается в течение 10—20 дней. Полезной частью простого суперфосфата является дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, который растворяется в воде, поэтому суперфосфат можно применять на различных почвах. Сульфат кальция является нежелательным балластом, который приводит к засолению почв.

Двойной суперфосфат получают действием фосфорной кислоты на фосфорит или апатит:



При производстве двойного суперфосфата гидролитическим методом сначала получают фосфорную кислоту, а затем двойной суперфосфат. Ценность двойного суперфосфата значительно выше, чем простого. Это объясняется отсутствием в нем сульфата кальция.

Преципитат получают действием фосфорной кислоты на гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или известняк CaCO_3 :



Преципитат не растворим в воде, поэтому его можно применять на кислых почвах (подзолистых или торфянистых).

Фосфоритную муку получают размельчением фосфорита. Апатит для этой цели непригоден, так как он содержит фторид кальция, а все фториды очень вредны для растений. Фосфоритная мука не растворяется в воде, поэтому она пригодна для использования только на кислых почвах или в смеси с кислыми удобрениями, такими как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Костяную муку получают при переработке костей животных. Действие ее на почву аналогично действию фосфоритной муки.

Томасшлак образуется в мартеновских печах при выплавке чугуна из фосфорсодержащих железных руд. Он содержит фосфор в форме, аналогичной преципитату.

Аммофосы получают в результате насыщения фосфорной кислоты аммиаком. При этом образуется дигидро- и гидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Комбинированные удобрения. Для развития растений необходимо присутствие в почве соединений азота, фосфора и калия. Ряд солей (например, соли кальция) способствует улучшению структуры почв и также положительно влияет на повышение урожайности сельскохозяйственных культур. Некоторые соли, например NaCl , не только не способствуют улучшению почв, а наоборот, ухудшают их. Чтобы не увеличивать количества солей в почвах и сократить работы по внесению удобрений, часто применяют комбинированные

удобрения. Такими комбинированными удобрениями являются аммофосы (содержат азот и фосфор), фосфат калия (фосфор и калий), нитрат калия (азот и калий), нитрофоска, или азофоска (азот, фосфор, калий). Получают ряд удобрений, содержащих в небольших количествах такие элементы, как цинк, марганец, медь, молибден. Они называются *микроудобрениями*. Микроудобрения вносят в почву в количестве от нескольких граммов до нескольких килограммов на гектар.

Производство всех минеральных удобрений осуществляется азотнотуковой промышленностью. В связи с интенсификацией сельского хозяйства азотнотуковое производство непрерывно растёт.

Глава X. ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 78. Общая характеристика элементов IV группы

К четвертой группе элементов относятся углерод, кремний, подгруппа германия (главная подгруппа) и подгруппа титана (побочная подгруппа). К подгруппе германия относятся германий, олово и свинец, а к подгруппе титана — титан, цирконий и гафний.

Элементы подгруппы германия по своим свойствам отличаются от первых двух элементов IV группы — углерода и кремния. Если углерод и кремний являются типичными неметаллами, то в подгруппе германия наблюдается нарастание металлических свойств при переходе от германия к свинцу.

Германий был открыт немецким химиком Винклером в 1886 г. Длительное время он не находил практического применения, но теперь является одним из основных полупроводников. Электропроводность германия сильно зависит от температуры и от чистоты вещества. В качестве полупроводника может быть использован только такой германий, в котором сумма примесей не превышает $10^{-6}\%$.

Олово и свинец широко применяются в промышленности.

У элементов главной подгруппы четвертой группы с увеличением атомной массы уменьшается устойчивость соединений со степенью окисления $+4$ и увеличивается устойчивость двухвалентных соединений. В побочной подгруппе наблюдается обратная закономерность: если титан образует соединения, в которых проявляет степень окисления ниже четырех, то цирконий и гафний таких соединений не образуют. В обеих подгруппах с увеличением атомной массы усиливаются основные свойства и ослабляются кислотные.

Титан был открыт Грегором в 1791 г. Основная масса титана используется в металлургии для получения сталей. Добавка титана увеличивает прочность и ковкость стали, а также прочность медных сплавов. Титан завоевывает все большее признание как заменитель сталей. Раньше считали, что титан хрупок. Впоследствии оказалось, что хрупкость титану придают те ничтожные примеси оксида и нитрида титана, которые образуются при переплавке титана на воздухе. Титан, переплавленный в вакууме, очень эластичен и по прочности может конкурировать с некоторыми сортами стали. Будучи почти в полтора раза легче стали и благодаря защитной оксидной пленке титан может конкурировать со сталью в таких отраслях

промышленности, как самолето- и моторостроение. Диоксид титана находит применение в производстве минеральных красок (титановые белила), а также глазурей в фарфоровой и фаянсовой промышленности. Стекло, покрытое тонким слоем титана, отличается большим коэффициентом светопреломления. Соли трехвалентного титана применяются в лабораторной практике в качестве восстановителей.

Металлический цирконий впервые был получен Берцелиусом в 1824 г. (диоксид циркония открыл Клапрот в 1787 г.). Добавка циркония увеличивает твердость и пластичность стали, делает более устойчивым к действию морской воды алюминий. Диоксид циркония отличается очень высокой температурой плавления и устойчивостью к агрессивным средам при высоких температурах. Поэтому он применяется для изготовления огнеупоров. Карбид циркония очень тверд и применяется для резания стекла и для изготовления шлифовальных порошков. Металлический цирконий применяется в качестве конструкционного материала в ядерной технике.

Гафний был открыт Хевеши и Костером в 1922 г. Он является постоянным спутником циркония, и отделить его от последнего весьма трудно. Применение гафния до настоящего времени довольно ограничено. Его применяют в рентгеноспектрографии для изготовления телескопов.

§ 79. Углерод

Углерод относится к числу элементов, которые были известны человечеству с давних времен.

Нахождение в природе. Углерод находится в природе как в свободном состоянии, так и в соединениях. В свободном кристаллическом состоянии углерод встречается в виде двух аллотропических видоизменений: алмаза и графита*. Алмаз встречается очень редко в виде отдельных кристаллов. Графит образует мощные залежи. В связанном состоянии углерод встречается в карбонатах, основными минералами которых являются *кальцит*, *известняк*, *мел*, *мрамор* (все они состоят из CaCO_3), *магнезит* MgCO_3 , *доломит* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, *железный шпат*, или *сидерит*, FeCO_3 и *малахит* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Кроме того, углерод является основной составной частью каменных и других углей, нефти, горючих природных газов и всех живых организмов.

Физические свойства. Аллотропические видоизменения углерода резко отличаются друг от друга.

Алмаз — прозрачное вещество, является самым твердым из всех природных веществ. Он служит эталоном твердости, которая оценивается по десятибалльной системе числом 10. Такая твердость алмаза обусловлена особой структурой его кристаллической решетки. При нагревании без доступа воздуха алмаз превращается в графит. В настоящее время найдены условия получения алмазов

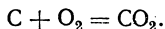
* Термическим разложением органических соединений можно получить различные формы черного углерода. Раньше черный углерод считали особой аморфной модификацией, но теперь доказано, что он имеет кристаллическую решетку такого же типа, как графит. В последнее время искусственно получена третья модификация углерода — *карбин*, молекулы которого имеют линейное строение.

искусственным способом из графита (длительное нагревание графита при 3000° С и давлении 70—100 тыс. атм). Синтетические алмазы широко применяются в технике. Алмаз плохо проводит тепло и не проводит электричество.

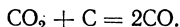
Графит — темно-серое вещество с металлическим блеском. Он имеет слоистую структуру и поэтому сравнительно мягок (оставляет след на бумаге). Графит хорошо проводит электричество (но хуже, чем металлы), очень тугоплавок.

Черный (аморфный) углерод представляет собой пористое вещество черного цвета. Характерными представителями черного углерода являются сажа, кокс, древесный уголь. Они не встречаются в чистом виде, а обычно содержат различные примеси.

Химические свойства. Наиболее реакционноспособным является черный углерод, за ним идут графит и алмаз. При обычной температуре углерод довольно инертен, но при нагревании он реагирует со многими веществами: кислородом, серой, оксидами металлов и металлами. При взаимодействии кислорода с углеродом образуются *монооксид* и *диоксид углерода* и выделяется большое количество тепла:

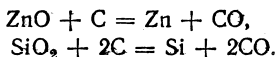


Монооксид углерода чаще всего образуется при пропускании диоксида углерода (углекислого газа) над раскаленным углем:

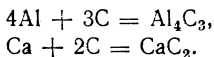


При этом выделяется 41 ккал (171,5 кДж) тепла.

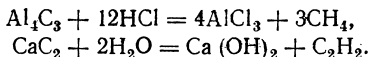
Углерод — сильный восстановитель: отнимая кислород от многих оксидов, он восстанавливает вещества до свободного состояния:



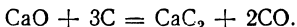
Углерод взаимодействует с металлами с образованием карбидов:



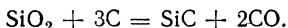
При взаимодействии карбидов с водой или кислотой выделяется либо метан, либо ацетилен:



Ряд карбидов имеет состав, который не подчиняется общепринятым представлениям о валентности, например Fe_3C . Карбиды металлов образуются также при реакции углерода с оксидами металлов:

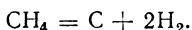


При взаимодействии избытка углерода с диоксидом кремния (песком или кварцем) кроме кремния образуется карбид кремния (*карборунд*), который отличается очень большой твердостью:



С галогенами углерод непосредственно не взаимодействует. Соединения углерода с галогенами образуются из других его соединений, например из углеводородов.

Получение. В природе встречаются залежи графита. В настоящее время налажено производство графита из кокса. Для этого через массу зернистого кокса, смешанного со смолой и песком, пропускают переменный ток большой силы. В такой электрической дуге через 24—36 ч уголь превращается в графит. Полученный таким образом графит по качеству и чистоте превосходит природный. Сажу получают термическим разложением углеводородов:



Применение. Алмазы применяются при изготовлении наконечников буров, резании стекла, протягивании тонкой проволоки, а также для изготовления специальных шлифовальных порошков. Хорошо отшлифованные прозрачные кристаллы называются бриллиантами и являются драгоценными камнями.

Графит широко применяется в электротехнике для изготовления электродов, которые во многих электроустановках заменяют платиновые. Кроме того, графит идет на изготовление тиглей для переплавки металлов, специальных термостойких смазок, карандашей.

Сажу используют как наполнитель при вулканизации каучука, а также для изготовления красок, туши и сапожного крема. Каменный уголь, кокс и древесный уголь применяются как восстановители в металлургических процессах. Древесный уголь используют также в производстве черного пороха и как поглотитель (адсорбент).

Адсорбция. Некоторые вещества способны поглощать молекулы других веществ из газов, паров и растворов и удерживать их на своей поверхности. Поглощение газов, паров и растворенных веществ поверхностью других веществ называется *адсорбцией*. Вещества, которые поглощают, называются *адсорбентами*.

Процесс адсорбции протекает тем интенсивнее, чем больше поверхность адсорбента. Для увеличения поверхности адсорбент нужно измельчить или сделать его пористым. Одним из лучших адсорбентов является древесный уголь. Он хорошо адсорбирует различные газы, пары и растворенные вещества. Если водный раствор красителя прокипятить с древесным углем и профильтровать, то фильтрат окажется бесцветным (весь краситель поглотится углем). Высокая адсорбционная способность древесного угля обусловлена его большой пористостью, а следовательно, и большой поверхностью.

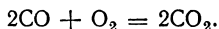
Улучшить адсорбционные качества угля можно обработкой его перегретым паром, который удаляет из пор все загрязняющие вещества, увеличивая общую поверхность угля. Такой уголь называется *активированным*. Активированный уголь применяют для очистки спирта от сивушных масел, сахарного сиропа — от окрашенных веществ, для улавливания бензина из природных газов, а также для очистки воздуха от отравляющих веществ (последнее было использовано в фильтрующем противогазе, предложенном Н. Д. Зелинским в период первой мировой войны 1914—1918 гг.). Активированный уголь в виде таблеток применяют при отравлениях и желудочных заболеваниях для удаления вредных веществ из организма. Его применяют также как катализатор.

Хорошими адсорбентами являются также силикагель (частично обезвоженная кремневая кислота) и различные синтетические смолы.

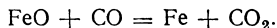
Монооксид углерода CO. При неполном сгорании углерода или продуктов, содержащих углерод, образуется монооксид углерода,

или угарный газ, CO. Монооксид углерода — ядовитый газ без цвета и запаха. При температуре -192°C он сжижается, а при -205°C затвердевает. Монооксид углерода очень мало растворим в воде. Отравляющее действие монооксида углерода состоит в том, что он необратимо взаимодействует с гемоглобином крови, которая после этого теряет способность переносить кислород от легких к тканям.

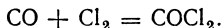
По химическим свойствам монооксид углерода — восстановитель. Он хорошо горит, выделяя большое количество тепла:



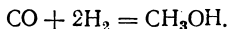
Монооксид углерода может отнимать кислород от оксидов металлов, что используется в металлургических процессах:



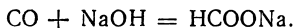
В присутствии активированного угля, играющего роль катализатора, монооксид углерода присоединяет хлор, образуя *фосген*, который применялся как боевое отравляющее вещество:



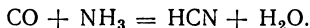
При высоких температурах (400°C) и давлении (300 атм) монооксид углерода реагирует с водородом, образуя *метиловый спирт*:



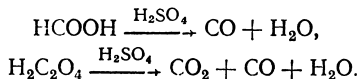
При повышенной температуре монооксид углерода взаимодействует со щелочами, образуя соли муравьиной кислоты, например:



При взаимодействии монооксида углерода с аммиаком образуется очень ядовитое вещество — *синильная кислота*:



В лабораторных условиях монооксид углерода можно получить действием концентрированной серной кислоты на муравьиную или щавелевую кислоту при нагревании:

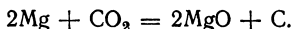


Серная кислота играет роль водуотнимающего агента. В промышленности монооксид углерода получают газификацией твердого топлива.

Монооксид углерода находит широкое практическое применение. Он входит в состав искусственного газообразного топлива, а также используется в органическом синтезе.

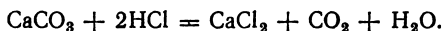
Углекислый газ и угольная кислота. *Углекислый газ*, или *диоксид углерода*, CO_2 — бесцветное газообразное вещество. Он в 1,5 раза тяжелее воздуха, поэтому его можно переливать из сосуда в сосуд. Под давлением 69 атм при комнатной температуре он сжижается. Если жидкий диоксид углерода быстро выливать из баллона, значительная часть его испаряется, а так как на испарение расходуется большое количество тепла, то часть углекислоты затвердевает, превращаясь в снегообразное вещество — сухой лед.

CO₂ не поддерживает горения и дыхания. Зажженная лучинка в нем гаснет, а человек и животные при большой концентрации CO₂ задыхаются (при 3%-ной концентрации его в воздухе у человека наблюдается учащенное дыхание; при 10%-ной — наступает потеря сознания и быстрая смерть, а 20%-ная концентрация вызывает мгновенный паралич). В CO₂ могут гореть некоторые вещества, образующие с кислородом связь более прочную, чем углерод (например, магний):



Углекислый газ является ангидридом угольной кислоты и обладает всеми свойствами кислотного оксида.

В лабораторных условиях углекислый газ получают при взаимодействии CaCO₃ и соляной кислоты:



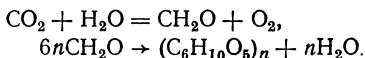
Эту реакцию проводят в аппарате Киппа. Серная кислота для этой цели непригодна.

Промышленный способ получения углекислого газа — термическое разложение известняка или мела, реже — магнезита или доломита:



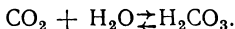
Большое количество углекислого газа получают при сжигании угля, торфа, древесины, нефтепродуктов и др.

Огромное значение имеет CO₂ для растений. Они поглощают углекислый газ, который под действием природных катализаторов и солнечного света реагирует с водой, образуя формальдегид, а затем полисахарид (фотосинтез):

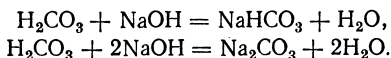


Углекислый газ широко применяется в промышленности для получения соды, для синтеза органических кислот, для изготовления безалкогольных напитков. Сухой лед применяется в качестве холодильного агента. Углекислотная атмосфера предохраняет от гниения пищевые продукты.

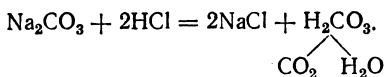
При растворении углекислого газа в воде образуется угольная кислота:



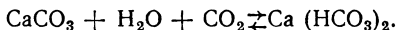
Угольная кислота является очень слабой и малоустойчивой. Она может существовать только в разбавленных растворах. При нагревании она частично разлагается, а при кипячении разлагается полностью. Угольная кислота является двухосновной и при взаимодействии со щелочами образует кислые и средние соли, которые называются соответственно гидрокарбонатами и карбонатами:



Угольную кислоту можно получить растворением углекислого газа в воде или действием на ее соли более сильной кислотой:



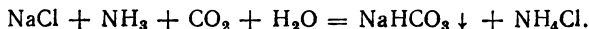
Из средних солей угольной кислоты (карбонатов) в воде растворяются только соли щелочных металлов и аммония, а кислые соли (гидрокарбонаты) многих металлов довольно хорошо растворимы. Если через водную суспензию, содержащую карбонат кальция или магния, пропускать углекислый газ, то осадок перейдет в раствор в результате образования кислой соли:



Если же раствор, содержащий гидрокарбонат кальция, прокипятить, то выпадет осадок карбоната кальция, т. е. реакция пойдет в обратном направлении.

Большое промышленное значение имеет *карбонат натрия*, или *сода*. Она применяется в стекольной, целлюлозно-бумажной, нефтяной, мыловаренной, текстильной и других отраслях промышленности, служит исходным веществом для получения едкого натра NaOH. Кислая соль гидрокарбонат натрия (NaHCO_3) применяется в пищевой промышленности и в медицине под названием *питьевой соды*.

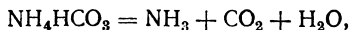
Промышленный (аммиачный) способ получения соды заключается в том, что концентрированный раствор хлорида натрия насыщают углекислым газом и аммиаком:



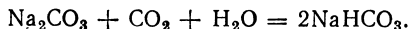
Гидрокарбонат натрия мало растворим в воде и выпадает в осадок. Его отфильтровывают и прокаливают. При нагревании гидрокарбоната натрия образуется карбонат натрия, или *кальцинированная сода*, а сам процесс называется *кальцинацией*:



Одновременно разлагаются и примеси — гидрокарбонат и хлорид аммония:



Для получения чистой питьевой соды NaHCO_3 очищенный раствор карбоната натрия насыщают углекислым газом:



Природные карбонаты кальция, магния и других металлов используются для получения углекислого газа и оксидов металлов. Карбонаты кальция и магния применяют в больших количествах в силикатной промышленности (производство стекла, цемента, извести, кирпича и других огнеупорных и строительных материалов) и в металлургии (флюсы для получения шлаков нужного состава).

Твердое, жидкое и газообразное топливо. Вещества, выделяющие при сгорании большое количество тепла, используются в качестве топлива. Топливо бывает твердым, жидким и газообразным. Различают также естественное и искусственное топливо. Естествен-

ное топливо используется в том виде, в каком его находят в природе (дрова, торф, каменный и бурый уголь, сланцы, нефть, природные газы и др.). Искусственное топливо получают из естественного путем переработки (древесный уголь, кокс, нефтепродукты — бензин, керосин, мазут; газы, получаемые из твердого топлива, — генераторный, водяной и др.).

Основными видами топлива в настоящее время являются твердое топливо (антрацит, каменные и бурые угли, древесный уголь, торф и горючие сланцы), жидкое топливо (нефть и нефтепродукты) и газообразное топливо (природный, генераторный, водяной, смешанный, коксовый и доменный газы).

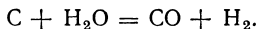
Главной составной частью перечисленных видов топлива является углерод. Кроме углерода, в них могут содержаться горючие и негорючие (балластные) вещества. При сухой перегонке каменного угля образуются кокс и каменноугольная смола — очень сложная смесь веществ (из нее удалось выделить более 200 различных соединений). Уголь, нефть и газ используются не только как ценнейшее топливо — источник энергии, но и как важнейшие источники сырья для промышленных и химических предприятий.

При сжигании твердого топлива требуется избыток кислорода. В противном случае происходит неполное сгорание топлива, значительные количества тепла расходуются на нагрев избытка газа — все это снижает тепловой эффект. Сжигая жидкое топливо, его обычно разбрызгивают при помощи форсунки, благодаря чему оно хорошо перемешивается с воздухом. Происходит полное сгорание, потери тепла невелики и температура пламени выше, чем при сжигании твердого топлива.

Горение газов протекает наиболее энергично, легко регулируется и позволяет получить максимальную температуру пламени. Поэтому экономически выгодно превращать твердое топливо в газообразное и затем уже использовать его в различных процессах. Превращение твердого топлива в газообразное называется *газификацией*. Особенно целесообразно газифицировать низкосортное твердое топливо: торф, сланцы и др. Процесс газификации твердого топлива проводят в специальных печах — *газогенераторах*. Печь загружают твердым топливом и продувают через нее воздух. Реакция $C + O_2 = CO_2$ протекает с выделением большого количества тепла, твердое топливо раскаляется. Образовавшийся углекислый газ реагирует с раскаленным углем, образуя монооксид углерода:



Монооксид углерода является основной горючей составной частью образовавшегося газа, который называют *генераторным*. Кроме монооксида углерода, в состав генераторного газа входят азот и небольшое количество углекислого газа. Чтобы избежать сильного перегрева газогенераторов, в воздух вводят небольшое количество водяного пара, при продувании которого через разогретый газогенератор образуется газ, состоящий из водорода и монооксида углерода:



Этот газ называется *водяным*. Примерный состав полученного таким образом генераторного газа: CO — 27,5%, H_2 — 9,5%, CO_2 — 4,0% и N_2 — 59%.

Теплотворная способность генераторного газа равна 1120 ккал/м³.

Д. И. Менделеев, наблюдая пожары на шахтах Донбасса, предложил проводить *подземную газификацию* угольных пластов. Эта идея была выдвинута в 1888 г., но осуществлена только при Советской власти. Ее высоко оценил В. И. Ленин.

Подземная газификация угля особенно выгодна там, где уголь залегают тонкими пластами и добыча его сопряжена с большими трудностями. Полученные газы хранятся в специальных резервуарах — *газгольдерах*.

§ 80. Кремний

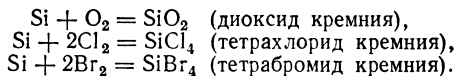
Кремний впервые был получен французскими учеными Гей-Люссаком и Тенаром в 1811 г., хотя природные соединения кремния известны очень давно.

Нахождение в природе. Кремний занимает по распространенности второе место после кислорода. Он составляет около 26,00% массы земной коры. В свободном состоянии кремний в природе не встречается. Основными природными соединениями кремния являются диоксид кремния SiO_2 и соли кремневых кислот, входящие в состав важнейших силикатных и алюмосиликатных минералов, таких, как *каолин* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *гранит*, *слюда* и различные силикатные и алюмосиликатные минералы: *ортотлаз* $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, *альбит* $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, *анортит* $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, *серпентин* $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *талек* $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.

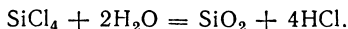
Физические свойства. Кремний — твердое вещество с характерным блеском. Он существует в кристаллическом и аморфном состояниях. *Кристаллический кремний* плавится при 1420, а кипит при 2620° С. Кристаллический кремний обладает электропроводностью, которая при комнатной температуре в 1000 раз меньше электропроводности ртути. С повышением температуры электропроводность кремния увеличивается.

Химические свойства. На внешнем электронном слое атома кремния находится 4 электрона, поэтому он может отдавать или присоединять 4 электрона, переходя в состояние со степенью окисления +4 или —4. Более характерными для кремния являются те соединения, в которых он имеет степень окисления +4.

Аморфный кремний более реакционноспособен, чем кристаллический. При комнатной температуре кремний довольно инертен, но при нагревании он легко взаимодействует с кислородом, хлором и бромом:

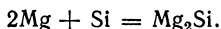


Соединения кремния с галогенами легко подвергаются гидролизу с образованием диоксида кремния или кремневой кислоты и галогеноводородной кислоты:

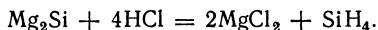


Поэтому галогениды кремния называют **галогенангидридами** кремневой кислоты. На воздухе они дымят, поэтому их хранят в запаянных ампулах.

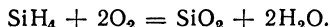
Кремний взаимодействует с серой, углеродом и с металлами. При взаимодействии с металлами кремний образует **силициды**:



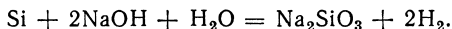
Силициды металлов под действием кислот легко разлагаются, выделяя соединение кремния с водородом — **силан**:



Силан — газообразное вещество, на воздухе самовоспламеняется:

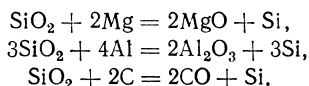


Кислоты, не являющиеся окислителями, не действуют на кремний. В щелочах кремний растворяется довольно энергично:



Так как образовавшаяся соль легко подвергается гидролизу с образованием кремневой кислоты и щелочи, то для прохождения такой реакции практически достаточно очень небольшого количества щелочи в воде.

Получение. Кремний получают восстановлением его диоксида такими сильными восстановителями, как магний, алюминий и углерод:



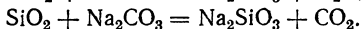
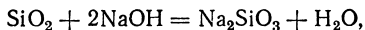
При этом образуется также **силицид магния** и **карбид кремния** (**карборунд**) SiC . Обработывая реакционную смесь плавиковой кислотой HF , удаляют избыток диоксида кремния. Полученный аморфный порошок перекристаллизуют из расплавленного цинка. При восстановлении смеси железной руды и песка углем образуется сплав кремния и железа (**ферросилиций**).

Применение. Чистый кремний применяется как полупроводник в электронике. Из него изготовляют солнечные батареи, которые превращают солнечную энергию в электрическую и служат для питания радио- и телеаппаратуры космических кораблей. Ферросилиций применяют в металлургии для получения кислотоупорных сталей. Сталь, содержащая 15% кремния, разлагается только соляной кислотой, на высококремнистую (50% Si) сталь не действует ни одна кислота.

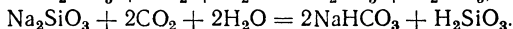
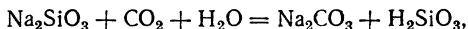
Диоксид кремния и кремневая кислота. Диоксид кремния представляет собой твердое кристаллическое вещество, которое плавится при 1713°C и кипит при 2590°C . Он встречается в природе в виде обычного и **кварцевого песка** (обычный песок содержит ряд примесей, которые придают ему различную окраску); в виде крупных бесцветных кристаллов **горного хрусталя** или фиолетовых кристаллов **аметиста**; в виде смешанных кристаллов **агата** и **яшмы**; а также в виде редких минералов **тридимита** и **кристобаллита**.

По химическим свойствам диоксид кремния является ангидридом кремневой кислоты. При комнатной температуре диоксид кремния растворяется медленно только в концентрированных растворах щелочей и во фтороводородной кислоте.

При нагревании диоксид кремния хорошо растворяется в плавиковой кислоте, а в щелочи энергичное растворение наблюдается только при повышенном давлении в автоклаве. При сплавлении диоксида кремния со щелочами или карбонатами щелочных металлов происходит образование с и л и к а т о в:



Кремневая кислота представляет собой студенистое не растворимое в воде вещество. Она хорошо растворяется только в щелочах, образуя при этом соли. Кремневая кислота относится к числу очень слабых (слабее угольной) и малоустойчивых кислот. Из солей она может быть вытеснена даже угольной кислотой или углекислым газом:



Кремневая кислота образует соли *метакремневой* H_2SiO_3 или *ортокремневой* H_4SiO_4 кислот. Растворимыми солями кремневой кислоты являются только соли щелочных металлов. При нагревании кремневая кислота теряет воду, превращаясь в диоксид кремния. Частично обезвоженная кремневая кислота (*силикагель*) используется для адсорбции влаги и других веществ, а ее соли применяются в промышленности под названием *жидкого (растворимого) стекла* (соли калия и натрия) или *твердого стекла* (соли кальция).

Силикатная промышленность включает производство стекла (кварцевое, оконное, бутылочное, термостойкое, оптическое и др.), керамических изделий (фарфор, фаянс, гончарные изделия), кирпича и кровельных материалов, а также производство цемента.

Кварцевое стекло изготавливают переплавкой диоксида кремния. Оно отличается высокой температурой размягчения и не трескается при резком охлаждении, так как обладает очень малым коэффициентом теплового расширения. Если нагретое до температуры красного каления кварцевое изделие (тигель, чашку, трубку) погрузить в холодную воду, оно не трескается.

Оконное и бутылочное стекла изготавливают, нагревая смесь песка, извести и соды (*шихту*). Варку стекла производят до тех пор, пока масса не станет жидкой и легкоподвижной. При постепенном охлаждении эта масса становится вязкой, и тогда из нее можно изготавливать изделия.

Термостойкое стекло благодаря наличию в нем около 12% оксида бора B_2O_3 имеет очень малый коэффициент теплового расширения.

Оптическое стекло. Свинцовое оптическое стекло содержит около 49% монооксида свинца PbO , баритовое — около 42% монооксида бария BaO и 3% монооксида свинца.

При сплавлении диоксида кремния с поташом и монооксидом свинца образуется *хрусталь* — тяжелое стекло, состоящее из диоксида кремния и силикатов калия и свинца. Хрусталь обладает боль-

шой лучепреломляющей способностью. Из него изготавливают оптические стекла, художественную и бытовую посуду.

Для производства *фарфора, фаянса и гончарных изделий* приготавливают шихту из глинистых веществ, кварца и полевого шпата, с помощью воды переводят ее в пластическое состояние, формируют изделия, высушивают и обжигают при высокой температуре. Фарфор обжигают дважды: сначала при $900 - 1000^{\circ}\text{C}$, а затем при $1320 - 1350^{\circ}\text{C}$.

Для изготовления *кирпича и кровельных материалов* приготавливают шихту из глины и песка, переводят в пластическое состояние, формируют, высушивают и прокаливают при температуре $900 - 1050^{\circ}\text{C}$.

Доменные и мартеновские печи выкладывают (футеруют) огнеупорным кирпичом. Огнеупорный кирпич бывает динасовым и шамотным. Динасовый кирпич изготавливают из шихты, состоящей на 93—96% из диоксида кремния и на 4—7% из монооксида кальция и глины. Обжиг производят при $1300 - 1400^{\circ}\text{C}$. Динасовый кирпич выдерживает без размягчения температуру до $1690 - 1720^{\circ}\text{C}$. Шамот получают обжигом глины при очень высокой температуре. Для производства шамотного кирпича изготавливают шихту, смешивая тонкоизмельченный шамот и обычную глину в соотношении от 1 : 1 до 1 : 3. Затем формируют кирпич, высушивают и обжигают его при $1300 - 1400^{\circ}\text{C}$. Такой кирпич может выдерживать температуру до 1730°C .

Цемент изготавливают обжигом смеси глины, известняка и песка при $1400 - 1450^{\circ}\text{C}$. Шихту составляют таким образом, чтобы в цементном *клинкере* (продукт после обжига) содержалось 64—67% CaO , 21—24% SiO_2 , 4—7% Al_2O_3 и 2—4% Fe_2O_3 . В результате обжига образуются алюминаты и силикаты кальция. Цементный клинкер размельчают в специальных дробилках и мельницах. При смешивании цемента с водой происходит образование кристаллогидратов и цемент затвердевает. Изготавливают цемент различных марок 200, 250, 300, 400, 500 и 600. Марка цемента показывает нагрузку (в кгс/см^2), которую выдерживает без деформации затвердевший цемент через 28 дней после смешивания его с водой.

При смешивании цементного раствора с гравием, щебнем и мелким шлаком образуется масса, которая называется *бетоном*. Если этой массой залить железную арматуру, то образуется *железобетон*. Бетон и железобетон применяются как строительные материалы.

§ 81. Олово

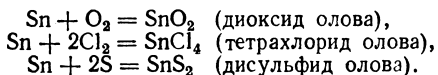
Олово относится к числу металлов, известных человеку с давних времен.

Нахождение в природе. Основным минералом, содержащим олово, является *касситерит* SnO_2 , образующий самостоятельные залежи.

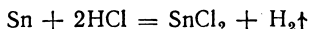
Физические свойства. Олово — серебристо-белый металл, очень мягкий, может находиться в двух аллотропических модификациях: белое и серое олово. *Белое олово* плавится при 232°C и кипит при 2270°C . Оно устойчиво при температуре выше 13°C . При более низкой температуре наблюдается переход белого олова в *серое*. При контакте белого и серого олова процесс перехода ускоряется, т. е. белое олово как бы «заражается» серым оловом. Это явление называли

«оловянной чумой», так как подобное «заражение» приводило к разрушению многих предметов, изготовленных из олова или его сплавов: посуды, труб, медалей, монет и др.

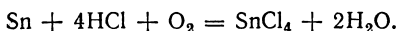
Химические свойства. В нормальных условиях олово покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от окисления кислородом воздуха. При высокой температуре олово взаимодействует с кислородом, галогенами, серой:



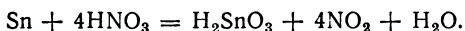
В кислотах олово растворяется очень медленно:



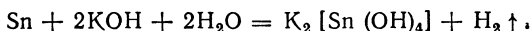
Значительно энергичнее оно растворяется, если через раствор пропускать воздух или кислород (т. е. в присутствии окислителя):



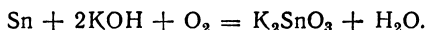
При растворении олова в концентрированной азотной кислоте образуется метаоловянная кислота, которая не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах:



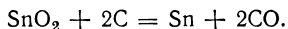
Олово взаимодействует с водными растворами щелочей:



Олово взаимодействует со щелочами при сплавлении в присутствии окислителя:



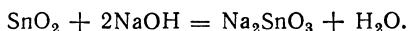
Получение. Олово получают восстановлением его диоксида коксом:



Процесс протекает при сравнительно невысокой температуре, поэтому олово как легкоплавкий металл образуется в жидком состоянии, а все примеси (шлак) — в твердом. Такой процесс получения металлов называется *зейгерованием*.

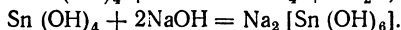
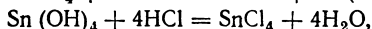
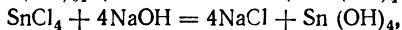
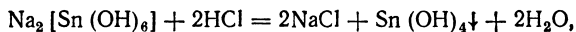
Применение. Олово применяют для покрытия железа с целью предохранения его от коррозии. Получается *белая жесть*, которая широко используется для изготовления различной тары. Процесс покрытия железа оловом называется *лужением*. Большая часть получаемого олова расходуется в производстве так называемых *антифрикционных сплавов (бabbitов)*, т. е. сплавов, из которых изготовляют подшипники. Кроме того, олово входит в состав *припоя, типографского сплава, оловянных бронз* и других легкоплавких сплавов.

Соединения олова (IV) и олова (II). Диоксид олова проявляет амфотерные свойства. Он слабо растворяется как в кислотах, так и в растворах щелочей. Однако реакция сплавления со щелочами протекает довольно легко:

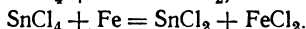
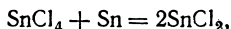


Образующиеся соли *оловянной кислоты* называются *станнатами*.

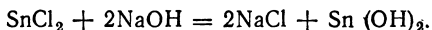
При нейтрализации щелочного раствора олова (IV) кислотой или кислого раствора щелочью выпадает *гидроксид олова (IV)*, который хорошо растворяется в избытке кислот и щелочей:



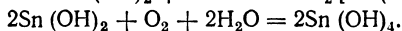
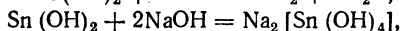
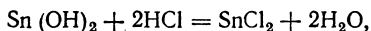
Олово (IV) может восстанавливаться в олово (II):



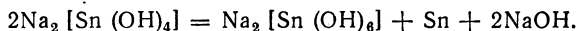
Действуя щелочью на кислый раствор дихлорида олова, можно получить *гидроксид олова (II)*:



Гидроксид олова (II) также обладает амфотерными свойствами и легко растворяется как в кислотах, так и в растворах щелочей. На воздухе он окисляется до гидроксида олова (IV):

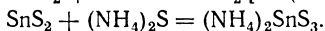
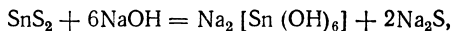


Соли *оловянистой кислоты* (станниты или станнаты (II)) неустойчивы: они подвергаются реакции диспропорционирования:

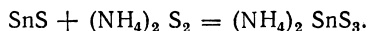


Все соединения олова (II) малоустойчивы и окисляются кислородом воздуха, переходя в соединения олова (IV). Соли олова (II) подвержены гидролизу.

Сульфид олова (IV) SnS_2 не растворим в кислотах, но растворим в щелочах и сульфиде аммония:



Образовавшаяся соль отличается от станната натрия тем, что в ней кислород замещен серой. Такие соединения называются *тиосолями*. Моносульфид олова SnS не растворим в кислотах, щелочах и сульфиде аммония, но растворим в полисульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_n$ ($n = 2 - 6$):



Растворение сульфидов олова в полисульфиде аммония используется в аналитической химии для отделения ионов олова от ионов многих других металлов.

Дисульфид SnS_2 называется иногда сусальным золотом, применяется при изготовлении красок для золочения.

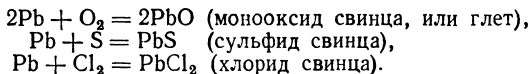
§ 82. Свинец

Свинец, как и олово, известен человеку с давних времен.

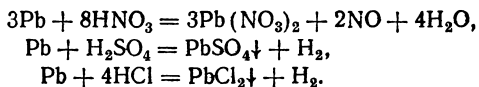
Нахождение в природе. Обычно свинец встречается в соединении с серой, образуя сульфид PbS , называемый *свинцовым блеском*. Он входит в состав полиметаллических сульфидных руд.

Физические свойства. Свинец — металл голубоватого цвета. Поверхность свинца окисляется кислородом воздуха и делается матовой. Свинец плавится при температуре $327^{\circ}C$, а кипит при $1751^{\circ}C$. Он легко образует сплавы с оловом и другими металлами.

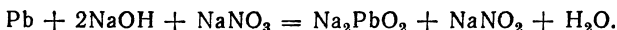
Химические свойства. На холоду свинец довольно инертен, но при нагревании легко вступает в реакцию с кислородом, серой и хлором:



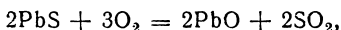
Свинец хорошо растворяется в азотной кислоте, но плохо в соляной и серной кислотах, так как образует труднорастворимые сульфат или хлорид свинца, которые препятствуют его дальнейшему растворению:



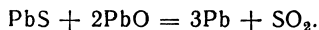
При сплавлении свинца со щелочами в присутствии окислителей он переходит в раствор:



Получение. Свинец получают из свинцовых концентратов, которые путем обогащения выделяют из полиметаллических сульфидных руд. Для этого сначала сульфидный концентрат обжигают:

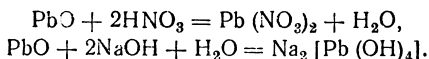


а затем проводят так называемую конверторную плавку, при которой оксид свинца восстанавливается сульфидом свинца:

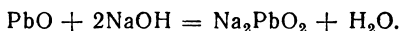


Применение. Металлический свинец применяется для изготовления сернокислотных аккумуляторов, экранирования кабелей, защиты от радиоактивных и рентгеновских лучей, изготовления анодов при электролитическом выделении металлов из сернокислого электролита и для футеровки (обкладки) аппаратов, в которых проводятся реакции в сернокислом растворе. Кроме того, свинец используют для получения антифрикционных, типографских и других легкоплавких сплавов.

Монооксид свинца PbO . Желтый или красный порошок, не растворяется в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:

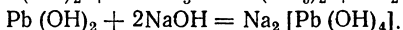
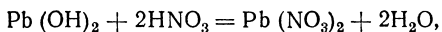


Реакция монооксида свинца со щелочью значительно легче протекает при сплавлении:



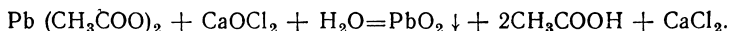
Это объясняется тем, что монооксид свинца обладает основными свойствами в большей степени, чем кислотными.

Гидроксид свинца (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Вещество белого цвета, хорошо растворимое как в кислотах, так и в растворах щелочей:



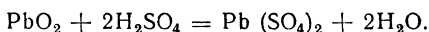
Соли, образующиеся при взаимодействии монооксида и гидроксида свинца (II) со щелочами, называются **п л ю м б и т а м и**. Соли свинца (II) (кроме $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) не растворимы в воде.

Соединения свинца (II) очень устойчивые. Перевести соединения свинца (II) в соединения свинца (IV) можно только действием сильного окислителя:

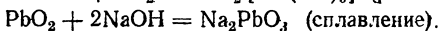
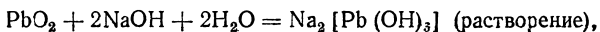


Реакция окисления ацетата свинца хлорной известью используется для получения диоксида свинца.

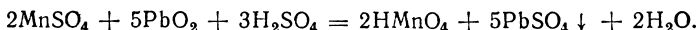
Диоксид свинца PbO_2 . Вещество коричневого цвета, очень трудно растворяется в кислотах и немного лучше в растворах щелочей (кислотные свойства выражены сильнее, чем основные). Сульфат свинца (IV) образуется только при кипячении диоксида свинца в концентрированной серной кислоте:



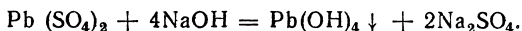
При растворении диоксида свинца в растворе щелочи образуются соли свинцовой кислоты, которые называются **п л ю м б а т а м и**:



Диоксид свинца обладает сильными окислительными свойствами, особенно в кислой среде. Он может окислять даже соединения марганца (II) до перманганата:



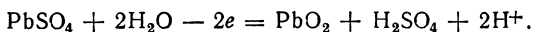
При нейтрализации $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ выпадает гидроксид свинца (IV) бурого цвета:



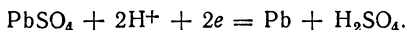
Оксиды свинца применяют для получения свинцово-глицериновой замазки, антикоррозионного красителя — сурика, основного карбоната $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, который является основой свинцовых белил. Все соединения свинца очень ядовиты.

На окислительных свойствах четырехвалентного свинца основана работа свинцового аккумулятора. В сернокислотных аккумуляторах свинцовые пластины помещают в раствор серной кислоты.

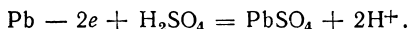
При этом они покрываются слоем сульфата свинца. При зарядке аккумулятора пластины одного полюса отдают электроны и сульфат свинца превращается в диоксид свинца:



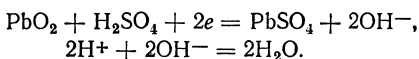
Сульфат свинца на другом полюсе присоединяет электроны и восстанавливается до свободного свинца:



Таким образом, в заряженном аккумуляторе одним полюсом является свинцовая пластина, покрытая диоксидом свинца, а вторым — чистая свинцовая пластина. При разрядке аккумулятора свинец чистой свинцовой пластины отдает электроны и превращается в сульфат свинца (II):



Диоксид свинца присоединяет электроны, превращаясь также в сульфат свинца (II):



Следовательно, при разрядке аккумулятора поток электронов течет от свинцовой пластины (—) к пластине, покрытой диоксидом свинца (+).

Глава XI. ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 83. Общая характеристика элементов III группы

К элементам третьей группы относятся бор, алюминий, галлий, индий, таллий (главная подгруппа), а также скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды (побочная подгруппа).

Все эти элементы, кроме бора, — типичные металлы, бор проявляет неметаллические свойства, во многом сходные со свойствами кремния.

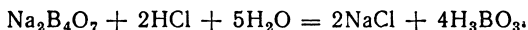
По мере увеличения порядкового номера металлические свойства элементов усиливаются: если гидроксид алюминия обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, то амфотерность гидроксида галлия проявляется слабее; гидроксид индия очень трудно растворяется в растворах щелочей, а гидроксид таллия вообще не обладает амфотерными свойствами. Элементы побочной подгруппы проявляют только основные свойства.

Все элементы третьей группы обладают очень сильным сродством к кислороду и образование их оксидов сопровождается выделением большого количества тепла.

Элементы третьей группы находят самое разнообразное применение.

Соединения бора с металлами (бориды) обладают большой твердостью и термостойкостью. Поэтому их используют для получения

сверхтвердых и жаропрочных спессплавов. Большой термостойкостью обладают карбид и нитрид бора. Последний применяют в качестве высокотемпературной смазки, по своим смазочным свойствам превосходящей графит. Кристаллогидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) имеет постоянный состав, его растворы применяются в аналитической химии для установления концентрации растворов кислот. Реакция буры с кислотой протекает по уравнению



Галлий был предсказан Д. И. Менделеевым (экаалюминий) и открыт французским химиком Лекок де Буабодраном в 1875 г. Свойства галлия почти полностью совпали со свойствами экаалюминия, предсказанными Д. И. Менделеевым на основе периодического закона. Соединения галлия с элементами шестой группы (серой, селеном, теллуrom) являются полупроводниками. Жидким галлием наполняют высокотемпературные термометры.

Индий был открыт Райхом и Рихтером в 1863 г. Добавка индия к сплавам меди увеличивает устойчивость последних к действию морской воды. Присадка индия к серебру увеличивает его блеск и препятствует тускнению на воздухе. Индиевые покрытия предохраняют металлы от коррозии. Индий входит в состав некоторых сплавов, применяющихся в стоматологии. Сплав индия, висмута, свинца, олова и кадмия плавится при 47°C . Соединения индия с различными неметаллами обладают полупроводниковыми свойствами.

Таллий был открыт Круксом в 1861 г. Сплав таллия с оловом и свинцом (70% свинца, 20% олова и 10% таллия), обладающими очень высокой кислотоупорностью, выдерживает действие смеси серной, соляной и азотной кислот. Таллий повышает чувствительность фотоэлементов к инфракрасному излучению, исходящему от нагретых предметов. Соединения таллия весьма ядовиты и вызывают выпадение волос.

Галлий, индий и таллий относятся к рассеянным элементам. Содержание их в рудах, как правило, не превышает тысячных долей процента.

Соединения скандия, иттрия, лантана и лантаноидов были известны еще в начале прошлого столетия. Чистый скандий был выделен Нильсоном в 1879 г., иттрий — И. Гадолином в 1794 г., лантан — К. Мосандером в 1839 г. Применяются они в основном для получения специальных сплавов, обладающих специфическими электрическими и магнитными свойствами. Лантаноиды применяются для изготовления различных пиррофорных составов. Церий применяется для получения алюминиевых сплавов. Добавка церия увеличивает электропроводность алюминия и улучшает его механические свойства. Примесь церия к вольфраму облегчает его прокатку. Диоксид церия применяется при шлифовке оптического стекла.

К семейству актиноидов относятся наиболее тяжелые элементы, следующие в периодической системе за актинием.

Из актиноидов практическое применение находят уран, торий и плутоний.

Уран был открыт Клапротом в 1789 г. В природе уран встречается в виде трех изотопов: $^{238}_{92}\text{U}$ — 99,285%, $^{235}_{92}\text{U}$ — 0,71% и $^{234}_{92}\text{U}$ — 0,005%. Изотоп $^{235}_{92}\text{U}$ способен самопроизвольно распадаться. По-

этому уран, используемый в реакторах в качестве ядерного горючего, обогащают с целью увеличения концентрации изотопа $^{235}_{92}\text{U}$. Для этого изотопа существует понятие *критической массы*, при достижении которой происходит цепная реакция и наступает *ядерный взрыв*. Если масса $^{235}_{92}\text{U}$ меньше критической, то скорость реакции самопроизвольного распада можно регулировать. Это свойство $^{235}_{92}\text{U}$ используется в ядерном реакторе. Соединения урана применяются в качестве красителей в полиграфической и силикатной промышленности.

Диоксид тория был открыт Берцелиусом в 1828 г., но металлический торий был получен сравнительно недавно. Небольшие добавки его к вольфраму увеличивают срок службы электроспиралей в лампах накаливания, так как торий обладает способностью поглощать газы, способствующие быстрому износу вольфрамовой нити. Диоксид тория применяется в медицине, а также при изготовлении некоторых катализаторов.

Плутоний используется для тех же целей, что и уран-235.

§ 84. Алюминий

Алюминий впервые получен химическим путем немецким химиком Ф. Велером в 1827 г., а в 1856 г. французский химик Сен-Клер Девиль выделил его электрохимическим методом.

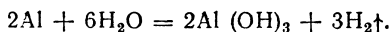
Нахождение в природе. Алюминий является самым распространенным в природе металлом. Содержание его в земной коре составляет 7,45% (по массе). Важнейшие природные соединения алюминия — *алюмосиликаты, боксит, корунд и криолит*.

Алюмосиликаты составляют основную массу земной коры. Продукт их выветривания — глина и полевые шпаты (ортоклаз, альбит, анортит). Основной состав глин (каолин) соответствует формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

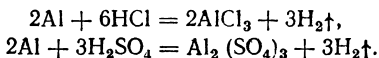
Боксит — горная порода, из которой получают алюминий. Состоит главным образом из гидратов оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый легкий металл, плавящийся при 660°C . Он очень пластичен, легко вытягивается в проволоку и раскатывается в листы. Из алюминия можно изготовить фольгу толщиной менее 0,01 мм. Алюминий обладает очень большой тепло- и электропроводностью. Сплавы алюминия с различными металлами обладают большой прочностью и легкостью.

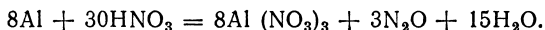
Химические свойства. Алюминий очень активный металл. В ряду напряжений он стоит после щелочных и щелочноземельных металлов. Однако на воздухе он довольно устойчив, так как его поверхность покрывается очень плотной пленкой оксида, предохраняющей его от дальнейшего контакта с воздухом. Если с алюминиевой проволоки снять защитную оксидную пленку, то алюминий начнет энергично взаимодействовать с кислородом и водяными парами воздуха, превращаясь в рыхлую массу гидроксида алюминия. Эта реакция сопровождается выделением тепла. Очищенный от защитной оксидной пленки алюминий взаимодействует с водой с выделением водорода:



Алюминий хорошо растворим в разбавленных серной и соляной кислотах:

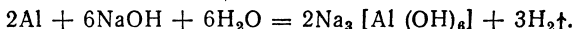


Разбавленная азотная кислота на холоду пассивирует алюминий, но при нагревании алюминий растворяется в ней с выделением монооксида азота, гемииоксида азота, свободного азота или аммиака, например:

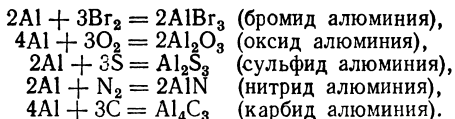


Концентрированная азотная кислота пассивирует алюминий.

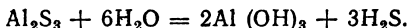
Так как оксид и гидроксид алюминия обладают амфотерными свойствами, то алюминий легко растворяется в водных растворах всех щелочей, кроме гидроксида аммония:



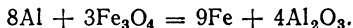
Порошкообразный алюминий легко взаимодействует с галогенами, кислородом и всеми неметаллами. Для начала реакций необходимо нагревание. В дальнейшем реакции протекают очень интенсивно и сопровождаются выделением большого количества тепла:



Сульфид алюминия может существовать только в твердом виде. В водных растворах он подвергается полному гидролизу с образованием гидроксида алюминия и сероводорода:



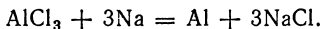
Алюминий легко отнимает кислород и галогены у оксидов и солей других металлов. Реакция сопровождается выделением большого количества тепла:



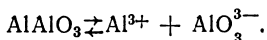
Процесс восстановления металлов из их оксидов алюминием называется *алюмотермией*. Алюмотермией пользуются при получении некоторых редких металлов, которые образуют прочную связь с кислородом (ниобий, тантал, молибден, вольфрам и др.).

Смесь мелкого порошка алюминия и магнитного железняка называется *термитом*. После поджигания термита с помощью специального запала реакция протекает самопроизвольно и температура смеси повышается до 3500°C . Железо при такой температуре находится в расплавленном состоянии. Эту реакцию используют для сваривания рельсов.

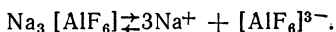
Получение. Впервые алюминий был получен восстановлением хлорида алюминия металлическим натрием:



В настоящее время его получают электролизом расплавленных солей. В качестве электролита служит расплав, содержащий 85—90% комплексной соли $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (или Na_3AlF_6) — *криолита* и 10—15% оксида алюминия Al_2O_3 — *глинозема*. Такая смесь плавится при температуре около 1000°C . При растворении в расплавленном криолите глинозем ведет себя как соль алюминия и алюминиевой кислоты и диссоциирует на катионы алюминия и анионы кислотного остатка алюминиевой кислоты:

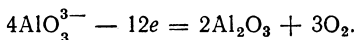


Криолит тоже диссоциирует:



При пропускании электрического тока катионы алюминия и натрия движутся к катоду — графитовому корпусу ванны, покрытому на дне слоем расплавленного алюминия, получаемого в процессе электролиза. Так как алюминий менее активен, чем натрий, то он восстанавливается в первую очередь. Восстановленный алюминий в расплавленном состоянии собирается на дне ванны, откуда его периодически выводят.

Анионы AlO_3^{3-} и $[\text{AlF}_6]^{3-}$ движутся к аноду — графитовым стержням или болванкам. На аноде в первую очередь разряжается анион AlO_3^{3-} :



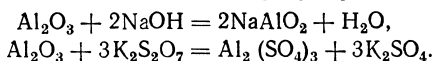
Оксид алюминия вновь диссоциирует, и процесс повторяется. Расход глинозема все время восполняется. Количество криолита практически не меняется. Незначительные потери криолита происходят вследствие образования на аноде тетрафторида углерода CF_4 . Электролитическое производство алюминия требует больших затрат электроэнергии (на получение 1 т алюминия расходуется около 20 тыс. квт · ч электроэнергии), поэтому алюминиевые заводы строят вблизи электростанций.

Применение. Алюминий находит самое широкое применение. Он используется в электротехнике, его сплавы, отличающиеся большой легкостью и прочностью, применяются в самолето- и машиностроении, он все больше вытесняет стали в производстве теплообменных аппаратов, из него изготавливают фольгу, применяемую в радиотехнике и для упаковки пищевых продуктов. Алюминием покрывают стальные и чугунные изделия в целях предохранения их от коррозии: изделия нагревают до 1000°C в смеси алюминиевого порошка (49%), оксида алюминия (49%) и хлорида аммония (2%). Этот процесс называется *алитированием*. Алитированные изделия выдерживают нагревание до 1000°C , не подвергаясь коррозии.

Оксид алюминия Al_2O_3 . Представляет собой белое вещество, обладающее высокой температурой плавления (2050°C). В природе оксид алюминия встречается в виде *корунда* и *глинозема*. Иногда встречаются прозрачные кристаллы корунда красивой формы и окраски. Корунд, окрашенный соединениями хрома в красный цвет, называют *рубином*, а окрашенный соединениями титана и железа в синий цвет — *сапфиром*. Рубин и сапфир являются драгоценными

камнями. В настоящее время их довольно легко получают искусственно.

Оксид алюминия обладает амфотерными свойствами, но он не растворяется в воде, кислотах и щелочах. При кипячении оксида алюминия в концентрированном растворе щелочи он частично переходит в раствор. Оксид алюминия переводят в растворимое состояние сплавлением со щелочами или с пиросульфатом калия:



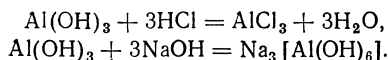
Полученные сплавы растворяются в воде. При сплавлении оксида алюминия с поташом или содой образуются **а л ю м и н а т ы**, которые легко растворяются в воде:



Природный корунд — очень твердое вещество. Он применяется для изготовления наждачных кругов и шлифовальных порошков. Рубин используют для изготовления втулок часовых и других точных механизмов.

Глинозем используется как сырье для получения алюминия. Обезвоженный оксид алюминия применяется как адсорбент при очистке и разделении органических веществ методом *хроматографии*.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Представляет собой белое вещество, которое при нагревании теряет воду, превращаясь в оксид алюминия. Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами. Свежеосажденный гидроксид легко растворяется в кислотах и щелочах (кроме гидроксида аммония):



Гидроксид алюминия является слабым основанием и еще более слабой кислотой, поэтому соли алюминия находятся в растворе только в присутствии избытка кислоты, а алюминаты — только в присутствии избытка щелочи. При разбавлении растворов водой эти соединения сильно гидролизуют.

Высушенный гидроксид алюминия теряет часть воды, не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах и этим напоминает оксид алюминия.

Гидроксид алюминия обладает свойством поглощать различные вещества, поэтому его применяют при очистке воды.

Г л а в а XII. ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 85. Общая характеристика элементов II группы

Ко второй группе периодической системы элементов относятся бериллий, щелочноземельные металлы: магний, кальций, стронций, барий и радий (главная подгруппа) и подгруппа цинка: цинк, кадмий, ртуть (побочная подгруппа). Своим названием щелочноземель-

ные металлы обязаны тому, что их оксиды (земли) дают с водой щелочные растворы.

Для элементов второй группы характерна сравнительно низкая температура плавления и высокая летучесть. Растворимость гидроксидов щелочноземельных элементов увеличивается от магния к бария: гидроксид магния почти не растворяется в воде, гидроксид кальция растворяется слабо, а гидроксид бария — хорошо. Растворимость же многих солей уменьшается от магния к радю. Так, сульфат магния хорошо растворяется в воде, сульфат кальция — плохо, а сульфаты стронция, бария и радия практически не растворимы. Сульфат радия используется для выделения радия из его концентратов.

В подгруппе цинка амфотерность оксидов уменьшается от цинка к ртути: гидроксид цинка хорошо растворим в щелочах, растворимость гидроксида кадмия в щелочах значительно меньше, а гидроксид ртути в щелочах не растворим.

Активность элементов в подгруппе цинка с увеличением атомной массы уменьшается. Так, цинк вытесняет кадмий и ртуть из растворов их солей, а кадмий вытесняет ртуть.

Металлический бериллий применяется для изготовления окон к рентгеновским установкам, так как он поглощает рентгеновские лучи в 17 раз слабее алюминия. Добавка бериллия к сплавам увеличивает их твердость и электропроводность. Соединения бериллия могут вызвать очень тяжелое заболевание легких.

Стронций впервые был получен Дэви в 1808 г. Нитрат стронция применяют в пиротехнике, а его карбонат и оксид используют в сахарной промышленности.

Из соединений бария наиболее широко применяются его оксид, гидроксид и пероксид; нитрат и хлорат бария применяются в пиротехнике, хлорид бария — в лабораторной практике, сульфат бария — в рентгеноскопии органов пищеварения. Соединения бария ядовиты.

Радий открыт Марией Склодовской-Кюри и Пьером Кюри в 1898 г. Он обладает естественной радиоактивностью. При радиоактивном распаде радия выделяются α -частицы, электроны и образуется радон. Соединения радия применяют для получения радона, обладающего целебными свойствами. Соли радия применяются в исследовательских целях.

Кадмий открыт Штрмейером в 1817 г. Благодаря способности кадмия образовывать защитную оксидную пленку на своей поверхности он является устойчивым антикоррозионным покрытием. Соединения кадмия ядовиты.

§ 86. Магний

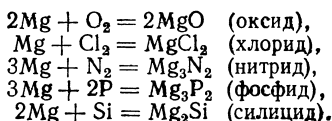
Магний открыт Дэви в 1808 г.

Нахождение в природе. Соединения магния встречаются в различных минералах. Карбонат магния входит в состав *доломита* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и *магнезита* MgCO_3 , хлорид магния — в состав *карналлита* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфат магния — в состав *каинита* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

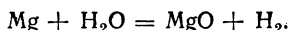
Значительное количество солей магния находится в морской воде, придавая ей горьковатый вкус.

Физические свойства. Магний — серебристо-белый металл с плотностью 1,744 г/см³, плавится при 651° С, кипит при 1110° С. На холоду магний покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления кислородом воздуха.

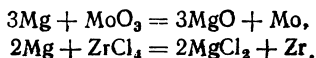
Химические свойства. Магний является активным металлом. Если разрушить оксидную пленку на его поверхности, он легко окисляется кислородом воздуха. При нагревании магний энергично взаимодействует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и др.:



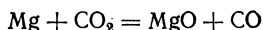
Магний не растворяется в воде, однако при нагревании до-вольно легко взаимодействует с водяным паром:



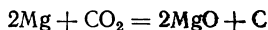
Магний легко отнимает кислород и галогены от многих металлов, поэтому его используют для восстановления редких металлов:



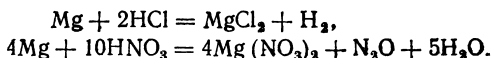
Он горит в атмосфере углекислого газа:



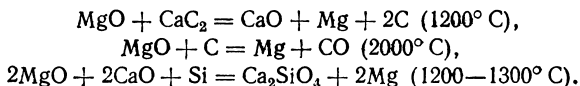
или



и хорошо растворяется в кислотах:

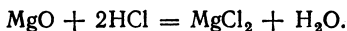


Получение. Магний получают электролизом расплавов его солей. Электролитом служит чистый обезвоженный расплавленный карналлит. Графитовый стержень служит анодом, железный — катодом. Полученный жидкий магний всплывает на поверхность, и его снимают черпалками. В ходе электролиза к электролиту добавляют хлорид магния. В последнее время магний получают также восстановлением его оксида карбидом кальция, аморфным углеродом или кремнием. Процесс восстановления карбидом протекает при температуре 1200, углеродом — при 2000, а кремнием — при 1200—1300° С. Так как магний более активно реагирует с кислородом, чем кремний, то во избежание взаимодействия металлического магния с SiO₂ в реакцию вводят не MgO, а обожженный доломит — смесь оксидов кальция и магния:

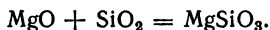


Применение. Магний применяется для получения различных легких сплавов (например, *дюралюминия*). Добавка магния к чугуну улучшает механические свойства последнего. Магний применяют как восстановитель при получении редких металлов (Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr, Hf и др.) и некоторых неметаллов (например, Si).

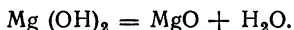
Оксид магния MgO . Белое мелкокристаллическое вещество, плавящееся при температуре $2800^{\circ}C$, обладает только основными свойствами. В воде оксид магния не растворяется, но хорошо растворяется в кислотах:



Реагирует при нагревании с кислотными оксидами:



Оксид магния в лаборатории можно получить сжиганием металлического магния или прокаливанием гидроксида магния:

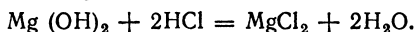


В промышленности оксид магния получают термическим разложением его карбоната:

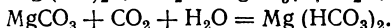
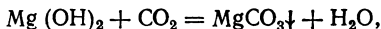


Основная масса оксида магния применяется в строительной промышленности (магнезитовый цемент, магнезитовые огнеупоры).

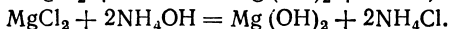
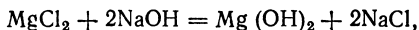
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$. Вещество белого цвета, не растворимое в воде, но легко растворимое в кислотах:



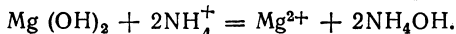
При пропускании углекислого газа через суспензию гидроксида магния последний растворяется:



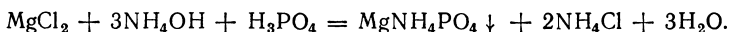
Гидроксид магния образуется под действием щелочей или аммиака на растворы солей магния:



Если к раствору, содержащему нерастворимый гидроксид магния, добавлять соли аммония, то $Mg(OH)_2$ растворяется. Это объясняется тем, что ионы аммония связывают гидроксильные ионы:



Таким образом можно удерживать магний растворенным и в аммиаке. Этот раствор называется *магнезимальной смесью* и используется для качественного и количественного определения ионов фосфорной кислоты:



Хорошо растворяются в воде нитрат, хлорид, сульфат, перхлорат, ацетат магния, а также кислые соли многоосновных кислот. Остальные соли магния плохо растворимы.

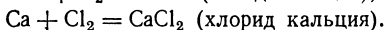
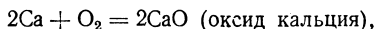
§ 87. Кальций

Соли кальция были известны человеку очень давно, но в свободном состоянии этот металл был получен английским химиком Г. Дэви только в 1808 г.

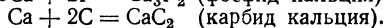
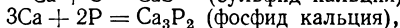
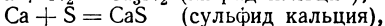
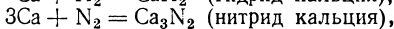
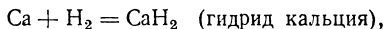
Нахождение в природе. Наиболее распространенным соединением кальция является минерал *кальцит* CaCO_3 (главная составная часть известняка, мела, мрамора) и прозрачная разновидность кальцита — *исландский шпат*. Карбонат кальция входит в состав минерала *доломита* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Часто встречаются залежи сульфата кальция в виде минерала *гипса* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфата кальция — в виде минералов *фосфорита* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и *апатита* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (или $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), фторида кальция — в виде минерала *плавикового шпата* CaF_2 и нитрата кальция — в виде *кальцевой*, или *норвежской*, *селитры* $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Кальций входит также в состав многих алюмосиликатов, в частности *полевых шпатов*.

Физические свойства. Кальций — серебристо-белый ковкий металл, который плавится при температуре 850°C и закипает при 1482°C . Он значительно тверже щелочных металлов.

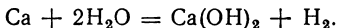
Химические свойства. Кальций является активным металлом. Так, при обычных условиях он легко взаимодействует с кислородом воздуха и галогенами:



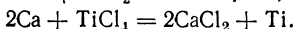
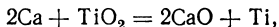
С водородом, азотом, серой, фосфором, углеродом и другими неметаллами кальций реагирует при нагревании:



С холодной водой кальций взаимодействует медленно, а с горячей — очень энергично:



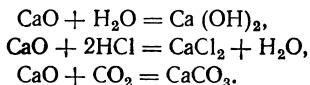
Кальций может отнимать кислород или галогены от оксидов и галогенидов менее активных металлов, т. е. обладает восстановительными свойствами:



Получение. Металлический кальций получают электролизом его расплавленных солей. Электролитом служит расплавленная смесь трех весовых частей CaCl_2 и одной весовой части CaF_2 . Последний прибавляется для понижения температуры плавления смеси.

Применение. Кальций применяется в металлургии для очистки чугуна и стали от оксидов, а также как восстановитель оксидов и хлоридов в производстве многих редких металлов (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.). Его сплав со свинцом применяют для изготовления подшипников и оболочек кабелей.

Оксид кальция CaO . Белое вещество, плавящееся при температуре около 3000°C , с ярко выраженными основными свойствами. Он хорошо взаимодействует с водой, кислотами и кислотными оксидами:



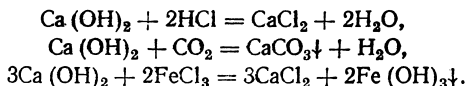
В лабораторных условиях оксид кальция можно получить окислением металлического кальция, а также термическим разложением его карбоната.

В промышленности оксид кальция получают обжигом известняка при $1000\text{--}1100^\circ \text{C}$. Поэтому его называют *жженой*, или *негашеной*, *известью*. Процесс обжига известняка производят в шахтных или вращающихся трубчатых печах.

Оксид кальция применяют в промышленности как вяжущий материал.

Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Твердое белое вещество, слабо растворимое в воде (в 1 л воды при 20°C растворяется 1,56 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Гидроксид кальция, полученный при обработке оксида кальция водой при повышенной температуре, находится в мелко-раздробленном состоянии и называется *пушонкой*. Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называется *известковой водой*. На воздухе он мутнеет вследствие взаимодействия с углекислым газом и образования карбоната кальция.

Гидроксид кальция является щелочью. Он легко реагирует с кислотами, кислотными оксидами и солями:



Процесс взаимодействия оксида кальция с водой называется *гашением*. *Гашеную известь* в смеси с песком и водой называют *известковым раствором* и используют в строительной технике для скрепления кирпичей при кладке стен и для штукатурных работ. При высушении гашеная известь поглощает углекислый газ из воздуха и превращается в карбонат кальция.

§ 88. Цинк

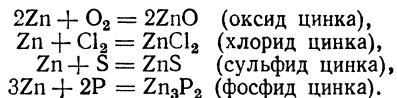
Цинк в сплавах был известен еще в древности. В чистом виде его получили только в конце XVIII ст.

Нахождение в природе. Соединения цинка встречаются довольно часто. Самым распространенным соединением является минерал *цинковая обманка* ZnS , реже встречаются *галмей* ZnCO_3 , *кремнецинковая руда* $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *цинковая шпинель* $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и *красная цинковая руда*, или *цинкит*, ZnO .

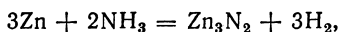
Физические свойства. Цинк — металл синевато-белого цвета, обладающий металлическим блеском. На воздухе он покрывается оксидной пленкой и поверхность его тускнеет. Цинк плавится при $419,5^\circ \text{C}$, кипит при 913°C . Плотность литого твердого цинка состав-

ляет 7,13 г/см³, плотность вальцованного цинка несколько выше. При температуре плавления плотность цинка равна 6,92 г/см³. На холоду цинк довольно хрупок, но при температуре 100—150° С легко поддается прокатке и вытягиванию. Легко образует сплавы с другими металлами.

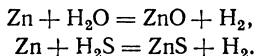
Химические свойства. Цинк является довольно активным металлом. Он легко взаимодействует с кислородом, галогенами, серой и фосфором:



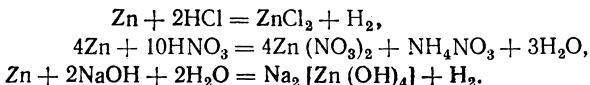
При нагревании взаимодействует с аммиаком, в результате чего образуется нитрид цинка:



а также с водой и сероводородом:



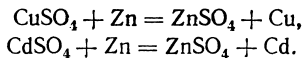
Образующийся на поверхности сульфид предохраняет остальную массу цинка от взаимодействия с сероводородом. Цинк хорошо растворим в кислотах и щелочах:



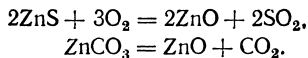
В отличие от алюминия, цинк растворяется в водном растворе аммиака, так как образует хорошо растворимый аммиакат:



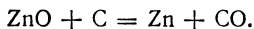
Цинк вытесняет из растворов солей менее активные металлы:



Получение. Цинк получают двумя методами: пирометаллургическим и гидрометаллургическим. В обоих случаях цинковую руду обжигают с целью перевода сульфида цинка в оксид:



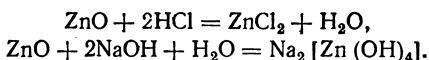
Выделяющийся диоксид серы используется в производстве серной кислоты. При получении цинка *пирометаллургическим методом* полученный цинковый огарок (продукт обжига цинковой руды) смешивают с коксом и нагревают до 1100—1200° С. Так как цинк кипит при 913° С, то после восстановления углеродом он отгоняется:



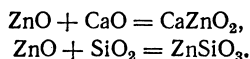
Для получения цинка *гидрометаллургическим методом* цинковый огарок растворяют в серной кислоте, отделяют примеси и электролизом сернокислого раствора выделяют цинк (катодом служит алюминий, а анодом — свинец).

Применение. Цинк применяют для оцинкования железа с целью предохранения его от ржавления (*цинковая жесть*) и изготовления гальванических элементов. Цинковая пыль служит восстановителем во многих химических процессах. Цинк входит в состав многих сплавов.

Оксид цинка ZnO . Обладает амфотерными свойствами. Он легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, образуя соли цинка и цинкаты:

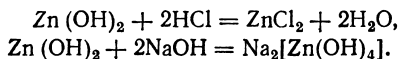


При сплавлении взаимодействует с основными и кислотными оксидами:

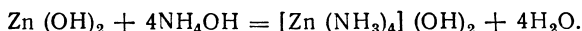


Оксид цинка используется как катализатор во многих химических процессах. Он входит также в состав цинковых белил.

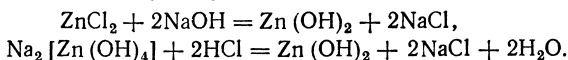
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$. Обладает амфотерными свойствами и легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



Он легко растворяется в аммиаке вследствие образования аммиаката цинка:

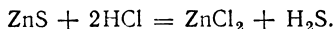


Гидроксид цинка образуется при обработке соли цинка щелочью (но не аммиаком) или при обработке цинката кислотой:



Хлорид цинка $ZnCl_2$. Получают растворением цинка или оксида цинка в соляной кислоте. Он очень хорошо растворим в воде (расплывается на воздухе). Раствор хлорида цинка в соляной кислоте применяется для обработки поверхности металла при паянии (травление). Хлорид цинка образует с соляной кислотой комплексную кислоту H_2ZnCl_4 , которая хорошо растворяет оксиды металла, не разъедая саму поверхность металла.

Сульфид цинка ZnS . Легко растворяется в кислотах:



Он входит в состав литопона — минеральной краски, получаемой в результате смешивания сульфида бария с сульфатом цинка:



Литопон значительно дешевле свинцовых белил, но менее устойчив на свету. Под действием ультрафиолетовых и радиоактивных лучей сульфид цинка светится. Поэтому его используют в качестве люминофора в электроннолучевых трубках. Тонкоизмельченный сульфид цинка (цинкосульфидная серая краска) применяется для покрытий металлических конструкций мостов и деталей машин.

Хлорид цинка $ZnCl_2$ и сульфат цинка $ZnSO_4$. Применяются в медицине в качестве антисептиков.

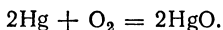
§ 89. Ртуть

Ртуть была известна еще древним грекам.

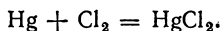
Нахождение в природе. Самородная ртуть встречается в виде вкраплений в породе. Встречается также сульфид ртути HgS , называемый *киноварью*.

Физические свойства. Ртуть — серебристо-белый жидкий металл, затвердевает при $-38,84^\circ C$, кипит при $356,95^\circ C$. В твердом состоянии обладает хорошей ковкостью и эластичностью. В ртути растворяются многие металлы, образуя *амальгамы*. В амальгамах металлы ведут себя, как и в свободном состоянии, но делаются менее активными (образование амальгамы снижает активность аналогично разбавлению). Пары ртути очень ядовиты. Ртуть не выводится из организма человека: при длительной работе накапливается в организме.

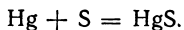
Химические свойства. Ртуть является малоактивным металлом. С кислородом она взаимодействует только при нагревании:



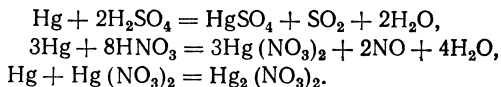
С хлором ртуть взаимодействует на холоду, образуя хлорид ртути, или *селему*:



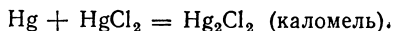
Особенно легко ртуть взаимодействует с порошкообразной серой, образуя очень прочное соединение — сульфид ртути:



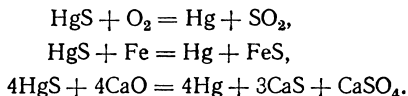
Чтобы обеззаразить место, где предполагают наличие разлитой ртути, его обрабатывают порошком серы. В воде и щелочах ртуть не растворяется. Она растворяется в кислотах-окислителях: в концентрированной серной кислоте при нагревании, а в азотной — на холоду. В зависимости от количества ртути могут образовываться соли ртути в степени окисления $+1$ и $+2$:



Ртуть (II) в хлориде $HgCl_2$ восстанавливается металлической ртутью до ртути (I):



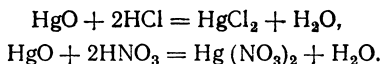
Получение. Ртуть получают из киновари, прокаливая ее на воздухе либо нагревая с железом или оксидом кальция:



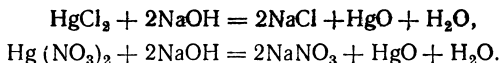
Ртуть легко отгоняется.

Применение. Металлическая ртуть применяется в различных приборах, таких, как регуляторы давления, кварцевые лампы, термометры, диффузионные вакуумные насосы и др. Ее используют также для получения красок, гремучей ртути, идущей на изготовление капсулей, для приготовления ртутных мазей против кожных заболеваний. Амальгамы ртути применяются в качестве восстановителей. Значительные количества ртути используются в электрохимической промышленности (ртутные катоды) и в полярографии.

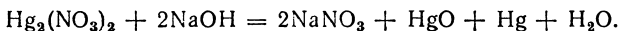
Оксид ртути HgO. Вещество желтого или красного цвета. При нагревании легко разлагается на кислород и ртуть. Оксид ртути обладает только основными свойствами. Он может растворяться в кислотах, с которыми ртуть образует легкорастворимые соли:



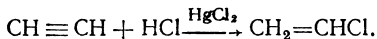
В воде оксид ртути не растворяется. Он выделяется при действии щелочей на растворы солей ртути (II):



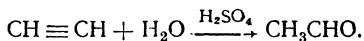
В соединениях ртути со степенью окисления +1 два атома ртути соединяются между собой ковалентной связью. При действии щелочей на соли ртути (I) выпадает металлическая ртуть и оксид ртути (II):



Соли ртути являются катализаторами многих химических процессов. Так, сулема HgCl_2 применяется как катализатор при гидрохлорировании ацетиленов:



Сульфат ртути HgSO_4 применяется как катализатор при гидратации ацетиленов по реакции Кучерова:



Труднорастворимая каломель Hg_2Cl_2 применяется для изготовления стандартных электродов в электрометрических приборах.

Глава XIII. ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 90. Общая характеристика элементов I группы

К первой группе элементов относятся щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций (главная подгруппа), а также медь, серебро и золото (побочная подгруппа.) Свое название щелочные металлы получили от названия их гидроксидов, которые из-за хорошей растворимости издавна называли щелочами.

Щелочные металлы очень реакционноспособны. Они вытесняют водород не только из воды и кислот, но и из спиртов, образуя алкоголяты. Наиболее активным металлом является франций, который встречается в продуктах радиоактивного распада актиния и сам является радиоактивным. Высокая химическая активность щелочных металлов объясняется малой величиной энергии, необходимой для отрыва единственного валентного электрона от атома. Так, цезий теряет электрон уже при освещении.

Литий по своим свойствам несколько отличается от остальных щелочных металлов. Если почти все соли щелочных металлов хорошо растворяются в воде, то некоторые соли лития (фосфат, карбонат, фторид) растворяются довольно трудно. Как бериллий повторяет некоторые свойства алюминия, так и литий повторяет некоторые свойства магния (сходство свойств элементов по диагонали).

Литий открыт Арфведсоном в 1817 г., а получен в свободном состоянии Бунзеном и Маттиссеном в 1855 г. Литий применяют при изготовлении различных свинцовых сплавов и склерона — сплава алюминия, цинка, меди, марганца, железа, кремния и лития, который по своим свойствам напоминает дюралюминий и применяется в самолетостроении. Добавка лития к сплавам увеличивает их твердость. Кроме того, литий применяется в качестве раскислителя при получении меди и при рафинировании серусодержащего никеля.

Рубидий и цезий были открыты Бунзеном в 1861 и 1860 гг. соответственно. Применение их весьма ограничено. Они применяются для изготовления фотоэлементов, так как легко теряют электроны под действием света.

В отличие от щелочных металлов, у элементов подгруппы меди активность с повышением атомной массы понижается. Так, медь может вытеснить из соединений серебро и золото, а серебро вытесняет золото. Все эти металлы известны человеку с глубокой древности. Издавна золото применяется для изготовления украшений. Чистое золото очень мягкое, поэтому его сплавляют с серебром и медью. Содержание золота в сплаве (проба) оценивается количеством весовых частей золота на 1000 весовых частей сплава. Золото применяется для золочения (покрытия тонким слоем поверхности) менее благородных металлов, для получения некоторых сортов цветного стекла, где золото находится в коллоидном состоянии. Из металлического золота изготавливают химическую аппаратуру, посуду, электроды.

§ 91. Натрий и калий

Натрий и калий — наиболее распространенные и широко применяемые щелочные металлы. Они были открыты и впервые выделены в свободном состоянии в 1807 г. английским химиком Г. Дэви.

Нахождение в природе. В свободном состоянии не встречаются. Натрий входит в состав многих минералов. Самым важным является соединение натрия с хлором NaCl (*каменная или поваренная соль*). Распространены сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*глауберова соль*), карбонат натрия Na_2CO_3 (*сода*) и нитрат натрия NaNO_3 (*чилийская селитра*). Толщина пласта хлорида натрия в некоторых месторождениях достигает нескольких сотен метров.

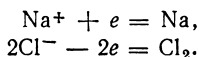
Калий входит в состав *сильвинита* $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, *карналлита* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *каинита* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также присутствует в золе некоторых растений в виде карбоната K_2CO_3 (*поташ*). Калий входит в состав почти всех растений. Остальные щелочные металлы находятся в виде примесей к минералам натрия и калия.

Физические свойства. Щелочные металлы — серебристые вещества с характерным блеском на свежесрезанной поверхности. Все они очень легкие и легкоплавкие. Плотность натрия равна $0,97 \text{ г/см}^3$, температура плавления — $97,8^\circ \text{C}$, температура кипения — 900°C . Щелочные металлы хорошо растворяются в ртути, образуя амальгамы. Будучи внесены в пламя горелки, натрий и калий (а также их соединения) окрашивают пламя в характерный цвет: натрий — в желтый, калий — в розово-фиолетовый.

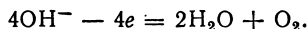
Химические свойства. Щелочные металлы являются самыми активными из всех металлов. Они очень легко отдают электроны.

Щелочные металлы являются очень сильными восстановителями. Они настолько активно соединяются с кислородом, что образуются не оксиды, а пероксиды Na_2O_2 и KO_2 (или K_2O_4). При нагревании щелочных металлов в атмосфере водорода образуются гидриды NaN и KN . Щелочные металлы хорошо взаимодействуют со всеми неметаллами, образуя галогениды, сульфиды, нитриды, фосфиды и т. д., а также со сложными веществами, такими, как вода, различные оксиды и соли. В этом случае они восстанавливают другие металлы до свободного состояния. Хранят щелочные металлы в керосине.

Получение. Щелочные металлы получают электролизом расплавленных хлоридов или щелочей. Так как хлориды имеют более высокую температуру плавления ($600\text{—}650^\circ \text{C}$), то чаще проводят электролиз расплавленных щелочей с добавкой к ним соды или поташа (до 12%). При электролизе расплавленных хлоридов на катоде выделяется расплавленный щелочной металл, а на аноде — хлор:



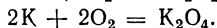
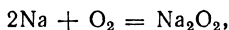
При электролизе щелочей на катоде также выделяется расплавленный щелочной металл, а на аноде — кислород:



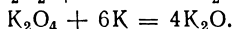
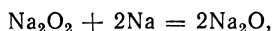
Вода из расплава быстро испаряется. Чтобы щелочной металл не взаимодействовал с хлором или кислородом, катод изготавливают из меди и над ним помещают медный цилиндр. Образовавшийся щелочной металл в расплавленном виде собирается в цилиндре. Анод изготавливают также в виде цилиндра из никеля (при электролизе щелочей) либо из графита (при электролизе хлоридов).

Применение. Натрий и калий применяют для получения их пероксидов и амидов (NaNH_2 , KNH_2), сплав натрия и калия — в качестве теплоносителя в ядерных реакторах. Натрий, как более дешевый металл, применяется чаще, чем калий. Он широко применяется в органическом синтезе, в частности, для получения различных металлоорганических соединений, например тетраэтилсвинца, для высушивания эфиров, а также в металлургической промышленности как добавка к алюмокремниевым сплавам с целью улучшения их свойств и как восстановитель при получении некоторых редких металлов из их солей.

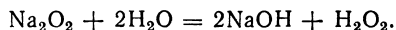
Оксиды и пероксиды щелочных металлов. При взаимодействии щелочных металлов с кислородом воздуха образуются не оксиды, а *пероксиды*:



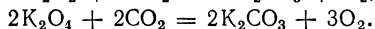
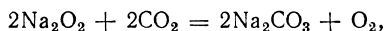
Оксид натрия (калия) может быть получен при нагревании металла до температуры не выше 180°C в среде, содержащей очень мало кислорода, или при нагревании смеси пероксида натрия (калия) с металлическим натрием (калием):



Оксиды калия и натрия обладают ярко выраженными основными свойствами, бурно реагируют с водой, кислотами и кислотными оксидами. Практического значения они не имеют. Пероксиды представляют собой желтовато-белые порошки, которые, хорошо растворяясь в воде, образуют едкие щелочи и пероксид водорода:



При нагревании пероксид водорода разлагается с выделением кислорода. Взаимодействуя с кислотами, пероксид натрия образует соли и пероксид водорода. Практическое значение имеет реакция пероксидов с углекислым газом:



Свойство обменивать углекислый газ на кислород используется в противогазах и на подводных лодках. В качестве поглотителя используют эквимольную смесь пероксидов калия и натрия. Если смесь не эквимольна, то в случае избытка пероксида натрия поглотится больше газа, чем выделится (при поглощении двух объемов CO_2 выделяется один объем O_2), и давление в замкнутом пространстве упадет, а в случае избытка пероксида калия (при поглощении двух объемов CO_2 выделяется три объема O_2) выделится больше газа, чем поглотится, и давление повысится.

В случае эквимольной смеси ($\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{K}_2\text{O}_4 = 1 : 1$) объемы поглощаемого и выделяемого газов будут равны (при поглощении четырех объемов CO_2 выделяется четыре объема O_2).

Пероксиды являются сильными окислителями, поэтому их применяют для отбеливания тканей в текстильной промышленности.

Получают пероксиды прокаливанием металлов на воздухе, освобожденном от углекислого газа.

Гидроксиды щелочных металлов. Представляют собой твердые белые непрозрачные очень гигроскопичные вещества, плавящиеся при 328°C (NaOH) и 360°C (KOH). Они имеют по несколько названий: гидроксид натрия — *едкий натр, каустик, каустическая сода*; гидроксид калия — *едкое кали*. Гидроксиды щелочных металлов относятся к щелочам. Они хорошо растворяются в воде с выделением большого количества тепла. Растворимость едкого натра при 20°C в 100 г воды составляет 109 г, а едкого кали — 112 г.

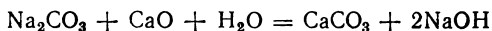
Хранить гидроксиды калия и натрия нужно в герметически закрытых сосудах. На поверхности этих гидроксидов всегда образуется слой соды или поташа. Толщина этого слоя зависит от времени контакта щелочей с воздухом и от концентрации в воздухе углекислого газа. Это явление необходимо учитывать при приготовлении растворов из сухих гидроксидов.

Получение и применение гидроксидов щелочных металлов.

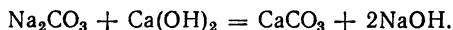
В лабораторных условиях едкий натр и едкое кали можно получить, растворяя в воде металлы (малыми порциями и с большой осторожностью), а также их оксиды и пероксиды.

В промышленности едкие щелочи получают химическими и электрохимическими методами. К химическим относятся известковый и ферритный методы, а к электрохимическим — электролиз водных растворов хлоридов щелочных металлов.

При получении едкого натра *известковым методом* (каустификация соды) водный раствор соды с известью нагревают, постоянно его перемешивая:

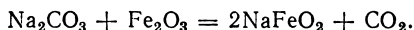


или

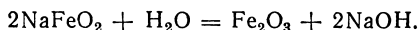


Нерастворимый карбонат кальция отфильтровывают, а водный раствор каустика (отсюда происходит название процесса) упаривают для получения сухого продукта.

По *ферритному методу* смесь соды и оксида железа (III) спекают при $1000\text{--}1100^\circ \text{C}$. Оксид железа (III) обладает слабо выраженными амфотерными свойствами и реагирует как кислотный оксид только при высоких температурах, образуя феррит натрия:

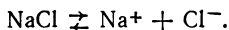


Горячий сплав обрабатывают водой:

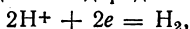


В водном растворе щелочи оксид железа (III) не растворяется, поэтому его отфильтровывают, а водный раствор упаривают для получения твердой щелочи. Аналогично можно получить и едкое кали.

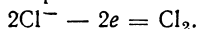
Электрохимический способ получения щелочей осуществляется в специальных электролизерах. Анод изготовляют из графита, катод — из железа или ртути. В качестве электролита используют водные растворы хлоридов, которые диссоциируют на ионы металла и хлора:



При пропускании электрического тока через водный раствор NaCl ионы натрия и водорода движутся к катоду, а ионы хлора и гидроксиды — к аноду. Так как натрий стоит в ряду напряжений значительно левее водорода, то прежде всего восстанавливаются ионы водорода. На аноде в первую очередь происходит окисление хлорид-ионов. Если катодное и анодное пространства разделить полупроницаемой перегородкой (диафрагмой), чтобы хлор не попадал в катодное пространство, то на катоде разряжаются ионы H^+ и выделяется свободный водород:



а на аноде выделяется хлор:



Таким образом, в катодном пространстве концентрируются гидроксидные ионы и образуется едкий натр. Полученный раствор едкого натра вместе с хлоридом натрия упаривают. Так как растворимость хлорида натрия значительно меньше растворимости едкого натра, то при упаривании хлорид натрия выкристаллизовывается, что позволяет отделить едкий натр от примеси хлорида натрия. Диафрагмой служит асбестовая прокладка. Если диафрагма нарушается, то хлор попадает в катодное пространство и взаимодействует со щелочью. В зависимости от температуры электролита и длительности нахождения хлора в катодном пространстве могут получаться различные кислородные соединения хлора.

На ртутном катоде разряжаются ионы натрия, а не водорода. Это связано с тем, что на ртутном катоде водород оказывается более электроотрицательным, чем натрий. Восстановленный натрий растворяется в ртути, образуя амальгаму. Амальгаму натрия выпускают из электролизера в другую ванну, где она взаимодействует с водой, образуя едкий натр и водород. Для ускорения реакции разложения амальгамы к ванне подключают источник напряжения так, чтобы амальгама стала анодом. Этот метод значительно дороже прочих, но зато полученные по нему едкий натр или едкое кали отличаются высокой чистотой.

Едкий натр применяется в больших количествах для очистки нефтепродуктов, в бумажной и текстильной промышленности, при производстве мыла и искусственных волокон, для изготовления полупроводников. Едкое кали может почти полностью заменить едкий натр, но оно значительно дороже, поэтому его применяют лишь в особых случаях, например при производстве жидкого мыла. Соли натрия и калия широко применяются в промышленности. Важнейшими солями натрия являются поваренная соль, сода, сульфат натрия (см. выше).

Калий является элементом, необходимым для питания растений. При недостатке калия в почве растения развиваются очень плохо, уменьшается урожай. Около 90% добываемых солей калия используют в качестве удобрений.

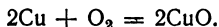
§ 92. Медь

Медь была известна человечеству еще в глубокой древности.

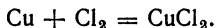
Нахождение в природе. Медь встречается главным образом в виде сульфидных соединений. Наиболее важные минералы — *медный блеск* Cu_2S , *медный колчедан (халькопирит)* CuFeS_2 и *борнит* Cu_3FeS_3 входят в состав так называемых полиметаллических сульфидных руд. Реже встречаются кислородсодержащие соединения: *малахит* (основной карбонат меди) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, *азурит* $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ и *куприт* Cu_2O .

Физические свойства. Медь — металл красного цвета, плавится при температуре 1083°C , кипит при 2877°C . Чистая медь довольно мягка, легко поддается прокатке и вытягиванию. Примеси увеличивают твердость меди. Медь отличается очень высокой электро- и теплопроводностью. Примеси мышьяка и сурьмы значительно уменьшают электропроводность меди. Медь образует различные сплавы.

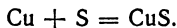
Химические свойства. Медь относится к числу малоактивных металлов. На холоду она очень слабо взаимодействует с кислородом воздуха, покрываясь пленкой оксида, которая препятствует дальнейшему окислению меди. При нагревании медь окисляется полностью:



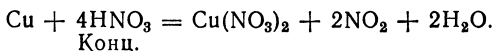
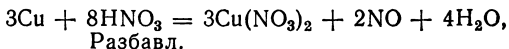
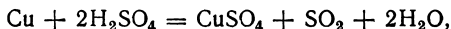
Сухой хлор на холоду не взаимодействует с медью, однако в присутствии влаги реакция проходит довольно энергично:



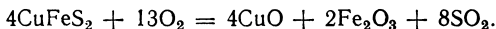
При нагревании медь довольно энергично взаимодействует с серой:



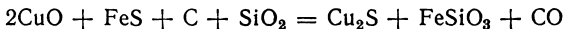
Медь может растворяться только в кислотах-окислителях. В концентрированной серной кислоте она растворяется только при нагревании, а в азотной — и на холоду:



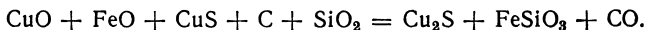
Получение. Процесс получения меди состоит из нескольких стадий. Сначала сульфидную руду обжигают. При этом часть меди превращается в оксид:



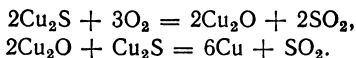
Затем проводят плавку на штейн и получают сульфид меди (I). При этом к огарку прибавляют кокс и песок для образования шлака:



или



Далее штейн подвергают конверторной плавке:

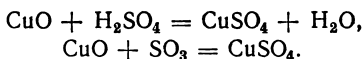


Получаемая медь называется *черновой*.

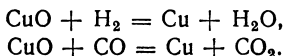
Очищают медь *рафинированием*. Электролитом служит раствор сульфата меди, анодом — медные болванки, катодом — пластина чистой меди. При пропускании электрического тока через электролит медь анода растворяется, а на катоде выделяется чистая медь.

Применение. Большое количество меди применяется для изготовления электропроводов. Сплавы меди применяют для изготовления различной аппаратуры, деталей машин и инструментов, а также для изготовления художественно-промышленных изделий.

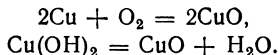
Оксид меди CuO . Обладает основными свойствами. Он может взаимодействовать с кислотами и кислотными оксидами:



Оксид меди не растворим в воде. При нагревании оксида меди в присутствии восстановителя довольно легко происходит его восстановление:

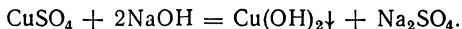


Оксид меди получают окислением меди при нагревании или прокаливанием гидроксида меди:

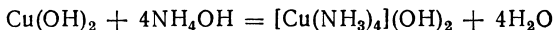


Оксид меди встречается в природе в продуктах выветривания некоторых медных руд. Он используется в производстве стекла и эмалей как зеленый и синий красители (медно-рубиновое стекло), как окислитель в органическом анализе и в медицине.

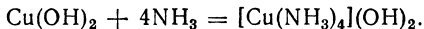
Гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Выпадает в виде осадка при действии на растворы солей меди (II) растворов щелочей (но не аммиака):



При действии аммиака на соли меди (II) сначала выпадает гидроксид меди, который очень легко растворяется в избытке аммиака с образованием *аммиаката меди*:



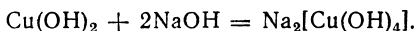
или



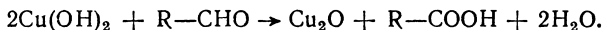
Аммиакат меди окрашен в интенсивный сине-фиолетовый цвет, поэтому он позволяет обнаружить малые количества ионов меди (II) в растворе. Эта реакция применяется в аналитической химии.

Гидроксид меди обладает очень слабо выраженными амфотерными свойствами. В кислотах он растворяется легко, в концентрированных растворах щелочей — с большим трудом.

В первом случае образуются соли меди, во втором — гидроксокупраты:

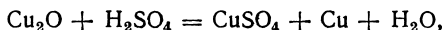


Гидроксид меди может восстанавливаться до гемииоксида меди при нагревании с различными не очень сильными восстановителями: альдегидами, сахарами, гидразином, гидроксиламином и др.:



Гемииоксид, или оксид меди (I), Cu_2O . Обладает только основными свойствами. Часть солей меди (I) хорошо растворима, но довольно неустойчива и легко окисляется кислородом воздуха. Устойчивыми соединениями меди (I) являются, как правило, либо нерастворимые соединения (Cu_2S , Cu_2O , Cu_2I_2), либо комплексные соединения ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ и др.). Гемииоксид меди применяется для изготовления купроксных выпрямителей переменного тока.

При растворении гемииоксида меди в кислородсодержащих кислотах, например серной, образуются соли меди (II) и медь:

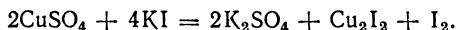


а при растворении в галогеноводородных кислотах — соли меди (I):

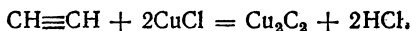


Многие соли меди (II) хорошо растворимы в воде, но подвержены гидролизу, поэтому в растворе всегда должен быть небольшой избыток кислоты. Нерастворимыми солями меди (II) являются сульфид CuS , карбонат (основной карбонат) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, оксалат CuC_2O_4 и фосфат $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Под действием восстановителей соли меди (II) в кислом растворе могут восстанавливаться до солей меди (I):



Аммиачные растворы солей меди (I) могут взаимодействовать с ацетиленом, образуя ацетиленид меди:



§ 93. Серебро

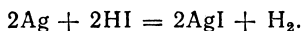
Серебро известно человеку с давних времен.

Нахождение в природе. Серебро не образует самостоятельных залежей, а встречается в виде примесей к различным сульфидным рудам, где оно находится либо в виде сульфида Ag_2S , либо в виде тиосолей, таких, как тиоантимонит (III) Ag_3SbS_3 , тиоарсенит (III) Ag_3AsS_3 и др. Очень редко встречается самородное серебро.

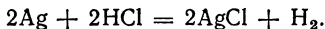
Физические свойства. Серебро — белый металл с характерным блеском. Оно плавится при температуре $960,8^\circ\text{C}$ и кипит при 2163°C . Плотность серебра — $10,5 \text{ г/см}^3$. Серебро обладает наибольшей среди всех металлов электро- и теплопроводностью. Оно образует сплавы со многими металлами.

Химические свойства. Серебро относится к благородным металлам и непосредственно с кислородом не взаимодействует. Оно

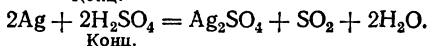
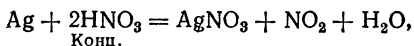
обладает очень большим сродством к сере и, несмотря на то что в ряду напряжений стоит за водородом, реагирует с сероводородом с образованием сульфида серебра Ag_2S (серебряные предметы, находящиеся длительное время на воздухе, в котором есть следы сероводорода, темнеют). Серебро вытесняет водород из иодоводородной кислоты, образуя труднорастворимый иодид серебра:



При высокой температуре серебро может взаимодействовать с хлороводородом:



В отличие от золота, серебро растворяется в кислотах-окислителях:

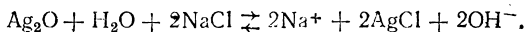
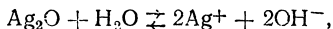


При контакте серебра с водой, содержащей кислород, оно в очень незначительных количествах переходит в раствор. Ионы серебра убивают микроорганизмы. Поэтому вода, выдержанная некоторое время в серебряных сосудах, является стерильной.

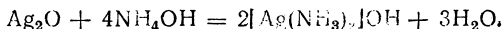
Получение. Серебро, содержащееся в сульфидах или цинковых рудах, выделяют в виде интерметаллических соединений с цинком, которые всплывают на поверхность расплавленного свинца или цинка. Серебро, содержащееся в медных рудах, выделяется вместе с благородными металлами при рафинировании (*аффинаже*) меди в виде электролитического шлама. Соединение цинка с серебром нагревают, и цинк отгоняется. Остаток серебра сплавляют со свинцом. Полученный свинцовый сплав нагревают в магнезитовых тиглях. При этом свинец окисляется и поглощается пористой поверхностью тигля, а серебро (королек) остается в тигле. Этот процесс называется *купелированием*.

Применение. Серебро служит для изготовления монет, домашней утвари, украшений, химической посуды, медицинских инструментов и электрических контактов электроприборов. Соединения серебра применяются в фотографии, при изготовлении зеркал. Серебро применяют для изготовления сплавов, а также в гальванопластике.

Оксид серебра Ag_2O . Очень мало растворим в воде, однако придает ей слабощелочную реакцию. Если к воде прибавить соль галогена, с которой серебро образует нерастворимую соль, то количество щелочи в воде увеличится:

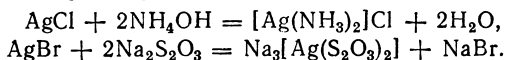


Оксид серебра очень хорошо растворяется в растворе аммиака, образуя аммикат серебра:

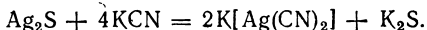


Хорошо растворимыми солями серебра являются фторид AgF , нитрат AgNO_3 , хлорат AgClO_3 и перхлорат AgClO_4 . Менее

растворимы сульфат Ag_2SO_4 , ацетат CH_3COOAg и нитрит AgNO_2 . Остальные соли серебра практически не растворимы. AgCl и AgBr растворяются в растворе аммиака или тиосульфата:



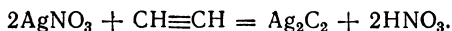
Иодид и сульфид серебра растворяются в растворах цианидов:



Соли серебра находят широкое практическое применение. Смесь нитрата серебра и нитрата калия — *ляпис* (1 вес. ч. AgNO_3 , 2 вес. ч. KNO_3) применяется в медицине и в производстве зеркал.

Галогениды серебра светочувствительны: под действием света они разлагаются на серебро и галоген. На этом свойстве основано фотографирование. На фотопластинку, фотопленку или фотобумагу наносят тонкий слой эмульсии, содержащей галогенид серебра (обычно AgBr). При кратковременном действии света происходит частичное разложение бромида серебра на Ag и Br . Если такую пластинку, пленку или бумагу обработать проявителем (раствором, содержащим восстановитель), то быстрее всего серебро восстанавливается в подвергшихся освещению местах, т. е. там, где уже произошло частичное восстановление Ag . Появляется изображение. Чтобы избежать полного разложения бромида серебра, пластинку обрабатывают закрепителем — раствором тиосульфата, который растворяет избыток бромида серебра.

Аммиачные растворы солей серебра взаимодействуют с ацетиленом, образуя нерастворимый ацетиленид:



Глава XIV. ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 94. Общая характеристика элементов VIII группы

К восьмой группе относятся элементы подгруппы железа (железо, кобальт и никель), платиновые металлы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина), а также инертные газы.

Изменение свойств элементов в подгруппе железа во многом сходно с изменением свойств в главных подгруппах, таких, как подгруппа мышьяка или подгруппа германия: если для железа наиболее устойчивыми являются его соединения в степени окисления $+3$, то для никеля наиболее устойчивы его соединения в степени окисления $+2$. Кобальт занимает промежуточное положение.

В пределах одной триады (Ru , Rh , Pd и Os , Ir , Pt) платиновые металлы проявляют небольшое сходство, зато их можно разделить на три пары сходных между собой элементов: Ru—Os , Rh—Ir и Pd—Pt . Максимальную степень окисления $+8$ проявляют только рутений и осмий в соединениях RuO_4 и OsO_4 . Максимальная степень окисления остальных элементов различна: для железа она $+6$, для иридия и родия $+5$, для платины и палладия $+4$, а для кобальта и никеля $+3$.

Все металлы восьмой группы обладают способностью адсорбировать по своей поверхности различные газы и поэтому очень часто выступают как катализаторы в различных реакциях. Так, железо применяется как катализатор реакции синтеза аммиака, никель, палладий и платина катализируют реакции гидрирования, платина и другие платиновые металлы катализируют реакции окисления.

Металлы восьмой группы легко образуют сплавы между собой и с другими металлами.

Кобальт открыт шведским химиком Брандтом в 1735 г. Основная масса кобальта применяется в металлургии для получения спецсталей и сплавов для буровых наконечников. Наконечники из этих сплавов частично заменяют алмазные. Соли кобальта применяются в силикатной промышленности как красители.

Никель открыт Кронштедтом в 1751 г. Из никеля чеканили монеты. В настоящее время никель применяют в металлургии для получения хромо-никелевых нержавеющих покрытий. Металлический никель служит катализатором реакций гидрирования. Из сплавов, содержащих никель, изготавливают электросопротивления (*константан*), спирали нагревательных приборов (*нихром*) и др. Соли никеля применяют в керамической промышленности как красители.

Платиновые металлы благодаря прочности, высокой температуре плавления, ковкости, инертности к агрессивным средам широко применяются в технике. Наиболее часто применяют платину. Из нее изготавливают электроды, химическую посуду, хирургические инструменты и различные украшения. Платина в виде сеток или нанесенная на асбест (*платинированный асбест*) применяется как катализатор, для изготовления термпар, позволяющих измерять очень высокие температуры.

Сплав иридия с платиной применяется для изготовления платино-платиноиридиевых термпар, а также для изготовления хирургических инструментов.

Родий, как и иридий, служит для изготовления термпар, которыми благодаря малой летучести родия можно измерять температуру 1600—2000° С.

Палладий по внешнему виду похож на серебро. Благодаря большей устойчивости часто применяется вместо серебра, например, при изготовлении зеркал. Палладиевые зеркала не тускнеют и обладают большой отражательной способностью. Палладием часто заменяют золото. В тонкораздробленном состоянии (*палладиевая чернь*) палладий применяется как катализатор.

Рутений и осмий применяются в чистом виде и в сплавах с платиной преимущественно как катализаторы различных химических процессов.

§ 95. Железо

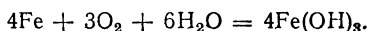
Железо относится к металлам, известным человечеству с глубокой древности. В древнем Египте из железа изготавливали различную домашнюю утварь.

Нахождение в природе. Содержание железа в земной коре составляет по весу 4,2%. В свободном состоянии оно найдено только

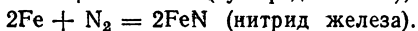
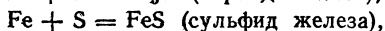
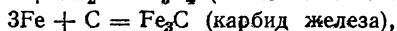
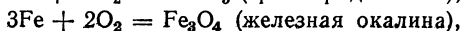
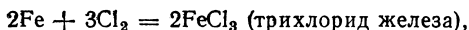
в метеоритах. Основными минералами, содержащими железо, являются *магнитный железняк* Fe_3O_4 , *красный железняк* Fe_2O_3 , *бурый железняк* $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *шпатовый железняк*, или *сидерит*, FeCO_3 и *пирит*, или *железный колчедан*, FeS_2 . Железо входит в состав почти всех полиметаллических руд и многих горных пород.

Физические свойства. Чистое железо — серебристо-белый металл, плавящийся при температуре 1539°C . Оно обладает хорошей ковкостью, электро- и теплопроводностью, легко намагничивается и размагничивается. Это его свойство используется в динамомашинах, электромоторах и электромагнитах.

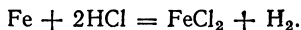
Химические свойства. Железо высокой чистоты на воздухе довольно устойчиво, однако обычное железо, содержащее различные примеси, во влажной атмосфере быстро покрывается ржавчиной (корродирует):



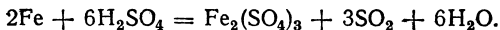
Железо является довольно активным металлом. Оно хорошо взаимодействует с хлором, а при нагревании — с кислородом, углеродом и другими неметаллами:



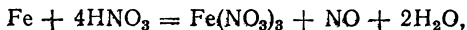
Железо легко растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:



В концентрированной серной кислоте при обычной температуре железо не растворяется, а при нагревании реакция сопровождается выделением сернистого газа:

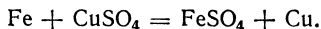


В разбавленной азотной кислоте железо хорошо растворяется:

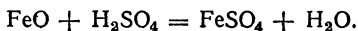


а в концентрированной — пассивируется. С водой при обычных условиях железо не взаимодействует, но из-за наличия в воде кислорода при длительном контакте с водой железо, имеющее примеси, постепенно корродирует.

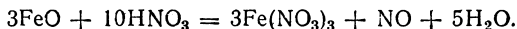
Из растворов солей железо легко вытесняет все металлы, стоящие в ряду напряжений правее него. При этом в отсутствие окислителей образуются соли железа (II):



Соединения железа (II). Оксид железа (II) FeO обладает основными свойствами. Он не взаимодействует с водой, но легко растворяется в кислотах:



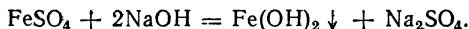
При растворении оксида железа (II) в азотной кислоте образуется соль железа (III), так как азотная кислота является сильным окислителем:



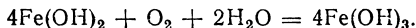
Оксид железа (II) можно получить восстановлением оксида железа (III) монооксидом углерода при температуре 500° С:



Соли железа (II) являются восстановителями. Если к раствору такой соли прибавить раствор щелочи, то выпадет *гидроксид железа* (II) голубовато-белого цвета:



Осадок быстро темнеет, становится черным, а затем бурым. Изменение цвета осадка объясняется тем, что железо окисляется кислородом до степени окисления +3, и гидроксид железа (II) превращается в гидроксид железа (III):



В кислой среде железо (II) окисляется значительно медленнее, поэтому соли его могут существовать более длительное время.

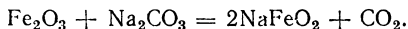
Из солей железа (II) наибольшее значение имеют *железный купорос* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и *дихлорид железа* FeCl_2 . Железный купорос применяется в производстве минеральных красок, при крашении тканей, для борьбы с вредителями сельского хозяйства и др.

Дихлорид железа является исходным соединением для получения чистого железа.

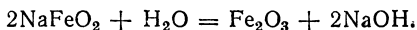
Соединения железа (III). *Оксид железа (III)* представляет собой твердое порошкообразное вещество красно-бурого цвета. При высокой температуре он превращается в железную окалину:



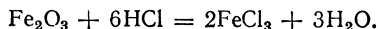
Оксид железа (III) обладает слабо выраженными амфотерными свойствами — при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов он образует *ферриты*:



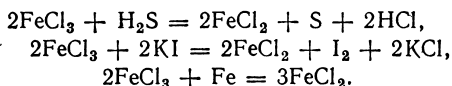
Ферриты щелочных металлов при соприкосновении с водой полностью гидролизуют:



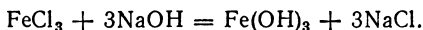
Ферриты тяжелых металлов, полученные спеканием порошков оксида железа (III) с оксидами тяжелых металлов (никеля, кобальта, марганца и др.), — очень твердые хрупкие вещества. Они применяются в радиотехнике (ферритовые антенны и сердечники). Оксид железа (III) хорошо растворяется в кислотах, образуя соли железа (III):



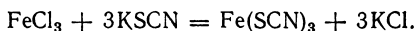
Эти соли сильно гидролизуют, поэтому их водные растворы обладают сильнокислой реакцией. Они являются окислителями:



Если к раствору соли железа (III) прибавить раствор щелочи или аммиака, выпадет бурый осадок *гидроксида железа (III)*, который не растворяется даже в концентрированном растворе щелочи, но легко растворяется в кислотах:

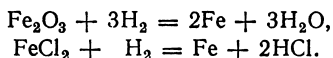


Если же к раствору соли железа (III) прибавить раствор роданида калия KSCN или аммония NH_4SCN , то образуется соединение, окрашенное в красный цвет,— *роданид железа (III)*:



Эта реакция применяется в аналитической химии для открытия солей железа (III).

Получение железа и чугуна. Чистое железо получают восстановлением водородом оксида железа (III) или хлорида железа (II):



Основная масса железа используется не в чистом виде, а в виде сплавов с углеродом и другими добавками. Эти сплавы называются *чугуном* или *сталью*. Для получения чугуна и сталей перерабатывают железные руды, содержащие железо в виде оксидов. Сульфидные руды непригодны для получения железа, так как сера, которая переходит в железо, придает ему свойство горячеломкости.

Процесс переработки железных руд делится на первичный и вторичный. При первичной переработке железной руды получают чугун с содержанием углерода больше 1,7%, а при вторичном процессе получают сталь с содержанием углерода меньше 1,7%.

Первичный процесс, т. е. получение чугунов, производится в *доменных печах* (домнах).

Доменный процесс заключается в восстановлении оксидов железа до металла и удалении серы и фосфора, вызывающих горячеломкость (сера) и холодноломкость (фосфор). Для восстановления оксидов железа используют кокс. Извлечение серы и фосфора производится при помощи оксида кальция, образующего с оксидами серы и фосфора соли. Процесс извлечения эффективнее, если реагирующие вещества находятся в расплавленном состоянии. Так как оксид кальция имеет очень высокую температуру плавления, то берут природный известняк (который при высокой температуре разлагается с образованием оксида кальция и углекислого газа) и песок.

Температура плавления смеси, содержащей оксид кальция, песок и силикат кальция, значительно ниже. Смесь известняка и песка называется *флюсом*. Смесь руды, кокса и флюсов называется *шихтой*. Шихту составляют так, чтобы получилось железо с наименьшим содержанием серы и фосфора. Расплавленный чугун,

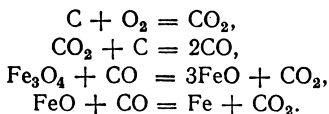
как более тяжелый, находится в нижнем слое, а все оксиды, которые не растворяются в расплавленном чугуна и хорошо растворяются в расплавленном силикате кальция, в виде шлака находятся в верхнем слое.

Доменная печь — сложное сооружение высотой до 27—31 м, с внутренней обкладкой из огнеупорного кирпича и стальным внешним кожухом.

Конструктивно домна имеет форму двух усеченных конусов соединенных своими основаниями. Верхняя часть домны называется *шахтой*, верхнее отверстие — *колошник*, средняя, самая широкая часть — *распаром*, нижняя часть — *горном*. В верхней части горна расположены отверстия для вдувания воздуха, называемые *фурмами*.

На рис. 39 представлена схема доменного процесса.

Загрузка домны шихтой производится через колошник слоями: слой руды, слой кокса, слой флюсов. Три таких слоя (руда, кокс, флюс) носят название *колоши*. Снизу через фурмы в домну все время вдувается воздух, нагретый предварительно до 600—800° С. При продувании воздуха через разогретую массу в доменной печи происходят следующие химические процессы: кислород воздуха реагирует с углеродом, образуя углекислый газ. Этот процесс сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому в области фурм температура достигает 1800—1900° С. Углекислый газ реагирует с раскаленным углеродом с образованием монооксида углерода, который и восстанавливает оксиды железа до свободного металла:



Доменная печь работает непрерывно в течение 10 лет, после чего останавливается на капитальный ремонт.

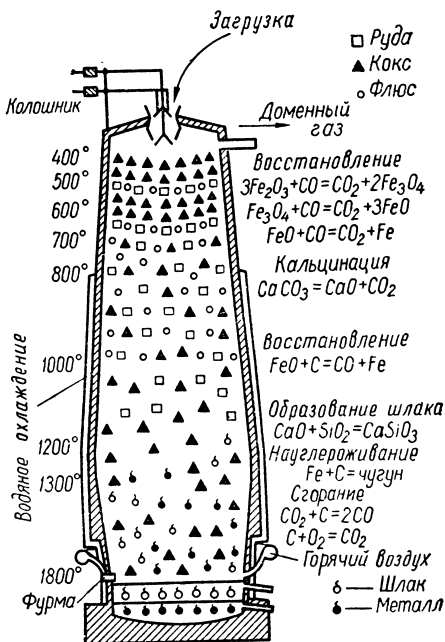


Рис. 39. Схема доменного процесса.

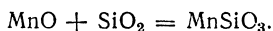
Одновременно с восстановлением оксидов железа происходит взаимодействие железа с углеродом с образованием карбида железа Fe_3C , который растворяется в чугуне. Часть углерода остается в виде графита. Если в чугуне большая часть углерода находится в виде карбида, то такой чугун называется *белым*. Он более твердый, хрупкий и не поддается механической обработке. Если же большая часть углерода находится в виде графита, то чугун называется *серым*. Он более мягок, менее хрупок и легче поддается механической обработке.

Чугун и шлак периодически выпускаются из печи через специальные желоба. Если воздух обогащать кислородом, то производительность печи значительно увеличивается.

В доменных печах получают три вида чугунов: *литейные*, используемые для отливки чугунных изделий, *переплавные*, перерабатываемые в дальнейшем на сталь, и *специальные*, из которых изготавливают конструкционные материалы для машиностроительной и приборостроительной промышленности. Эти виды чугуна различаются содержанием кремния, марганца, фосфора, серы и углерода.

Производство стали. Процесс переработки чугуна в сталь состоит в том, что из чугуна удаляется избыток углерода, серы, фосфора, кремния, марганца и других элементов. Удаление примесей осуществляется переводением их в оксиды, которые либо улетучиваются (CO и CO_2), либо переходят в шлак. Переработка чугунов в сталь осуществляется тремя способами: бессемеровским, томасовским и мартеновским, которые выбирают в зависимости от состава чугуна и от сорта стали, которую нужно получить.

Бессемеровский способ применяют при переработке чугунов, бедных серой, фосфором и кремнием и богатых металлами, которые нужно удалить. Берут флюсы, содержащие больше песка, чем оксида кальция. Эти флюсы образуют шлак, имеющий кислотные свойства, поэтому в такой шлак переходят оксиды металлов, обладающие основными свойствами и образующие с диоксидом кремния силикаты:



Оксиды серы, фосфора и кремния, имеющие кислотные свойства, в такой шлак не переходят.

Томасовский способ применяют при переработке чугунов, содержащих много серы, фосфора и кремния. Флюсы берут с таким расчетом, чтобы в шлаке было больше оксида кальция, чем оксида кремния. Тогда все оксиды, обладающие кислотными свойствами, переходят в шлак, образуя с оксидом кальция соответствующие соли, а оксиды металлов в шлак не переходят.

Бессемеровский и томасовский способы переработки чугуна осуществляются в специальных печах — *конверторах*. Конвертор имеет грушеобразную форму. В него наливают жидкий чугун и продувают воздух под давлением 4—5 атм. Воздух проходит через расплавленный чугун, окисляет углерод и другие примеси. Углекислый газ и монооксид углерода уносятся воздухом, а другие оксиды переходят в шлак. Конверторный метод отличается большой производительностью, но он позволяет получать только сравнительно низкосортную сталь, так как кратковременность процесса не позволяет регулировать состав стали во время плавки.

Мартеновский способ отличается от предыдущих тем, что в нем используют твердые окислители в виде оксидов железа, содержащихся в руде, окалине и скрапе (*металлоломе*). Мартеновский процесс проводят в специальных печах, которые называются *мартеновскими*. Мартеновские печи относятся к типу пламенных печей — они нагреваются пламенем, получаемым при сжигании горючих газов над поверхностью нагреваемой массы. В мартеновскую печь загружают чугуны, руду и скрап в таком соотношении, чтобы кислорода оксидов железа было достаточно для окисления определенного количества примесей. Флюсы подбирают с таким расчетом, чтобы шлак был кислым или основным, в зависимости от характера выводимых примесей. Процесс плавки длится 5—6 ч. В течение этого времени периодически берут пробы расплавленной стали, определяют ее состав и вносят необходимые компоненты в виде *ферросплавов* (сплавов железа с различными металлами и неметаллами, такими, как никель, марганец, титан, молибден, вольфрам, хром, кремний и др.). Большая длительность плавки позволяет изготовить сталь определенного состава. Применение воздуха, обогащенного кислородом, дает возможность достичь более высокой температуры и позволяет интенсифицировать процесс плавки и сократить ее время до 4 ч.

Специальные стали варят в электрометаллургических печах, отличающихся от пламенных только тем, что источником тепла в них является электрический ток. В электрометаллургических печах можно достичь более высокой температуры, поэтому в них варят тугоплавкие стали.

Все стали классифицируются по химическому составу и по назначению. По химическому составу стали делятся на углеродистые и специальные (содержащие кроме углерода, серы, фосфора, марганца и кремния, имеющих и в углеродистых сталях, также *легирующие* элементы, такие, как никель, хром, ванадий, вольфрам, и др.). Легирующие элементы улучшают свойства стали. Так, хром повышает твердость, прочность и устойчивость к действию кислот, никель — механическую прочность и вязкость, вольфрам — твердость, ванадий — вязкость и упругость, титан — термостойкость, молибден улучшает механические свойства.

По назначению стали делятся на инструментальные, строительные и конструктивные, стали для изготовления машин и аппаратов и стали специального назначения.

По наличию шлаковых включений и вредных примесей они делятся на высококачественные, качественные и торговые.

Качество стальных изделий можно улучшить дополнительной обработкой. Для этого применяют термическую обработку, цементацию, азотирование, алитирование и различные антикоррозионные покрытия.

При термической обработке стали используют ее свойство изменять структуру с изменением температуры. Если нагретую сталь постепенно охлаждать, то ее кристаллическая структура резко меняется. При структуре, характерной для низкой температуры, сталь отличается недостаточной твердостью и прочностью. Если же нагретую до высокой температуры сталь резко охладить, то остается структура, характерная для высокой температуры. Этот процесс называется *термической закалкой*. Для каждого сорта стали существуют свои условия термической закалки: ско-

рость нагревания, степень нагрева, скорость охлаждения. Если сталь нагреть до высокой температуры и медленно охладить, то она теряет свои механические свойства, становится мягкой. Такой процесс называется *отпуском стали*.

Цементация — процесс получения на поверхности изделия карбида железа, отличающегося высокой твердостью. Такое изделие имеет в середине мягкое железо, а на поверхности — очень твердый карбид. Процесс цементации осуществляют длительным нагреванием изделия в атмосфере монооксида углерода или в ящиках, наполненных древесными опилками.

Азотирование — процесс, аналогичный цементации. Он осуществляется длительным нагреванием изделия в атмосфере аммиака.

Алитирование — процесс покрытия поверхности изделия алюминием.

§ 96. Инертные газы

Инертные (благородные) газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон — раньше выделяли в нулевую группу. В последнее время их помещают в главную подгруппу восьмой группы.

В 1892 г. Релей, исследуя плотность различных газов, заметил, что 1 л азота, полученного химическим разложением соединения азота, имел массу 1,251 г, а 1 л азота, полученного из воздуха, — 1,257 г. Это отличие в третьем десятичном знаке привлекло внимание тонкого экспериментатора и натолкнуло его на мысль, что в азоте, полученном из воздуха, содержатся какие-то неизвестные газы. После отделения кислорода (пропусканием воздуха над раскаленной медью) и азота (пропусканием над раскаленным магнием) получили газ в количестве 1% первоначального объема воздуха, который не вступал ни в какие химические реакции. Этот газ был назван *аргоном* (недействительным, или инертным). Таким образом были открыты инертные газы. Это открытие называют «торжеством третьего десятичного знака».

Позже оказалось, что полученный газ представляет собой смесь нескольких газов. В этой смеси оказался и *гелий*, линии которого были обнаружены в 1868 г. в солнечном спектре. Когда гелий и аргон поместили в нулевую группу периодической системы элементов в порядке возрастания их атомных масс, то между ними оказалось незаполненное место. Это послужило поводом к дальнейшим поискам. В 1898 г. Рамзай открыл *криптон* (скрытый) и *неон* (новый). При перегонке Рамзаем смеси инертных газов оказалось, что остаток после отгонки аргона содержал еще один инертный газ, который он назвал *ксеноном* (чужой). Позднее Резерфорд и Содди обнаружили в продуктах распада радия еще один инертный газ, который называли *радоном*. Таким образом, нулевая группа оказалась заполненной.

Нахождение в природе. В воздухе содержится 0,934% аргона, 0,00182% неона, 0,000542% гелия, 0,000114% криптона и 0,0000087% ксенона. Кроме того, инертные газы содержатся в некоторых природных газах. Так, в некоторых газах, месторождения которых находятся на территории Северной Америки, содержание гелия достигает 7%. Он содержится также в некоторых камен-

ноугольных газах. По данным спектрального анализа большие количества гелия содержатся на Солнце.

Радон находится исключительно в продуктах распада радиоактивных веществ.

Физические свойства. Все инертные газы бесцветны и состоят из одноатомных молекул. В 1 л воды при 20° С растворяются 8,8 мл гелия, 10,4 мл неона и 33,6 мл аргона. Инертные газы отличаются сравнительно высокой электропроводностью и светятся при электрическом разряде: гелий — желтым, неон — красным, аргон — синим, криптон — зеленовато-лиловым, ксенон — фиолетовым, радон — ярко-белым светом. Основные свойства инертных газов приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Основные свойства инертных газов

Свойства	Гелий He	Неон Ne	Аргон Ar	Криптон Kr	Ксенон Xe	Радон Rn
Порядковый номер	2	10	18	36	54	86
Атомная масса	4,003	20,183	39,948	83,80	131,30	222
Плотность, г/л	0,178	0,899	1,7837	3,736	5,891	9,96
Температура кипения, ° С	—268,98	—246,03	—185,87	—152,90	—107,10	—65
Температура плавления, °С	—272,1	—248,6	—189,4	—156,6	—111,5	—71

Химические свойства. До шестидесятих годов XX в. считалось, что инертные газы не могут образовывать химических соединений, хотя существование кристаллогидратов для них было известно уже давно. В 1962 г. Барглетт получил химическое соединение XePtF_6 . После этого химия ксенона стала развиваться довольно бурно. В настоящее время получено значительное число бинарных и триарных фторидных и кислородных соединений ксенона: XeF_2 , $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, XeF_4 , XeOF_2 , XeF_6 , CsXeF_7 , Cs_2XeF_8 , XeO_3 , XeO_4 , XeO_6^{4-} . Все эти соединения получаются с большим трудом и сравнительно мало устойчивы. Фторидные соединения подвержены полному гидролизу:



Они являются очень сильными окислителями, так как при их разложении выделяется фтор или кислород. Получены также фториды криптона KrF_2 и $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$. Для остальных инертных газов химические соединения пока не получены.

Получение. Гелий получают из природных газов, используя его особенность очень слабо адсорбироваться активированным углем, охлаждаемым жидким воздухом. Это же свойство используется при выделении гелия (и неона) из воздуха.

Аргон получают из воздуха. Для этого «сырой» кислород после отделения азота, в котором содержится около 3% аргона, пропускают над раскаленным карбидом кальция. Кислород и азот поглощаются, остается «сырой» аргон. При фракционированной перегонке «сырого» аргона получают чистые криптон и ксенон.

Радон получается при радиоактивном распаде радия.

Применение. Инертные газы широко применяются в промышленности и в лабораторной практике.

Гелием наполняют дирижабли. Несмотря на то что гелий в два раза тяжелее водорода, грузоподъемность дирижабля, наполненного гелием, составляет 93% грузоподъемности дирижабля, наполненного водородом. Гелий неогнеопасен.

Растворимость гелия слабо зависит от давления. Поэтому его применяют вместо азота для приготовления «гелиевого воздуха» (смеси гелия с кислородом), используемого на подводных и подземных работах, а также для лечения астмы, удушья и других легочных заболеваний. Жидкий гелий является самой холодной жидкостью. Его применяют во время исследований при сверхнизких температурах.

Неон и аргон используют в электротехнической промышленности. Газоразрядные трубки, наполненные неоном и аргоном, применяют в световых рекламках. Неоновые лампы устанавливают на маяках и в различных приборах. Аргон используется для создания инертной атмосферы: в лабораторной практике, при электро-сварке, в электролампах. Лампы, наполненные криптоном и ксеноном, благодаря их малой теплопроводности дают больше света при том же расходе электроэнергии и лучше выдерживают перегрузки.

Радон используют в радиотерапии в качестве источника α -частиц при лечении злокачественных опухолей.

Глава XV. МЕТАЛЛЫ

§ 97. Общие свойства металлов

Все элементы периодической системы Д. И. Менделеева условно делят на две группы: металлы и неметаллы. К металлам в большинстве случаев относятся элементы, на внешнем электронном слое которых имеется один, два или три валентных электрона:

- 1) все *s*-элементы, за исключением водорода и гелия;
- 2) все *d*- и *f*-элементы (на внешнем энергетическом уровне они имеют два или один валентный электрон);
- 3) *p*-элементы третьей группы, за исключением бора;
- 4) некоторые *p*-элементы IV и V групп, расположенные в шестом и седьмом периодах: олово, свинец, сурьма и висмут; на внешнем слое они имеют соответственно четыре и пять валентных электронов.

Деление на металлы и неметаллы весьма условно. Так, например, металл германий обладает многими неметаллическими свойствами. Хром и алюминий — типичные металлы, но образуют соединения, в которых проявляют неметаллические свойства: KAlO_2 , KCrO_2 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Теллур и под — типичные неметаллы, но обладают некоторыми свойствами, присущими металлам.

Если в периодической таблице Д. И. Менделеева провести диагональ через бор и астат, то в главных подгруппах, расположенных справа от диагонали, окажутся неметаллы, а в главных подгруппах, расположенных слева от диагонали, в побочных подгруп-

пах и в восьмой группе, исключая инертные газы — металлы. Из 105 известных в настоящее время элементов 84 являются металлами.

Физические свойства. Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях являются твердыми веществами. В компактном состоянии они обладают характерным блеском, а в измельченном (порошкообразном) состоянии все металлы, за исключением магния и алюминия, имеют черный или темно-серый цвет.

Металлы делятся на легкие (плотность до 5 г/см^3) и тяжелые (плотность больше 5 г/см^3). К легким металлам относятся литий, натрий, калий, магний, кальций, цезий, алюминий, барий, а к тяжелым — цинк, медь, железо, олово, свинец, серебро, золото и др. Самый легкий металл — литий имеет плотность $0,534 \text{ г/см}^3$, а самый тяжелый — осмий — $22,5 \text{ г/см}^3$.

Металлы обладают хорошей ковкостью, электро- и теплопроводностью. Самым ковким и пластичным металлом является золото, из которого можно изготавливать листы толщиной $0,003 \text{ мм}$.

Из металлов изготавливают различные изделия путем проката, штамповки и вытягивания.

Наибольшей электропроводностью обладает серебро, затем идут медь, золото, алюминий и т. д.

В узлах кристаллических решеток металлов находятся положительно заряженные ионы, а между ними свободно перемещаются электроны (так называемый электронный газ). Со свободным перемещением электронов связана высокая электро- и теплопроводность металлов.

Металлы сильно отличаются друг от друга по твердости. Самые мягкие — натрий, калий и индий, их можно резать ножом, а самый твердый — хром, им можно резать стекло.

Металлы делятся на легкоплавкие и тугоплавкие. Температура плавления легкоплавких металлов равна: цезия $28,5^\circ \text{C}$, галлия $29,7^\circ \text{C}$, калия $63,6^\circ \text{C}$, натрия $97,8^\circ \text{C}$, олова $231,9^\circ \text{C}$, свинца $327,3^\circ \text{C}$.

Температура плавления тугоплавких металлов равна: железа 1539°C , платины 1769°C , хрома 1875°C . Наиболее тугоплавкий металл вольфрам плавится при 3380°C .

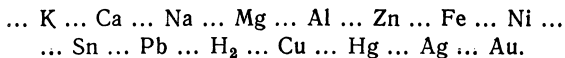
Металлы делятся на *черные* (железо, марганец, хром) и *цветные* (все остальные металлы). Цветные металлы в свою очередь по разным признакам делятся на подгруппы: *тяжелые* (медь, цинк, свинец, ртуть), *легкие* (калий, натрий, магний, алюминий), *редкие* (литий, рубидий, цезий, бериллий, молибден, вольфрам, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал и др.), *редкоземельные* (скандий, иттрий, лантан и лантаноиды), *рассеянные* (галлий, индий, таллий и германий), *благородные* (золото, серебро, платина, палладий, родий, иридий, рутений и осмий) и *радиоактивные* (радий, торий, уран, актиний и актиноиды).

Химические свойства. Если атомы неметаллов отдают или присоединяют электроны, то атомы металлов их только отдают, образуя положительно заряженные ионы. Поэтому они всегда выступают как восстановители.

Атомы металлов отдают электроны атомам неметаллов и ионам других металлов. Реакции металлов с неметаллами протекают с различными скоростями и при различных температурах. Так, щелочные металлы очень легко окисляются кислородом воздуха,

тогда как железо или медь энергично окисляются только при нагревании, золото и платиновые металлы вообще не окисляются кислородом. Многие металлы образуют на поверхности пленку оксида, которая предохраняет их от дальнейшего окисления.

Способность отдавать электроны проявляются у металлов неодинаково. Чем легче металл отдает электроны, тем он активнее и тем более энергично взаимодействует с неметаллами и ионами других металлов. По признаку активности все металлы можно расположить в ряд, который называют *рядом активности*, или *рядом напряжений*. Активность металлов впервые изучил профессор Харьковского университета Н. Н. Бекетов, поэтому ряд напряжений иногда называют рядом Бекетова. Ряд напряжений имеет приблизительно такой вид (в ряду приведены не все металлы):



В ряд напряжений помещен также водород, который, как и металлы, отдает электрон, образуя положительно заряженный ион.

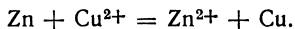
На основании ряда напряжений можно сделать три основных заключения о химическом поведении металлов:

1) каждый металл вытесняет из солей другие металлы, расположенные в ряду напряжений правее него и может сам быть вытеснен металлами, расположенными левее;

2) все металлы, расположенные левее водорода, вытесняют его из кислот (могут растворяться в кислотах с выделением водорода), а расположенные правее — не вытесняют (в кислотах-неокислителях не растворяются);

3) чем левее находится металл, тем он активнее, тем более сильным восстановителем он выступает и тем труднее восстанавливаются его ионы.

При погружении цинковой пластинки в раствор соли меди цинк окисляется и переходит в раствор, а катионы меди восстанавливаются до свободной меди, которая выделяется на цинковой пластинке. В данном случае атомы цинка — восстановители, а ионы меди — окислители:



Реакцию атомов цинка с ионами меди можно провести также в отсутствие непосредственного контакта между ними. Для этого в один сосуд наливают раствор сульфата цинка и опускают в него цинковую пластинку, а в другой сосуд наливают раствор сульфата меди и опускают в него медную пластинку. Оба сосуда соединяют U-образной трубкой, наполненной электролитом, например раствором нитрата натрия. Растворение цинка и вытеснение меди не начнутся до тех пор, пока медная и цинковая пластинки не будут соединены проводником. После соединения цинковая пластинка начнет растворяться, а медь — выделяться на медной пластинке. Гальванометр, включенный в цепь, покажет движение электронов от цинка к меди. В этом случае энергия химической реакции окисления — восстановления превращается в электрическую. Такая пара электродов называется *гальваническим элементом*.

Для гальванических элементов можно использовать два металла, которые не растворяются в воде. Они называются *гальвани-*

ческой парой. Электроны всегда движутся от более активного металла к менее активному.

Получение металлов. Металлы встречаются в природе в виде оксидов, сульфидов, сульфатов, карбонатов, хлоридов, фосфатов и нитратов. В свободном (самородном) состоянии встречаются только золото, платина и значительно реже ртуть, олово и некоторые другие малоактивные металлы.

Производство, занимающееся получением металлов, называется *металлургическим*.

Минералы, содержащие элементы и их соединения и пригодные для получения металлов или неметаллов и их соединений, называются *рудами*. Содержание некоторых металлов в рудах очень невелико, поэтому эти руды обогащают и получают концентраты, являющиеся сырьем при производстве металлов.

Соединениями, наиболее пригодными для получения металлов, являются оксиды. Поэтому сульфиды сначала переводят в оксиды путем обжига их в специальных печах. Полученные оксиды восстанавливают при высокой температуре различными восстановителями, такими, как уголь, кокс, водород или некоторые активные металлы (металлотермия). Этот метод называется *пирометаллургическим*. Иногда оксид растворяют в кислоте и получают электролит, из которого металл выделяют путем электролиза. Этот метод переработки руды называется *гидрометаллургическим*.

Многие металлы, особенно те, которые хорошо взаимодействуют с водой или расположены слева от водорода в ряду активности, получают электролизом их расплавленных солей.

Применение металлов. В чистом виде металлы применяются редко, значительно чаще применяются их сплавы.

Чугун — сплав на основе железа, содержащий более 1,7% углерода, марганец, кремний, фосфор и др. Чугун значительно тверже железа. Применяется для изготовления массивных деталей различных машин и служит сырьем для получения сталей.

Сталь — сплав на основе железа, содержащий менее 1,7% углерода, хром, марганец, кремний, никель и так называемые легирующие добавки, придающие стали твердость, жаростойкость, химическую устойчивость и другие ценные качества. Сталь является основным материалом в машиностроении, строительстве и во многих отраслях народного хозяйства.

Латунь — сплав на основе меди, содержащий от 10 до 50% цинка. Латунь широко применяется в моторостроении.

Бронза — сплав на основе меди с добавкой до 20% олова. Бронза хорошо отливается. Ее применяют в машиностроении (подшипники, поршневые кольца, клапаны, различная арматура) и для художественного литья.

Константан — сплав, содержащий около 60% меди, 39—40% никеля и 1—2% марганца.

Мельхиор содержит около 80% меди и около 20% никеля.

Нихром содержит около 60% никеля, 14—18% железа и около 18% хрома. Он обладает большим электрическим сопротивлением и применяется для изготовления нагревательных приборов.

Хромель содержит около 90% никеля и около 10% хрома.

Алюмель содержит около 95% никеля, 1,8—2,5% алюминия, 1,8—2,2% марганца и 0,85—1,15% кремния. Хромель и алюмель

широко применяются для изготовления термоизмерительной аппаратуры.

Баббиты — сплавы, содержащие около 65% свинца, 15—17% олова, 15—17% сурьмы и около 2% меди. Баббиты применяются для изготовления подшипников.

Дюралюминий — сплав на алюминиевой основе, содержащий 3—5% меди, около 1% магния и столько же никеля и марганца. Имеет хорошие механические свойства и применяется в самолето- и машиностроении.

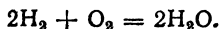
Силумин содержит 86—88% алюминия и 12—14% кремния. Он имеет хорошие механические свойства и применяется для изготовления различных деталей. Изделия из него не теряют прочности при температуре 300° С.

Для измерительной и сигнальной аппаратуры применяют легкоплавкие сплавы. Сплав, содержащий 36% висмута, 28% свинца, 6% кадмия и 30% ртути, плавится уже при 48° С.

Примеры решения типовых задач

Задача. В закрытом сосуде взорвали 75 мл смеси кислорода с водородом. После приведения газа к первоначальным условиям его объем стал равен 30 мл (объем сконденсировавшейся воды не учитывается). Оставшийся газ горит. Определить процентный состав исходной смеси.

Решение. При взрыве водород реагирует с кислородом с образованием воды по следующему уравнению:



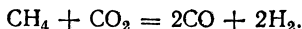
Из уравнения реакции видно, что из трех объемов исходной смеси (двух объемов водорода и одного объема кислорода) образуется вода, которая конденсируется. Если объем уменьшается на 3 мл, то прореагировало 2 мл водорода и 1 мл кислорода. По условию задачи оставшийся газ горит; это значит, что водород был взят в избытке. В результате реакции объем уменьшился на 45 мл ($75 - 30 = 45$). Это значит, что в смеси было 15 мл $\left(\frac{45}{3} = 15\right)$,

или 20% $\left(\frac{15 \cdot 100}{75} = 20\right)$, кислорода и 60 мл ($75 - 15 = 60$),

или 80% $\left(\frac{60 \cdot 100}{75} = 80\right)$, или $100 - 20 = 80$, водорода.

Задача. При конверсии (превращении) равных объемов углекислого газа и метана объем смеси увеличился в 1,8 раза. Определить степень конверсии.

Решение. Реакция между углекислым газом и метаном протекает согласно такому уравнению:

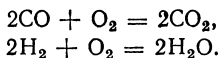


Из уравнения реакции видно, что при полной конверсии (100%) одного объема углекислого газа и одного объема метана образуется два объема монооксида углерода и два объема водорода, т. е. из двух объемов исходных газов получается четыре объема продуктов

реакции, т. е. объем увеличивается в два раза. Увеличение объема в 1,8 раза вызвано степенью превращения, равной 90% $\left(\frac{100 \cdot 1,8}{2} = 90\right)$.

Задача. Для сжигания 68 г смеси водорода и монооксида углерода израсходовано 89,6 л кислорода (нормальные условия). Определить процентный состав (по объему) исходной смеси.

Решение. Монооксид углерода и водород реагируют с кислородом согласно таким уравнениям:



Первый вариант. По условию задачи с водородом и монооксидом углерода прореагировало 89,6 л, или 4 моля $\left(\frac{89,6}{22,4} = 4\right)$, кислорода. Из уравнений реакций видно, что два объема водорода или монооксида углерода реагируют с одним объемом кислорода. Это значит, что в смеси было 8 молей ($4 \cdot 2 = 8$) водорода и монооксида углерода. Если количество грамм-молекул монооксида углерода в смеси обозначить через x , то количество грамм-молекул водорода будет равно $(8 - x)$. Отсюда

$$\begin{aligned} 28x + 2(8 - x) &= 68 \\ 28x + 16 - 2x &= 68 \\ 26x &= 52 \\ x &= 2. \end{aligned}$$

Значит, в смеси было 2 моля, что составляет $28 \cdot 2 = 56$ г, или 44,8 л ($22,4 \cdot 2 = 44,8$), или 25% $\left(\frac{2 \cdot 100}{8} = 25\right)$, монооксида углерода и 6 молей ($8 - 2 = 6$), или 12 г ($2 \cdot 6 = 12$), или 134,4 л ($22,4 \cdot 6 = 134,4$), или 75% $\left(\frac{6 \cdot 100}{8} = 75\right)$, водорода.

Второй вариант. Если массу монооксида углерода обозначить через x г, то масса водорода в смеси будет равна $(68 - x)$ г. Согласно уравнениям реакций x г, или $\frac{x}{28}$ молей, монооксида углерода реагируют с $\frac{x}{2 \cdot 28}$ молями, или $\frac{22,4x}{56}$ л, кислорода, а $(68 - x)$ г, или $\frac{68 - x}{2}$ молей, водорода реагируют с $\frac{68 - x}{2 \cdot 2}$ молями, или $\frac{22,4(68 - x)}{4}$ л, кислорода.

Отсюда

$$\frac{22,4x}{56} + \frac{22,4(68-x)}{4} = 89,6$$

$$4x + 56(68-x) = 4 \cdot 4 \cdot 56$$

$$x + 14(68-x) = 4 \cdot 56$$

$$x + 952 - 14x = 224$$

$$13x = 728$$

$$x = 56 \text{ г.}$$

Значит, в смеси было 56 г, или 2 моля $\left(\frac{56}{28} = 2\right)$, или 44,8 л ($2 \times 22,4 = 44,8$), монооксида углерода и 12 г ($68 - 56 = 12$), или 6 молей $\left(\frac{12}{2} = 6\right)$, или 134,4 л ($6 \cdot 22,4 = 134,4$), водорода. Объем всей смеси составлял 179,2 л ($44,8 + 134,4 = 179,2$). Следовательно, в смеси было 25% $\left(\frac{2 \cdot 100}{8} = 25\right)$, или $\frac{44,8 \cdot 100}{179,2} = 25$ монооксида углерода и 75% $\left(\frac{6 \cdot 100}{8} = 75\right)$, или $\frac{134,4 \cdot 100}{179,2} = 75$ водорода.

Третий вариант. Если массу монооксида углерода в смеси обозначить через x г, а объем кислорода, необходимый для сжигания монооксида углерода, — через y л, то масса водорода в смеси будет равна $(68 - x)$ г, а объем кислорода, необходимый для его сжигания, — $(89,6 - y)$ л. Используя эти обозначения и уравнения реакций горения водорода и монооксида углерода, можно составить две пропорции, а из них — систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

56 г CO реагируют с 22,4 л O₂

x г CO » » y л O₂

$$56y = 22,4x;$$

4 г H₂ реагируют с 22,4 л O₂

$(68 - x)$ г H₂ » » $(89,6 - y)$ л O₂

$$4(89,6 - y) = 22,4(68 - x)$$

$$y = \frac{22,4x}{56},$$

$$4 \left(89,6 - \frac{22,4x}{56} \right) = 22,4(68 - x)$$

$$4 \left(4 - \frac{x}{56} \right) = 68 - x$$

$$896 - 4x = 3808 - 56x$$

$$52x = 2912$$

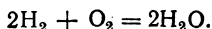
$$x = 56.$$

Значит, в смеси было 56 г, или 2 моля $\left(\frac{56}{28} = 2\right)$, или 44,8 л ($2 \cdot 22,4 = 44,8$), монооксида углерода и 12 г ($68 - 56 = 12$), или

6 молей $\left(\frac{12}{2} = 6\right)$, или 134,4 л ($6 \cdot 22,4 = 134,4$), водорода, т. е. 25% монооксида углерода и 75% водорода.

З а д а ч а. В закрытом сосуде взорвали 100 мл смеси водорода, кислорода и азота. После приведения смеси к первоначальным условиям и конденсации водяных паров объем газовой фазы стал равным 64 мл. К полученной смеси добавили 100 мл воздуха и вновь произвели взрыв. Объем полученной и приведенной к первоначальным условиям газовой смеси оказался равным 128 мл. Определить процентный состав взятой смеси.

Р е ш е н и е. При взрыве смеси, содержащей водород, кислород и азот, реагируют только водород и кислород по уравнению



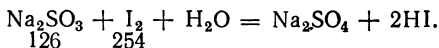
Азот в этих условиях с кислородом не реагирует. По условию задачи объем смеси уменьшился на 36 мл ($100 - 64 = 36$). Из уравнения реакции видно, что при уменьшении объема на 3 мл реагируют 2 мл водорода и 1 мл кислорода, следовательно, при уменьшении

объема на 36 мл в реакцию вступают 12 мл $\left(\frac{36}{3} = 12\right)$ кислорода и 24 мл $\left(36 - 12 = 24\right)$, или $\frac{36 \cdot 2}{3} = 24$ водорода. Остав-

шиеся 64 мл газа смешали со 100 мл воздуха, содержащего 80 мл азота и 20 мл кислорода, в результате чего образовалось 164 мл ($100 + 64 = 164$) газовой смеси. После повторного взрыва и приведения газов к первоначальным условиям объем смеси оказался равным 128 мл, т. е. уменьшился на 36 мл ($164 - 128 = 36$). Значит, прореагировало еще 12 мл кислорода и 24 мл водорода. Таким образом, в 100 мл взятой смеси было 12 мл, или 12%, кислорода, 48 мл ($24 + 24 = 48$), или 48%, водорода и 40 мл ($100 - 12 - 48 = 40$), или 40%, азота.

З а д а ч а. Определить процентную концентрацию раствора сульфита натрия, 100 г которого обесцвечивают 100 мл 0,2 М раствора иода.

Р е ш е н и е. Сульфит натрия реагирует с иодом по уравнению



Первый вариант. В 100 мл 0,2 М раствора содержится 0,02 моля ($0,2 \cdot 0,1 = 0,02$) иода. Из уравнения реакции видно, что 1 моль иода реагирует с 1 молем сульфита натрия, а 0,02 моля иода реагируют с 0,02 моля, или 2,52 г ($0,02 \cdot 126 = 2,52$), сульфита натрия. Так как это количество сульфита натрия содержится в 100 г раствора, то раствор 2,52%-ный.

Второй вариант. Так как раствор иода 0,2М, то

в 1000 мл раствора содержится 0,2 · 254 г I₂
 » 100 мл » » x г I₂

$$x = \frac{100 \cdot 0,2 \cdot 254}{1000} = 5,08 \text{ г.}$$

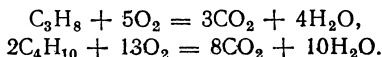
Из уравнения реакции иода с сульфитом видно, что

$$\begin{array}{l} 254 \text{ г } I_2 \text{ реагируют с } 126 \text{ г } Na_2SO_3 \\ 5,08 \text{ г } I_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{»} \quad x_1 \text{ г } Na_2SO_3 \\ x_1 = \frac{5,08 \cdot 126}{254} = 2,52 \text{ г.} \end{array}$$

Так как это количество сульфита натрия содержится в 100 г раствора, то раствор 2,52%-ный.

Задача. На сжигание 2 л смеси пропана и бутана израсходовали 10 л кислорода, содержащего 12% озона. Определить процентный состав смеси пропана и бутана.

Решение. Реакции горения пропана и бутана происходят по уравнениям:



В 10 л озонированного кислорода содержится 88% кислорода и 12% озона, или 8,8 л кислорода и 1,2 л озона. Озон разлагается по схеме



Из схемы видно, что из 2 л озона получается 3 л кислорода, следовательно, из 1,2 л озона образуется 1,8 л $\left(\frac{1,2 \cdot 3}{2} = 1,8\right)$ кислорода. Таким образом, 2 л смеси пропана и бутана прореагировали с 10,6 л $(8,8 + 1,8 = 10,6)$ кислорода.

Первый вариант. Если бы в исходной смеси было 2 л пропана, то на его сжигание потребовалось бы 10 л кислорода, потому что 1 объем пропана реагирует с 5 объемами кислорода.

С 1 объемом бутана реагируют 6,5 объема $\left(\frac{13}{2} = 6,5\right)$ кислорода, т. е. на 1,5 объема больше, чем с 1 объемом пропана. По условию задачи с 2 л смеси прореагировало 10,6 л, или на 0,6 л $(10,6 - 10 = 0,6)$ больше объема кислорода, необходимого для реакции с 2 л пропана. Значит, в смеси было 0,4 л $\left(\frac{0,6}{1,5} = 0,4\right)$, или 20% $\left(\frac{0,4 \cdot 100}{2} = 20\right)$, бутана и 1,6 л $(2 - 0,4 = 1,6)$, или 80% $\left(\frac{1,6 \cdot 100}{2} = 80\right)$, пропана.

Второй вариант. Для сжигания 2 л бутана необходимо 13 л кислорода. По условию задачи с исходной смесью прореагировало 10,6 л кислорода, что на 2,4 л меньше объема, необходимого для сжигания 2 л бутана, а на сжигание 1 л пропана расходуется на 1,5 л $(6,5 - 5 = 1,5)$ кислорода меньше, чем для сжигания

1 л бутана. Значит, в смеси было 1,6 л $\left(\frac{2,4}{1,5} = 1,6\right)$, или 80% $\left(\frac{1,6 \cdot 100}{2} = 80\right)$, пропана и 0,4 л $(2 - 1,6 = 0,4)$, или 20% $\left(\frac{0,4 \cdot 100}{2} = 20\right)$, бутана.

Третий вариант. Если объем пропана в смеси равен x л, то объем бутана равен $(2 - x)$ л. На сжигание пропана расходуется $5x$ л кислорода, а на сжигание бутана — $6,5(2 - x)$ л кислорода. Решая уравнение

$$5x + 6,5(2 - x) = 10,6$$

$$5x + 13 - 6,5x = 10,6$$

$$1,5x = 2,4,$$

находим

$$x = 1,6 \text{ л.}$$

Значит, в смеси было 1,6 л, или 80%, пропана и 0,4 л, или 20%, бутана.

Четвертый вариант. Если объем пропана в смеси обозначить через x л, а объем кислорода, необходимый для его сжигания, — через y л, то объем бутана будет равен $(2 - x)$ л, а объем кислорода, необходимый для его сжигания, — $(10,6 - y)$ л. На основании этих данных и уравнений реакций горения пропана и бутана составляем две пропорции, из которых получаем и решаем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

для сжигания 1 л C_3H_8 необходимо 5 л O_2

» » x л C_3H_8 « y л O_2

$$y = 5x,$$

для сжигания 2 л C_4H_{10} необходимо 13 л O_2

» » $(2 - x)$ л C_4H_{10} » $(10,6 - y)$ л O_2

$$2(10,6 - y) = 13(2 - x)$$

$$2(10,6 - 5x) = 13(2 - x)$$

$$21,2 - 10x = 26 - 13x$$

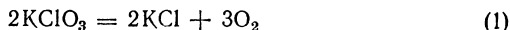
$$3x = 4,8$$

$$x = 1,6 \text{ л.}$$

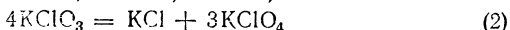
Таким образом, в смеси было 1,6 л, или 80%, пропана и 0,4 л $(2 - 1,6 = 0,4)$, или 20%, бутана.

Задача. При нагревании бертолетовой соли часть ее разлагается с выделением кислорода, а часть — с образованием перхлората и хлорида калия. Определить массу и состав остатка, если при нагревании 44,1 г бертолетовой соли выделилось 6,72 л кислорода (условия нормальные).

Решение. Реакция разложения бертолетовой соли происходит по следующим уравнениям:



$$2 \cdot 122,5 \quad 2 \cdot 74,5 \quad 3 \cdot 22,4$$

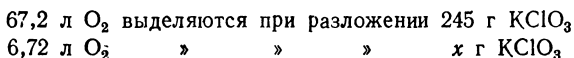


$$4 \cdot 122,5 \quad 3 \cdot 138,5$$

Первый вариант. По условию задачи выделилось 6,72 л, или 0,3 моля $\left(\frac{6,72}{22,4} = 0,3\right)$, или 9,6 г $(0,3 \cdot 32 = 9,6)$, кис-

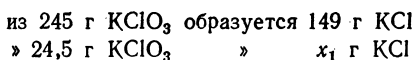
лорода. Масса остатка равна 34,5 г. Разложению подвергли 44,1 г, или 0,36 моля $\left(\frac{44,1}{122,5} = 0,36\right)$, бертолетовой соли. Из уравнения реакции (1) видно, что при выделении 3 молей кислорода разлагается 2 моля бертолетовой соли и образуется 2 моля хлорида калия, а при выделении 0,3 моля кислорода должно разложиться 0,2 моля бертолетовой соли и образоваться 0,2 моля хлорида калия. Значит, из 0,36 моля бертолетовой соли 0,2 моля разложилось с выделением кислорода, а 0,16 моля $(0,36 - 0,2 = 0,16)$ — с образованием перхлората и хлорида калия. Из уравнения реакции (2) видно, что при разложении 4 молей бертолетовой соли образуется 1 моль хлорида и 3 моля перхлората калия, а при разложении 0,16 моля бертолетовой соли — 0,04 моля хлорида и 0,12 моля перхлората калия. Таким образом, в 34,5 г твердого остатка содержится 0,24 моля $(0,2 + 0,04 = 0,24)$, или 17,88 г $(0,24 \cdot 74,5 = 17,88)$, хлорида калия и 0,12 моля, или 16,62 г $(0,12 \cdot 138,5 = 16,62)$, перхлората калия.

В т о р о й в а р и а н т. Из уравнения реакции (1) видно, что



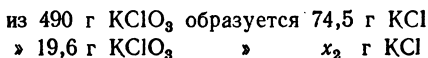
$$x = \frac{245 \cdot 6,72}{67,2} = 24,5 \text{ г.}$$

Значит, 24,5 г бертолетовой соли разлагаются с выделением кислорода, а 19,6 г $(44,1 - 24,5 = 19,6)$ — с образованием хлорида и перхлората калия. Из уравнения реакции (1) видно, что



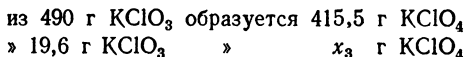
$$x_1 = \frac{149 \cdot 24,5}{245} = 14,9 \text{ г.}$$

Из уравнения реакции (2) видно, что



$$x_2 = \frac{74,5 \cdot 19,6}{490} = 2,98 \text{ г.}$$

Из этого же уравнения видно, что

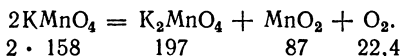


$$x_3 = \frac{415,5 \cdot 19,6}{490} = 16,62 \text{ г.}$$

Таким образом, из 44,1 г бертолетовой соли образуется 17,88 г $(14,9 + 2,98 = 17,88)$ хлорида и 16,62 г перхлората калия. Масса остатка равна 34,5 г $(17,88 + 16,62 = 34,5)$.

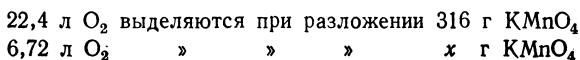
З а д а ч а. При нагревании 126,4 г перманганата калия получили 6,72 л кислорода (условия нормальные). Определить степень разложения перманганата калия и состав твердого остатка.

Р е ш е н и е. Термическое разложение перманганата калия происходит по уравнению



П е р в ы й в а р и а н т. При разложении 126,4 г, или 0,8 моля ($\frac{126,4}{158} = 0,8$), перманганата калия выделилось 6,72 л, или 0,3 моля ($\frac{6,72}{22,4} = 0,3$), кислорода. Из уравнения реакции видно, что 1 моль кислорода выделится при разложении 2 молей перманганата калия с образованием 1 моля манганата калия и 1 моля диоксида марганца, а 0,3 моля кислорода выделится при разложении 0,6 моля перманганата калия с образованием 0,3 моля манганата калия и 0,3 моля диоксида марганца. Таким образом, из 0,8 моля перманганата 0,6 моля, или 75% ($\frac{0,6 \cdot 100}{0,8} = 75$), разложилось и в твердом остатке находится 0,3 моля, или 59,1 г ($0,3 \cdot 197 = 59,1$), манганата, 0,3 моля, или 26,1 г ($0,3 \cdot 87 = 26,1$), диоксида марганца и 0,2 моля ($0,8 - 0,6 = 0,2$), или 31,6 г ($0,2 \cdot 158 = 31,6$), неразложившегося перманганата калия.

В т о р о й в а р и а н т. Из уравнения реакции видно, что



$$x = \frac{316 \cdot 6,72}{22,4} = 94,8 \text{ г,}$$

из 316 г KMnO_4 образуется 197 г K_2MnO_4
 » 94,8 г KMnO_4 » x_1 г K_2MnO_4

$$x_1 = \frac{197 \cdot 94,8}{316} = 59,1 \text{ г,}$$

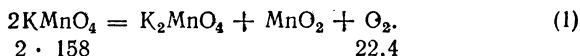
из 316 г KMnO_4 образуется 87 г MnO_2
 » 94,8 г KMnO_4 » x_2 г MnO_2

$$x_2 = \frac{87 \cdot 94,8}{316} = 26,1 \text{ г.}$$

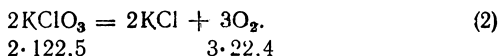
Таким образом, в твердом остатке находится 59,1 г манганата калия, 26,1 г диоксида марганца и 31,6 г ($126,4 - 94,8 = 31,6$) неразложившегося перманганата калия. Степень разложения равна 75% ($\frac{94,8 \cdot 100}{126,4} = 75$).

Задача. При разложении 273,4 г смеси бертолетовой соли и перманганата калия образовалось 49,28 л кислорода (условия нормальные). Определить состав исходной смеси.

Решение. Разложение перманганата калия происходит по уравнению



Образовавшийся диоксид марганца катализирует реакцию разложения бертолетовой соли с выделением кислорода по уравнению



Первый вариант. При разложении перманганата калия и бертолетовой соли выделилось 49,28 л, или 2,2 моля $\left(\frac{49,28}{22,4} = 2,2\right)$, кислорода. Из уравнения реакции (1) видно, что при выделении 1 моля кислорода разлагаются 2 моля перманганата калия, а при выделении 3 молей кислорода по реакции (2) разлагаются 2 моля бертолетовой соли. Если количество грамм-молекул перманганата калия обозначить через x , то количество грамм-молекул кислорода, выделившегося при его разложении, будет равно $\frac{x}{2}$. Количество кислорода, выделившееся при разложении бертолетовой соли, равно $\left(2,2 - \frac{x}{2}\right)$. Оно образуется при разложении $\frac{2}{3}\left(2,2 - \frac{x}{2}\right)$ молей бертолетовой соли. Составляем и решаем уравнение:

$$158x - 122,5 \cdot \frac{2}{3}\left(2,2 - \frac{x}{2}\right) = 273,4$$

$$948x + 1078 - 245x = 1640,4$$

$$703x = 562,4$$

$$x = 0,8.$$

Значит, в смеси было 0,8 моля, или 126,4 г ($0,8 \cdot 158 = 126,4$), перманганата калия и 147 г ($273,4 - 126,4 = 147$) бертолетовой соли.

Второй вариант. Если массу перманганата калия в смеси обозначить через x г, то масса бертолетовой соли будет равна $(273,4 - x)$ г. При разложении x г, или $\frac{x}{158}$ молей, перманганата калия согласно уравнению (1) образуется $\frac{x}{2 \cdot 158}$ молей, или $\frac{22,4x}{316}$ л, кислорода, а при разложении $(273,4 - x)$ г, или $\frac{273,4 - x}{122,5}$ молей,

бертолетовой соли согласно уравнению реакции (2) образуется $\frac{3(273,4 - x)}{2 \cdot 122,5}$ молей, или $\frac{22,4 \cdot 3(273,4 - x)}{245}$ л, кислорода. Отсюда

$$\frac{22,4x}{316} + \frac{67,2(273,4 - x)}{245} = 49,28$$

$$\frac{x}{316} + \frac{3(273,4 - x)}{245} = 2,2$$

$$245x + 948(273,4 - x) = 2,2 \cdot 245 \cdot 316$$

$$245x + 259183,2 - 948x = 170324$$

$$703x = 88859,2$$

$$x = 126,4 \text{ г.}$$

В смеси было 126,4 г перманганата калия и 147 г ($273,4 - 126,4 = 147$) бертолетовой соли.

Третий вариант. Если массу перманганата калия обозначить через x г, а количество кислорода, выделившегося при его разложении, — через y л, то масса бертолетовой соли будет равна $(273,4 - x)$ г, а объем кислорода, выделившегося при ее разложении, — $(49,28 - y)$ л. На основании этих данных и уравнений (1) и (2) составляем две пропорции, а затем — систему двух уравнений с двумя неизвестными:

при разложении 316 г KMnO_4 выделится 22,4 л O_2

» » x г KMnO_4 » y л O_2

$$316y = 22,4x,$$

при разложении 245 г KClO_3 выделится 67,2 л O_2

» » $(273,4 - x)$ г KClO_3 » $(49,28 - y)$ л O_2

$$245(49,28 - y) = 67,2(273,4 - x)$$

$$y = \frac{22,4x}{316},$$

$$245 \left(49,28 - \frac{22,4x}{316} \right) = 67,2(273,4 - x)$$

$$245 \left(2,2 - \frac{x}{316} \right) = 3(273,4 - x)$$

$$170324 - 245x = 259183,2 - 948x$$

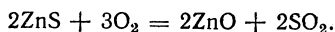
$$703x = 88859,2$$

$$x = 126,4 \text{ г.}$$

Таким образом, в смеси было 126,4 г перманганата калия и 147 г ($273,4 - 126,4 = 147$) бертолетовой соли.

Задача. Для сжигания 2 т сульфида цинка, содержащего 3% негорючих примесей, израсходовали 6000 м³ воздуха. Определить состав образовавшегося газа.

Решение. При обжиге сульфид цинка реагирует с кислородом воздуха с образованием оксида цинка и диоксида серы по уравнению:



$$2 \cdot 97 \quad 3 \cdot 22,4 \quad \quad \quad 2 \cdot 22,4$$

Первый вариант. В 2 т, или 2000 кг, сульфида цинка содержалось 3%, или 60 кг ($0,03 \cdot 2000 = 60$), негорючих примесей и 1940 кг ($2000 - 60 = 1940$), или 20 киломолей ($\frac{1940}{97} = 20$), сульфида цинка. В 6000 м³ воздуха содержалось 1200 м³ ($0,2 \times 6000 = 1200$), или 53,57 киломоля ($\frac{1200}{22,4} = 53,57$), кислорода и 4800 м³ ($0,8 \cdot 6000 = 4800$) азота. Из уравнения реакции видно, что 2 киломоля сульфида цинка реагируют с 3 киломолями кислорода с образованием 2 киломолей оксида цинка и 2 киломолей диоксида серы, а 20 киломолей сульфида цинка прореагировали с 30 киломолями кислорода и образовалось 20 киломолей диоксида серы. Значит, в полученном газе содержится 4800 м³ азота, 20 киломолей, или 448 м³ ($20 \cdot 22,4 = 448$), диоксида серы и 23,57 киломоля ($53,57 - 20 = 33,57$), или 528 м³ ($33,57 \cdot 22,4 = 528$), кислорода. Таким образом, образовалось 5776 м³ ($4800 + 448 + 528 = 5776$) смеси газов, содержащей 83,1% ($\frac{4800 \cdot 100}{5776} = 83,1$) азота, 7,76% ($\frac{448 \cdot 100}{5776} = 7,76$) диоксида серы и 9,14% ($\frac{528 \cdot 100}{5776} = 9,14$) кислорода.

Второй вариант. В исходном сульфиде цинка содержалось 3% негорючих примесей и 97% ZnS, значит

в 100 кг сульфида содержится 97 кг ZnS

» 2000 кг » » x кг ZnS

$$x = \frac{97 \cdot 2000}{100} = 1940 \text{ кг.}$$

В 6000 м³ воздуха содержится 1200 м³ ($0,2 \cdot 6000 = 1200$) кислорода и 4800 м³ ($6000 - 1200 = 4800$) азота. Из уравнения реакции видно, что

194 кг ZnS реагируют с 67,2 м³ O₂

1940 кг ZnS » » x₁ м³ O₂

$$x_1 = \frac{67,2 \cdot 1940}{194} = 672 \text{ м}^3.$$

Из 194 кг ZnS образуется 44,8 м³ SO₂

» 1940 кг ZnS » » x₂ м³ SO₂

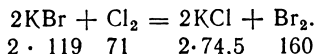
$$x_2 = \frac{44,8 \cdot 1940}{194} = 448 \text{ м}^3.$$

Из 1200 м³ кислорода 672 м³ прореагировало с сульфидом цинка, а 528 м³ ($1200 - 672 = 528$) осталось в избытке. Таким образом, образовалось 5776 м³ ($4800 + 448 + 528 = 5776$) газовой смеси,

в которой содержалось 83,10% ($\frac{4800 \cdot 100}{5776} = 83,10$) азота, 7,76% ($\frac{448 \cdot 100}{5776} = 7,76$) диоксида серы и 9,14% ($\frac{528 \cdot 100}{5776} = 9,14$) кислорода.

З а д а ч а. При продувании через трубку, содержащую бромид калия, 20 м³ воздуха, загрязненного хлором, масса бромида калия уменьшилась на 178 мг. Определить содержание хлора в воздухе (в мг/м³).

Р е ш е н и е. Хлор реагирует с бромидом калия по уравнению



П е р в ы й в а р и а н т. По уравнению реакции при замене двух миллиграмм-атомов брома двумя миллиграмм-атомами хлора масса соли должна уменьшиться на 89 мг (160 — 71 = 89). По условию задачи масса соли уменьшилась на 178 мг. Это значит, что прореагировало 2 мг-моля $\left(\frac{178}{89} = 2\right)$, или $2 \cdot 71 = 142$ мг, хлора. Содержание хлора в воздухе было равно $7,1 \text{ мг/м}^3 \left(\frac{142}{20} = 7,1\right)$.

В т о р о й в а р и а н т. Из уравнения реакции видно, что при уменьшении массы на 89 мг реагирует 71 мг Cl₂

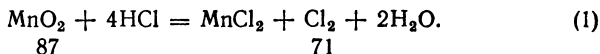
» » » » 178 мг » x мг Cl₂

$$x = \frac{71 \cdot 178}{89} = 142 \text{ мг.}$$

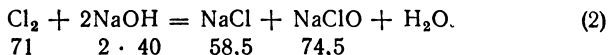
Таким образом, в 20 м³ содержалось 142 мг хлора, а в 1 м³ — $7,1 \text{ мг} \left(\frac{142}{20} = 7,1\right)$.

З а д а ч а. Хлор, полученный при обработке 69,6 г диоксида марганца концентрированной соляной кислотой, пропустили через 500 мл 4М раствора едкого натра. Определить молярную концентрацию образовавшихся солей (изменение объема раствора при растворении хлора не учитывать).

Р е ш е н и е. Диоксид марганца реагирует с концентрированной соляной кислотой по уравнению



Хлор при комнатной температуре реагирует со щелочью по уравнению



П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи прореагировало 69,6 г, или 0,8 моля $\left(\frac{69,6}{87} = 0,8\right)$, диоксида марганца. Из уравнения реакции (1) видно, что 1 моль диоксида марганца вытесняет 1 моль хлора, а 0,8 моля диоксида марганца — 0,8 моля хлора. По условию задачи в 0,5 л 4М раствора содержалось 2 моля (0,5 · 4 = 2) едкого натра. Из уравнения реакции (2) видно, что 1 моль хлора реагирует с 2 молями едкого натра с образованием

1 моля хлорида и 1 моля гипохлорита натрия, а 0,8 моля хлора взаимодействует с 1,6 моля едкого натра с образованием 0,8 моля хлорида и 0,8 моля гипохлорита натрия. В избытке останется 0,4 моля ($2 - 1,6 = 0,4$) едкого натра. Это количество содержится в 0,5 л раствора, а в 1 л должно содержаться в 2 раза больше и раствор будет 1,6 М относительно хлорида и гипохлорита натрия и 0,8М относительно едкого натра.

В т о р о й в а р и а н т. Из уравнения реакции (1) видно, что при взаимодействии 87 г MnO_2 выделяется 71 г Cl_2

» » 69,6 г MnO_2 » x г Cl_2

$$x = \frac{71 \cdot 69,6}{87} = 56,8 \text{ г.}$$

По условию задачи было 0,5 л 4М раствора, в котором содержалось 2 моля ($0,5 \cdot 4 = 2$), или 80 г ($2 \cdot 40 = 80$), едкого натра. Из уравнения реакции (2) видно, что

71 г Cl_2 реагирует с 80 г NaOH
 56,8 г Cl_2 » x_1 г NaOH

$$x_1 = \frac{80 \cdot 56,8}{71} = 64 \text{ г.}$$

Значит, с хлором прореагируют 64г едкого натра, а 16 г, или 0,4 моля ($\frac{16}{40} = 0,4$), останутся в избытке.

Из уравнения реакции (2) видно, что

из 71 г Cl_2 образуется 58,5 г NaCl
 » 56,8 г Cl_2 » x_2 г NaCl

$$x_2 = \frac{58,5 \cdot 56,8}{71} = 46,8 \text{ г,}$$

из 71 г Cl_2 образуется 74,5 г NaClO
 » 56,8 г Cl_2 » x_3 г NaClO

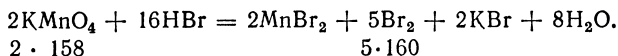
$$x_3 = \frac{74,5 \cdot 56,8}{71} = 59,6 \text{ г.}$$

Таким образом, в 0,5 л полученного раствора содержится 46,8 г, или 0,8 моля ($\frac{46,8}{58,5} = 0,8$), хлорида натрия, 59,6 г, или 0,8 моля ($\frac{59,6}{74,5} = 0,8$), гипохлорита натрия и 0,4 моля едкого натра, а в 1 л раствора — вдвое больше, т. е. раствор — 1,6 М по хлориду и гипохлориту натрия и 0,8М по едкому натру.

З а д а ч а. Определить процентное содержание перманганата калия в соли, из 10 г которой действием концентрированным раство-

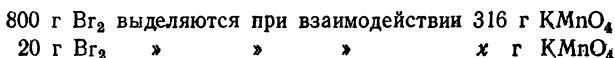
ром бромоводородной кислоты получили 20 г брома (считать, что весь бром выделен).

Р е ш е н и е. Реакция перманганата калия с бромоводородной кислотой протекает по уравнению:



П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи образовалось 20 г, или 0,125 моля $\left(\frac{20}{160} = 0,125\right)$, брома. Из уравнения реакции видно, что 5 молей брома выделяется в том случае, если прореагирует 2 моля перманганата, а 0,125 моля брома выделяется, если прореагируют 0,05 моля $\left(\frac{0,125 \cdot 2}{5} = 0,05\right)$, или 7,9 г $(0,05 \cdot 158 = 7,9)$, перманганата. Значит, в 10 г соли было 79% $\left(\frac{7,9 \cdot 100}{10} = 79\right)$ перманганата калия.

В т о р о й в а р и а н т. Из уравнения реакции видно, что

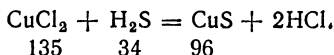


$$x = \frac{316 \cdot 20}{800} = 7,9 \text{ г.}$$

Значит, в 10 г соли содержалось 7,9 г перманганата калия, а в 100 г — 79 г, или 79%.

З а д а ч а. К раствору, содержащему 10,8 г хлорида меди, прибавили раствор, содержащий 2,04 г сероводорода; полученный раствор выпарили. Определить состав полученного остатка.

Р е ш е н и е. Хлорид меди реагирует с сероводородом по уравнению



П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи 10,8 г, или 0,08 моля $\left(\frac{10,8}{135} = 0,08\right)$, хлорида меди смешали с 2,04 г, или 0,06 моля $\left(\frac{2,04}{34} = 0,06\right)$, сероводорода. Из уравнения реакции видно, что 1 моль хлорида меди реагирует с 1 молем сероводорода с образованием 1 моля сульфида меди и 2 молей хлороводорода, а 0,06 моля сероводорода прореагируют с 0,06 моля хлорида меди с образованием 0,06 моля, или 5,76 г $(0,06 \cdot 96 = 5,76)$, сульфида и 0,12 моля хлороводорода, который при выпаривании улетучивается. Таким образом, сухой остаток будет содержать 5,76 г сульфида меди и 0,02 моля $(0,08 - 0,06 = 0,02)$, или 2,7 г $(0,02 \cdot 135 = 2,7)$, непрореагировавшего хлорида меди.

Второй вариант. Из уравнения реакции видно, что

34 г H_2S реагируют с 135 г CuCl_2

2,04 г H_2S » » x г CuCl_2

$$x = \frac{135 \cdot 2,04}{34} = 8,1 \text{ г,}$$

135 г CuCl_2 образуют 96 г CuS

8,1 г CuCl_2 » x_1 г CuS

или

34 г H_2S образуют 96 г CuS

2,04 г H_2S » x_1 г CuS

$$x_1 = \frac{96 \cdot 8,1}{135} = 5,76 \text{ г,}$$

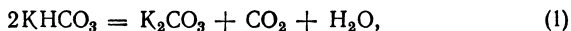
или

$$x_1 = \frac{96 \cdot 2,04}{34} = 5,76 \text{ г.}$$

Таким образом, в остатке после выпаривания будет 5,76 г сульфида меди и 2,7 г ($10,8 - 8,1 = 2,7$) непрореагировавшего хлорида меди. Образующийся хлороводород при упаривании улетучивается.

Задача. При разложении 4,84 г смеси гидрокарбонатов калия и натрия образовалось 0,56 л углекислого газа (нормальные условия). Определить состав взятой и полученной смесей.

Решение. Разложение гидрокарбонатов калия и натрия происходит по следующим уравнениям:



$$2 \cdot 100 \quad 138 \quad 22,4$$



$$2 \cdot 84 \quad 106$$

Первый вариант. По условию задачи выделилось 0,56 л, или 0,025 моля $\left(\frac{0,56}{22,4} = 0,025\right)$, углекислого газа. Из урав-

нений реакций (1) и (2) видно, что в обоих случаях 1 моль углекислого газа выделяется при разложении 2 молей гидрокарбоната калия или натрия. Значит, в смеси было 0,05 моля ($2 \cdot 0,025 = 0,05$) гидрокарбонатов калия и натрия. Если количество грамм-молекул гидрокарбоната калия в смеси обозначить через x , то количество грамм-молекул гидрокарбоната натрия будет равно $(0,05 - x)$. Составляем и решаем уравнение:

$$100x + 84(0,05 - x) = 4,84$$

$$100x + 4,2 - 84x = 4,84$$

$$16x = 0,64$$

$$x = 0,04.$$

Значит, в смеси было 0,04 моля, или 4 г ($0,04 \cdot 100 = 4$), гидрокарбоната калия и 0,01 моля ($0,05 - 0,04 = 0,01$), или 0,84 г ($0,01 \times$

$\times 84 = 0,84$), гидрокарбоната натрия. Из уравнений реакций (1) и (2) видно, что из 2 молей гидрокарбоната калия или натрия образуется 1 моль карбоната калия или натрия, а из 0,04 моля гидрокарбоната калия образуется 0,02 моля, или 2,76 г ($0,02 \cdot 138 = 2,76$), карбоната калия, а из 0,01 моля гидрокарбоната натрия образуется 0,005 моля, или 0,53 г ($0,005 \cdot 106 = 0,53$), карбоната натрия. Таким образом, в исходной смеси было 4 г гидрокарбоната калия и 0,84 г гидрокарбоната натрия, а в полученной — 2,76 г карбоната калия и 0,53 г карбоната натрия.

В т о р о й в а р и а н т. Если массу гидрокарбоната калия в смеси обозначить через x г, то масса гидрокарбоната натрия будет равна $(4,84 - x)$ г. Из x г, или $\frac{x}{100}$ молей, гидрокарбоната калия

согласно уравнению (1) должно получиться $\frac{x}{2 \cdot 100}$ молей, или

$\frac{22,4 \cdot x}{200}$ л, углекислого газа, а из $(4,84 - x)$ г, или $\frac{4,84 - x}{84}$ мо-

лей, гидрокарбоната натрия согласно уравнению (2) должно получиться $\frac{4,84 - x}{2 \cdot 84}$ молей, или $\frac{22,4 (4,84 - x)}{168}$ л, углекислого газа.

Отсюда

$$\frac{22,4x}{200} + \frac{22,4 (4,84 - x)}{168} = 0,56$$

$$\frac{x}{200} + \frac{4,84 - x}{168} = 0,025$$

$$168x + 200(4,84 - x) = 0,025 \cdot 200 \cdot 168$$

$$168x + 968 - 200x = 840$$

$$32x = 128$$

$$x = 4 \text{ г.}$$

Значит, во взятой смеси было 4 г, или 0,04 моля $\left(\frac{4}{100} = 0,04\right)$, гидрокарбоната калия и 0,84 г ($4,84 - 4 = 0,84$), или 0,01 моля $\left(\frac{0,84}{84} = 0,01\right)$, гидрокарбоната натрия. Согласно уравнению (1) из 0,04 моля гидрокарбоната калия образуется 0,02 моля, или 2,76 г ($0,02 \cdot 138 = 2,76$), карбоната калия, а согласно уравнению (2) из 0,01 моля гидрокарбоната натрия образуется 0,005 моля, или 0,53 г ($0,005 \cdot 106 = 0,53$), карбоната натрия.

Т р е т и й в а р и а н т. Если массу гидрокарбоната калия в смеси обозначить через x г, а объем углекислого газа, выделяющегося при его разложении, — через y л, то масса гидрокарбоната натрия будет равна $(4,84 - x)$ г, а объем углекислого газа, выделяющегося при его разложении, будет равен $(0,56 - y)$ л. Пользуясь этими обозначениями, на основании уравнений (1) и (2)

составляем две пропорции, из которых вытекает система двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{array}{rcccl} \text{при разложении } 200 \text{ г } \text{KHCO}_3 & \text{выделяется} & 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \\ \text{»} & \text{»} & x \text{ г } \text{KHCO}_3 & \text{»} & y \text{ л } \text{CO}_2 \\ & & 200y = 22,4x, \end{array}$$

$$\begin{array}{rcccl} \text{при разложении } 168 \text{ г } \text{NaHCO}_3 & \text{выделяется} & 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \\ \text{»} & \text{»} & (4,84 - x) \text{ г } \text{NaHCO}_3 & \text{»} & (0,56 - y) \text{ л } \text{CO}_2 \\ & & 168(0,56 - y) = 22,4(4,84 - x) \\ & & y = \frac{22,4x}{200}, \end{array}$$

$$168 \left(0,56 - \frac{22,4x}{200} \right) = 22,4(4,84 - x)$$

$$168 \left(0,025 - \frac{x}{200} \right) = 4,84 - x$$

$$168(5 - x) = 200(4,84 - x)$$

$$840 - 168x = 968 - 200x$$

$$32x = 128$$

$$x = 4 \text{ г.}$$

Значит, в исходной смеси было 4 г гидрокарбоната калия и 0,84 г ($4,84 - 4 = 0,84$) гидрокарбоната натрия. Из уравнения (1) видно, что

$$\begin{array}{rcccl} \text{из } 200 \text{ г } \text{KHCO}_3 & \text{образуется} & 138 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3 \\ \text{»} & 4 \text{ г } \text{KHCO}_3 & \text{»} & x_1 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

$$x_1 = \frac{138 \cdot 4}{200} = 2,76 \text{ г.}$$

Из уравнения (2) видно, что

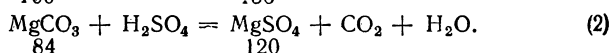
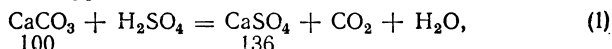
$$\begin{array}{rcccl} \text{из } 168 \text{ г } \text{NaHCO}_3 & \text{образуется} & 106 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{»} & 0,84 \text{ г } \text{NaHCO}_3 & \text{»} & x_2 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

$$x_2 = \frac{106 \cdot 0,84}{168} = 0,53 \text{ г.}$$

Таким образом, во взятой смеси было 4 г гидрокарбоната калия и 0,84 г гидрокарбоната натрия, а в полученной — 2,76 г карбоната калия и 0,53 г карбоната натрия.

Задача. При обработке 5,44 г смеси карбонатов кальция и магния серной кислотой получили 7,6 г безводных сульфатов кальция и магния. Определить состав исходной и полученной смесей.

Решение. Карбонаты кальция и магния реагируют с серной кислотой по уравнениям:



Первый вариант. По условию задачи из 5,44 г смеси карбонатов кальция и магния получили 7,6 г сульфатов кальция и магния, т. е. масса солей увеличилась на 2,16 г ($7,6 - 5,44 = 2,16$). Так как масса кальция и магния не изменяется, то увеличение общей массы происходит за счет замены карбонат-иона, имеющего массу 60, сульфат-ионом, имеющим массу 96. При превращении 1 моля карбоната кальция или магния в сульфат масса смеси должна увеличиться на 36 г ($96 - 60 = 36$). По условию задачи масса смеси увеличилась на 2,16 г, это значит, что прореагировало $0,06$ моля $\left(\frac{2,16}{36} = 0,06\right)$ карбонатов кальция и магния с образованием $0,06$ моля смеси сульфатов кальция и магния. Если количество грамм-молекул карбоната или сульфата кальция обозначить через x , то количество грамм-молекул карбоната или сульфата магния в смеси будет равно $(0,06 - x)$. Тогда

$$100x + 84(0,06 - x) = 5,44$$

$$100x + 5,04 - 84x = 5,44$$

$$16x = 0,40$$

$$x = 0,025$$

или

$$136x + 120(0,06 - x) = 7,6$$

$$136x + 7,2 - 120x = 7,6$$

$$16x = 0,4$$

$$x = 0,025.$$

Значит, в смеси карбонатов было $0,025$ моля, или $2,5$ г ($0,025 \cdot 100 = 2,5$), карбоната кальция и $0,035$ моля ($0,06 - 0,025 = 0,035$), или $2,94$ г ($0,035 \cdot 84 = 2,94$), карбоната магния, а в смеси сульфатов было $3,4$ г ($0,025 \cdot 136 = 3,4$) сульфата кальция и $4,2$ г ($0,035 \cdot 120 = 4,2$) сульфата магния.

Второй вариант. Если массу карбоната кальция в смеси обозначить через x г, то масса карбоната магния будет равной $(5,44 - x)$ г. Из x г, или $\frac{x}{100}$ молей, карбоната кальция обра-

зуется $\frac{x}{100}$ молей, или $\frac{136x}{100}$ г, сульфата кальция, а из $(5,44 - x)$ г, или $\frac{5,44 - x}{84}$ молей, карбоната магния образуется $\frac{5,44 - x}{84}$ молей, или $\frac{120(5,44 - x)}{84}$ г, сульфата магния. Составляем и решаем уравнение:

$$\frac{136x}{100} + \frac{120(5,44 - x)}{84} = 7,6$$

$$136x \cdot 84 + 100 \cdot 120(5,44 - x) = 7,6 \cdot 100 \cdot 84$$

$$11424x + 65280 - 12000x = 63840$$

$$576x = 1440$$

$$x = 2,5 \text{ г.}$$

Значит, в исходной смеси было $2,5$ г карбоната кальция и $2,94$ г ($5,44 - 2,5 = 2,94$) карбоната магния, в полученной — $3,4$ г

$\left(\frac{136 \cdot 2,5}{100} = 3,4\right)$ сульфата кальция и $4,2 \text{ г}$ $\left(\frac{120 \cdot 2,94}{84} = 4,2\right)$ сульфата магния.

Третий вариант. Если массу карбоната кальция обозначить через $x \text{ г}$, а сульфата кальция — через $y \text{ г}$, то масса карбоната магния будет равна $(5,44 - x) \text{ г}$, а масса сульфата магния — $(7,6 - y) \text{ г}$. Пользуясь этими обозначениями, на основании уравнений реакций (1) и (2) составляем две пропорции, а из них — систему из уравнений с двумя неизвестными. Из уравнения (1) видно, что

$$\begin{aligned} \text{из } 100 \text{ г } \text{CaCO}_3 \text{ образуется } 136 \text{ г } \text{CaSO}_4 \\ \text{» } x \text{ г } \text{CaCO}_3 \quad \text{» } y \text{ г } \text{CaSO}_4 \\ 100y = 136x. \end{aligned}$$

Из уравнения (2) видно, что

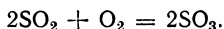
$$\begin{aligned} \text{из } 84 \text{ г } \text{MgCO}_3 \text{ образуется } 120 \text{ г } \text{MgSO}_4 \\ \text{» } (5,44 - x) \text{ г } \text{MgCO}_3 \quad \text{» } (7,6 - y) \text{ г } \text{MgSO}_4 \\ 84(7,6 - y) = 120(5,44 - x) \\ y = \frac{136x}{100}, \\ 84\left(7,6 - \frac{136x}{100}\right) = 120(5,44 - x) \\ 63840 - 11424x = 65280 - 12000x \\ 576x = 1440 \\ x = 2,5 \text{ г}. \end{aligned}$$

Таким образом, в исходной смеси карбонатов было $2,5 \text{ г}$ карбоната кальция и $2,94 \text{ г}$ $(5,44 - 2,5 = 2,94)$ карбоната магния, а в полученной — $3,4 \text{ г}$ $\left(\frac{136 \cdot 2,5}{100} = 3,4\right)$ сульфата кальция и $4,2 \text{ г}$ $(7,6 - 3,4 = 4,2)$ сульфата магния.

Задача. В контактный аппарат пропустили смесь равных объемов кислорода и сернистого газа. Определить процентный состав образовавшейся смеси, если окислилось 60% сернистого газа.

Решение. Для решения этой задачи нужно взять определенные объемы кислорода и сернистого газа. Возьмем, например, 100 объемов кислорода и 100 объемов сернистого газа.

Реакция между сернистым газом и кислородом происходит по такому уравнению:

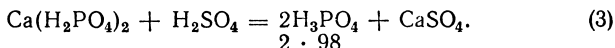
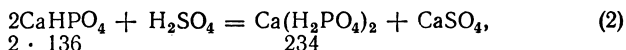
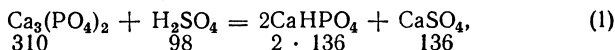


Из уравнения реакции видно, что 2 объема сернистого газа реагируют с 1 объемом кислорода с образованием 2 объемов серного ангидрида. По условию задачи прореагировало 60%, или 60 объемов, сернистого газа с 30 объемами кислорода с образованием 60 объемов серного ангидрида. Из 200 объемов взятых газов образовалась смесь газов, состоящая из 60 объемов серного ангидрида, 40 объемов $(100 - 60 = 40)$ сернистого газа и 70 объемов $(100 -$

+ 30 = 70) кислорода. Общий объем полученной смеси равен 170 объемам ($60 + 40 + 70 = 170$). В продуктах реакции содержится 35,29% $\left(\frac{60 \cdot 100}{170} = 35,29\right)$ серного ангидрида, 23,53% $\left(\frac{40 \cdot 100}{170} = 23,53\right)$ сернистого газа и 41,18% $\left(\frac{70 \cdot 100}{170} = 41,18\right)$ кислорода.

З а д а ч а. Определить состав и количество солей, образовавшихся при обработке 31 г фосфата кальция 49 г 32%-ного раствора серной кислоты.

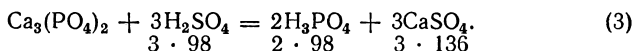
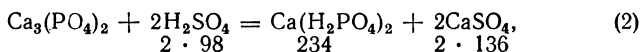
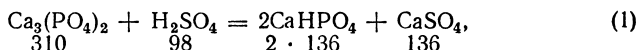
Р е ш е н и е. Фосфат кальция может реагировать с серной кислотой согласно таким уравнениям:



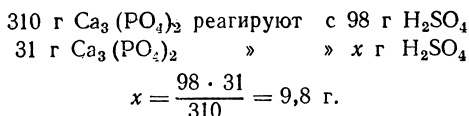
Первый вариант. В 49 г 32%-ного раствора содержится $\frac{49 \cdot 32}{100} = 15,68$ г, или 0,16 моля $\left(\frac{15,68}{98} = 0,16\right)$, серной кислоты, которая прореагировала с 31 г, или 0,1 моля $\left(\frac{31}{310} = 0,1\right)$, фосфата кальция. Из уравнения реакции (1) видно,

что 1 моль фосфата кальция реагирует с 1 молем серной кислоты с образованием 2 молей гидрофосфата кальция и 1 моля сульфата кальция, а 0,1 моля фосфата кальция прореагирует с 0,1 моля серной кислоты с образованием 0,2 моля гидрофосфата кальция и 0,1 моля сульфата кальция. Из уравнения (2) видно, что 1 моль серной кислоты реагирует с 2 молями гидрофосфата кальция с образованием 1 моля дигидрофосфата кальция и 1 моля сульфата кальция, а 0,06 моля ($0,16 - 0,1 = 0,06$) серной кислоты прореагируют с 0,12 моля гидрофосфата кальция с образованием 0,06 моля дигидрофосфата кальция и 0,06 моля сульфата кальция. Таким образом, образуются 0,06 моля, или 14,04 г ($0,06 \cdot 234 = 14,04$), дигидрофосфата кальция, 0,08 моля ($0,2 - 0,12 = 0,08$), или 10,88 г ($0,08 \cdot 136 = 10,88$), гидрофосфата кальция и 0,16 моля ($0,1 + 0,06 = 0,16$), или 21,76 г ($0,16 \cdot 136 = 21,76$), сульфата кальция.

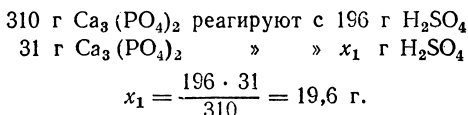
Второй вариант. Для решения задачи методом пропорций удобнее пользоваться следующими уравнениями реакций фосфата кальция с серной кислотой:



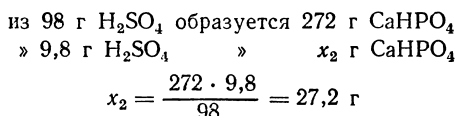
По условию задачи 31 г фосфата кальция прореагировали с 15,68 г серной кислоты. Из уравнения (1) видно, что



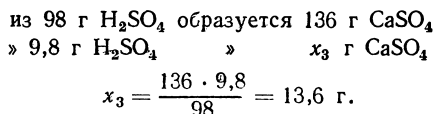
Из уравнения (2) видно, что



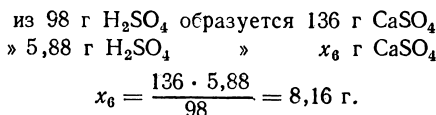
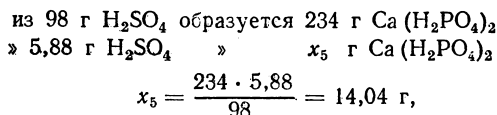
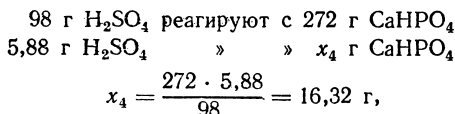
Из результатов вычислений видно, что для превращения фосфата в гидрофосфат серной кислоты много, а для превращения его в дигидрофосфат ее не хватает. Значит, 9,8 г серной кислоты расходуется на превращение фосфата кальция в гидрофосфат, а 5,88 г (15,68 — 9,8 = 5,88) — на превращение гидрофосфата кальция в дигидрофосфат. Из уравнения (1) видно, что



и



Из уравнения (2) (первый вариант) видно, что

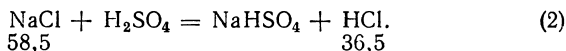
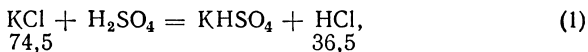


В результате реакции образуется 14,04 г дигидрофосфата кальция,

10,88 г ($27,2 - 16,32 = 10,88$) гидрофосфата и 21,76 г ($13,6 + 8,16 = 21,76$) сульфата кальция.

З а д а ч а. При обработке 15,32 г смеси хлоридов калия и натрия избытком концентрированной серной кислоты получили 600 мл 0,4М раствора соляной кислоты. Определить содержание хлоридов калия и натрия в смеси.

Р е ш е н и е. Реакции хлоридов калия и натрия с избытком концентрированной серной кислоты протекает по уравнениям:



В 600 мл (0,6 л) 0,4М раствора соляной кислоты содержится 0,24 моля ($0,6 \cdot 0,4 = 0,24$), или 8,76 г ($0,24 \cdot 36,5 = 8,76$), хлороводорода.

П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи образовалось 0,24 моля хлороводорода, который может образоваться из 0,24 моля хлорида калия или натрия. Значит, в смеси было 0,24 моля хлоридов калия и натрия. Если количество грамм-молекул хлорида калия обозначить через x , то количество грамм-молекул хлорида натрия будет равно $(0,24 - x)$. Составляя и решая уравнение, находим количество хлорида калия:

$$74,5x + 58,5(0,24 - x) = 15,32$$

$$74,5x + 14,04 - 58,5x = 15,32$$

$$16x = 1,28$$

$$x = 0,08.$$

Хлорида натрия в смеси было 0,16 моля ($0,24 - 0,08 = 0,16$), или 9,36 г ($0,16 \cdot 58,5 = 9,36$), а хлорида калия 5,96 г ($0,08 \cdot 74,5 = 5,96$).

В т о р о й в а р и а н т. Если в смеси содержится x г хлорида калия, то доля хлорида натрия составляет $(15,32 - x)$ г.

Из x г, или $\frac{x}{74,5}$ молей, хлорида калия получается $\frac{x}{74,5}$ молей хлоро-

водорода, а из $(15,32 - x)$ г, или $\frac{15,32 - x}{58,5}$ молей, хлорида натрия —

$\frac{15,32 - x}{58,5}$ молей хлороводорода. Отсюда

$$\frac{x}{74,5} + \frac{15,32 - x}{58,5} = 0,24$$

$$58,5x + 74,5(15,32 - x) = 0,24 \cdot 58,5 \cdot 74,5$$

$$58,5x + 1141,34 - 74,5x = 1045,98$$

$$16x = 95,36$$

$$x = 5,96 \text{ г.}$$

Таким образом, в смеси было 5,96 г хлорида калия и 9,36 г ($15,32 - 5,96 = 9,36$) хлорида натрия.

Т р е т и й в а р и а н т. Если массу хлорида калия в смеси обозначить через x г, а массу хлороводорода, образующегося из

хлорида калия, — через y г, то масса хлорида натрия равна $(15,32 - x)$ г, а масса образующегося из него хлороводорода — $(8,76 - y)$ г. Учитывая эти обозначения, на основании уравнений реакций (1) и (2) составляем две пропорции, из которых вытекает система двух уравнений с двумя неизвестными:

из 74,5 г KCl образуется 36,5 г HCl

» x г KCl » y г HCl

$$74,5y = 36,5x,$$

из 58,5 г NaCl образуется 36,5 г HCl

» $(15,32 - x)$ г NaCl » $(8,76 - y)$ г HCl

$$58,5(8,76 - y) = 36,5(15,32 - x)$$

$$y = \frac{36,5x}{74,5},$$

$$58,5 \left(8,76 - \frac{36,5x}{74,5} \right) = 36,5 (15,32 - x)$$

$$58,5(652,62 - 36,5x) = 2719,25(15,32 - x)$$

$$38178,27 - 2135,25x = 41658,91 - 2719,25x$$

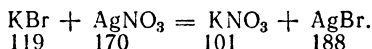
$$584x = 3480,64$$

$$x = 5,96 \text{ г.}$$

В смеси было 5,96 г хлорида калия и 9,36 г $(15,32 - 5,96 = 9,36)$ хлорида натрия.

Задача. К 200 мл раствора, содержащего 23,8 г бромида калия, прибавили 300 мл раствора, содержащего 51 г нитрата серебра. Образовавшийся осадок отфильтровали. Определить молярную концентрацию солей в фильтрате.

Решение. Реакция бромида калия с нитратом серебра проходит по следующему уравнению:

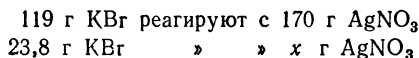


Первый вариант. По условию задачи 23,8 г, или 0,2 моля $\left(\frac{23,8}{119} = 0,2 \right)$, бромида калия смешали с 51 г, или 0,3 моля

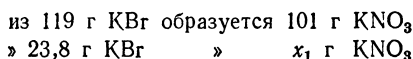
$\left(\frac{51}{170} = 0,3 \right)$, нитрата серебра. Из уравнения реакции видно, что

1 моль бромида калия реагирует с 1 молем нитрата серебра с образованием 1 моля нитрата калия и 1 моля бромида серебра, а 0,2 моля бромида калия реагирует с 0,2 моля нитрата серебра с образованием 0,2 моля нитрата калия и 0,2 моля бромида серебра. Значит, в 0,5 л $(0,2 + 0,3 = 0,5)$ полученного фильтрата содержалось 0,2 моля нитрата калия и 0,1 моля $(0,3 - 0,2 = 0,1)$ нитрата серебра. В 1 л такого раствора должно содержаться в 2 раза больше солей и раствор будет 0,4М относительно нитрата калия и 0,2М относительно нитрата серебра.

Второй вариант. Из уравнения реакции видно, что



$$x = \frac{170 \cdot 23,8}{119} = 34 \text{ г,}$$

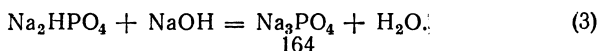
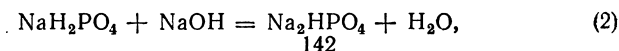
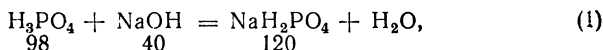


$$x_1 = \frac{101 \cdot 23,8}{119} = 20,2 \text{ г.}$$

Таким образом, в 0,5 л фильтрата содержалось 20,2 г, или 0,2 моля ($\frac{20,2}{101} = 0,2$), нитрата калия и 17 г ($51 - 34 = 17$), или 0,1 моля ($\frac{17}{170} = 0,1$), нитрата серебра. В 1 л такого раствора содержание их должно быть в 2 раза большим, и раствор будет 0,4М относительно нитрата калия и 0,2М относительно нитрата серебра.

Задача. К раствору, содержащему 39,2 г фосфорной кислоты, прибавили 44 г едкого натра и полученный раствор выпарили. Определить, какие соли и в каком количестве образовались.

Решение. Нейтрализация фосфорной кислоты едким натром происходит постепенно по следующим уравнениям:

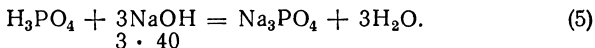


Первый вариант. По условию задачи 39,2 г, или $\frac{39,2}{98} = 0,4$ моля, фосфорной кислоты прореагировали с 44 г,

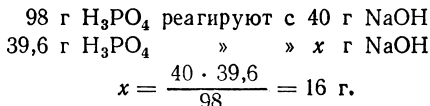
или $\frac{44}{40} = 1,1$ моля, едкого натра. Из приведенных данных видно,

что для получения 0,4 моля гидрофосфата натрия необходимо 0,8 моля едкого натра, а для получения 0,4 моля фосфата натрия — 1,2 моля. Так как едкого натра взято 1,1 моля, то вся фосфорная кислота превратится в гидрофосфат (0,4 моля), часть которого прореагирует с 0,3 моля NaOH ($1,1 - 0,8 = 0,3$) и согласно уравнению (3) образует 0,3 моля, или 49,2 г ($0,3 \cdot 164 = 49,2$), фосфата. Остальные 0,1 моля ($0,4 - 0,3 = 0,1$), или 14,2 г ($0,1 \cdot 142 = 14,2$), гидрофосфата натрия остаются без изменений. Таким образом, в остатке после выпаривания будет 49,2 г фосфата и 14,2 г гидрофосфата натрия.

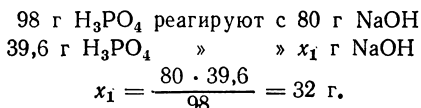
Второй вариант. Для решения этой задачи методом пропорций более удобно пользоваться следующими уравнениями реакции нейтрализации фосфорной кислоты едким натром:



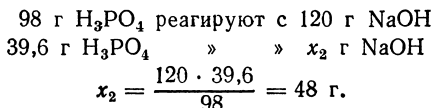
По условию задачи 39,6 г фосфорной кислоты прореагировали с 44 г едкого натра. Из уравнения реакции (1) видно, что



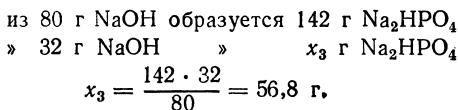
По уравнению реакции (4)



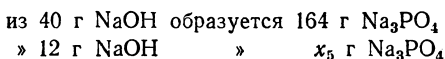
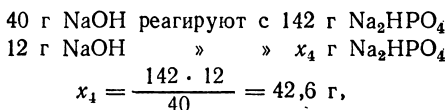
Из уравнения реакции (5) видно, что



Приведенные расчеты показывают, что взятого количества (44 г) едкого натра не хватает для превращения фосфорной кислоты в фосфат натрия (48 г), но больше, чем нужно для превращения ее в гидрофосфат (32 г). Значит, 32 г едкого натра расходуется на превращение фосфорной кислоты в гидрофосфат натрия, а 12 г (44 — 32 = 12) — на превращение гидрофосфата в фосфат натрия по уравнению реакции (3). По уравнению реакции (4)



Из уравнения реакции (3) видно, что

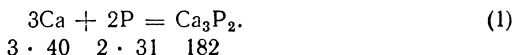


$$x_5 = \frac{164 \cdot 12}{40} = 49,2 \text{ г.}$$

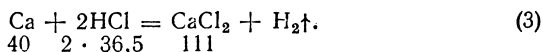
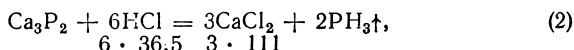
Таким образом, образуется 49,2 г фосфата и 14,2 г ($56,8 - 42,6 = 14,2$) гидрофосфата натрия.

З а д а ч а. Для растворения 40 г сплава фосфора с кальцием израсходовали 690 мл 2М раствора соляной кислоты. Определить процентный состав смеси до и после сплавления.

Р е ш е н и е. При сплавлении кальций реагирует с фосфором по такому уравнению



При обработке сплава соляной кислотой полученный фосфат кальция и избыток кальция, если он есть, будут реагировать по уравнениям:



П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи для растворения сплава израсходовали 0,69 л 2М раствора соляной кислоты, содержащего $0,69 \cdot 2 = 1,38$ моля хлороводорода. Так как на 1 г-атом кальция расходуется 2 моля кислоты, то в смеси было $\frac{1,38}{2} =$

$= 0,69$ г-атома, или 27,6 г ($0,69 \cdot 40 = 27,6$), или 69% $\left(\frac{27,6 \cdot 100}{40} =$

$= 69\right)$, кальция и 12,4 г ($40 - 27,6 = 12,4$), или 0,4 г-атома $\left(\frac{12,4}{31} =$

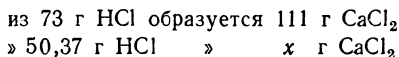
$= 0,4\right)$, или 31% ($100 - 69 = 31$), фосфора. Из уравнения реакции

(1) видно, что 3 г-атома кальция реагируют с 2 г-атомами фосфора с образованием 1 моля фосфида кальция, а 0,4 г-атома фосфора реагируют с 0,6 г-атома кальция с образованием 0,2 моля, или

36,4 г ($0,2 \cdot 182 = 36,4$), или 91% $\left(\frac{36,4 \cdot 100}{40} = 91\right)$, фосфида

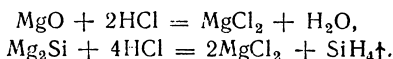
кальция. Таким образом, до сплавления в смеси было 69% кальция и 31% фосфора, а после сплавления — 91% фосфида кальция и 9% ($100 - 91 = 9$) кальция.

В т о р о й в а р и а н т. Из уравнений реакций (2) и (3) видно, что вся соляная кислота превращается в хлорид кальция. В 690 мл 2М раствора содержалось 50,37 г ($0,69 \cdot 2 \cdot 36,5 = 50,37$) хлороводорода. Из уравнений реакций (2) и (3) видно, что



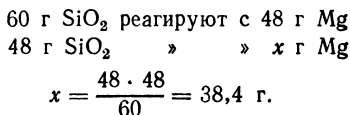
$$x = \frac{111 \cdot 50,37}{73} = 76,59 \text{ г.}$$

С соляной кислотой реагируют также оксид магния и силицид магния по следующим уравнениям:

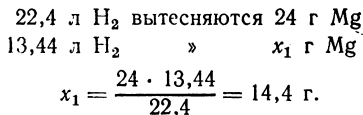


Первый вариант. По условию задачи смесь состояла из 48 г, или 0,8 моля $\left(\frac{48}{60} = 0,8\right)$, диоксида кремния и 57,6 г, или 2,4 г-атома $\left(\frac{57,6}{24} = 2,4\right)$, магния. При обработке сплава раствором соляной кислоты выделилось 13,44 л, или 0,6 моля $\left(\frac{13,44}{22,4} = 0,6\right)$, водорода. Из уравнения реакции (3) видно, что 0,6 моля водорода может выделиться, если прореагируют 0,6 г-атома магния. Из уравнения (1) видно, что 1 моль диоксида кремния реагирует с 2 г-атомами магния с образованием 1 г-атома кремния и 2 молей оксида магния, а 0,8 моля диоксида кремния реагируют с 1,6 г-атома магния с образованием 0,8 г-атома кремния. Значит, из 2,4 г-атома взятого магния 1,6 г-атома прореагировало с диоксидом кремния, 0,6 г-атома — с соляной кислотой, а остальные 0,2 г-атома $(2,4 - 1,6 - 0,6 = 0,2)$ — с кремнием. Из уравнения реакции (2) видно, что 0,2 г-атома магния реагируют с 0,1 г-атома кремния. Таким образом, из 0,8 г-атома образовавшегося кремния 0,1 г-атома реагирует с магнием, а остальные 0,7 г-атома $(0,8 - 0,1 = 0,7)$, или 19,6 г $(0,7 \cdot 28 = 19,6)$, останутся.

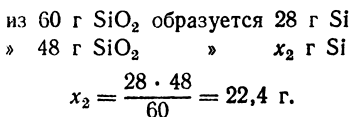
Второй вариант. Из уравнения реакции (1) видно, что



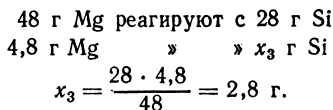
Из уравнения реакции (3) видно, что



Значит, из 57,6 г взятого магния 38,4 г прореагировали с диоксидом магния, 14,4 г — с соляной кислотой, а остальные 4,8 г $(57,6 - 38,4 - 14,4 = 4,8)$ — с образовавшимся кремнием. Из уравнения реакции (1) видно, что



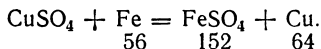
Из уравнения реакции (2) видно, что



Таким образом, из 22,4 г образовавшегося в ходе реакции кремния 2,8 г прореагируют с магнием, а 19,6 г ($22,4 - 2,8 = 19,6$) остаются.

З а д а ч а. В 500 мл раствора сульфата меди опустили железную пластину массой 50 г. Через некоторое время масса пластины увеличилась на 4%. Определить массу выделившейся меди и молярную концентрацию образовавшегося раствора сульфата железа.

Р е ш е н и е. Реакция вытеснения меди из раствора металлическим железом происходит по такому уравнению:



Масса пластинки увеличилась на 4%, или 2 г ($\frac{4 \cdot 50}{100} = 2$).

Первый вариант. Если 1 г-атом меди выделится на пластине, то 1 г-атом железа перейдет в раствор и масса пластинки увеличится на 8 г ($64 - 56 = 8$). По условию задачи масса пластинки увеличилась на 2 г, значит, выделилось 0,25 г-атома ($\frac{2}{8} =$

$= 0,25$), или 16 г ($0,25 \cdot 64 = 16$), меди, а в раствор перешло 0,25 г-атома железа, образовавшего 0,25 моля сульфата железа. Так как раствора было только 0,5 л, то в литре такого раствора должно содержаться в 2 раза больше сульфата железа и раствор будет 0,5М относительно сульфата железа.

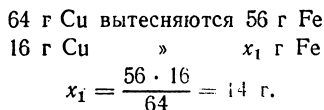
Второй вариант. При выделении 64 г меди на пластинке масса последней должна увеличиться на 8 г. Из уравнения реакции видно, что

увеличение массы пластинки на 8 г обуславливается выделением 64 г Cu

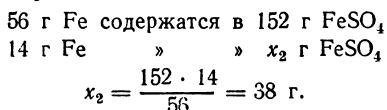
$$\begin{array}{rcl} \text{»} & \text{»} & \text{»} \\ \text{»} & \text{»} & \text{»} \\ \text{»} & \text{»} & \text{»} \\ \text{»} & \text{»} & \text{»} \end{array} \begin{array}{rcl} & 2 \text{ г} & \\ & \text{»} & \\ & \text{»} & \\ & \text{»} & \end{array} \begin{array}{rcl} & & x \text{ г Cu} \\ & & \\ & & \\ & & \end{array}$$

$$x = \frac{64 \cdot 2}{8} = 16 \text{ г.}$$

Из этого же уравнения видно, что



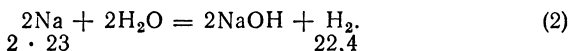
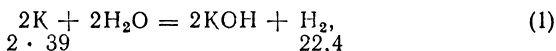
Из формулы сульфата железа видно, что



Значит, в 500 мл раствора образовалось 38 г, или 0,25 моля $\left(\frac{38}{152} = 0,25\right)$, сульфата железа, т. е. раствор будет 0,5М.

З а д а ч а. При растворении 7,7 г сплава натрия с калием в воде выделилось 3,36 л водорода (условия нормальные). Определить процентный состав сплава.

Р е ш е н и е. Калий и натрий реагируют с водой по уравнениям таких реакций:



П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи выделилось 3,36 л, или 0,15 моля $\left(\frac{3,36}{22,4} = 0,15\right)$, водорода, который может выделиться, если прореагируют 0,3 г-атома калия или натрия. Если количество грамм-атомов калия в сплаве обозначить через x , то количество грамм-атомов натрия будет равно $(0,3 - x)$. Отсюда

$$39x + 23(0,3 - x) = 7,7$$

$$39x + 6,9 - 23x = 7,7$$

$$16x = 0,8$$

$$x = 0,05.$$

Значит, в сплаве было 0,05 г-атома, или 1,95 г $(0,05 \cdot 39 = 1,95)$, или 25,33% $\left(\frac{1,95 \cdot 100}{7,7} = 25,33\right)$, калия и 0,25 г-атома $(0,3 - 0,05 = 0,25)$, или 5,75 г $(0,25 \cdot 23 = 5,75)$, или 74,67% $\left(\frac{5,75 \cdot 100}{7,7} = 74,67\right)$, натрия.

В т о р о й в а р и а н т. Если в сплаве было x г калия, то натрия было $(7,7 - x)$ г. При растворении x г, или $\frac{x}{39}$ г-атомов, калия выделится $\frac{x}{2 \cdot 39}$ молей, или $\frac{22,4x}{78}$ л, водорода, а при растворении $(7,7 - x)$ г, или $\frac{7,7 - x}{23}$ г-атомов, натрия выделится $\frac{7,7 - x}{2 \cdot 23}$ молей, или $\frac{22,4(7,7 - x)}{46}$ л, водорода. Отсюда

$$\frac{22,4x}{78} + \frac{22,4(7,7 - x)}{46} = 3,36$$

$$\frac{x}{78} + \frac{7,7 - x}{46} = 0,15$$

$$46x + 78(7,7 - x) = 0,15 \cdot 46 \cdot 78$$

$$46x + 600,6 - 78x = 538,2$$

$$32x = 62,4$$

$$x = 1,95 \text{ г.}$$

Таким образом, сплав состоял из 1,95 г, или 25,33%, калия и 5,75 г ($7,7 - 1,95 = 5,75$), или 74,67%, натрия.

Третий вариант. Если массу калия в сплаве обозначить через x г, а объем водорода, который вытесняется этим количеством калия, через y л, то масса натрия будет равна $(7,7 - x)$ г, а объем вытесненного натрия водородом — $(3,36 - y)$ л. Пользуясь этими обозначениями, на основании уравнений реакций (1) и (2) можно составить две пропорции, из которых вытекает система двух уравнений с двумя неизвестными:

78 г К вытесняют 22,4 л H_2

$$x \text{ г К} \quad \gg \quad y \text{ л Н}_2$$

$$78y = 22,4x,$$

46 г Na вытесняют 22,4 л H_2

$$(7,7 - x) \text{ г Na} \gg (3,36 - y) \text{ л H}_2$$

$$46 (3,36 - y) = 22,4 (7,7 - x)$$

$$y = \frac{22,4x}{78},$$

$$46 \left(3,36 - \frac{22,4x}{78} \right) = 22,4 (7,7 - x)$$

$$46\left(0,15 - \frac{x}{78}\right) = 7,7 - x$$

$$46(11,7 - x) = 78(7,7 - x)$$

$$538,2 - 46x = 600,6 - 78x$$

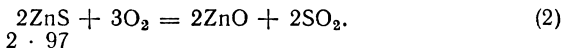
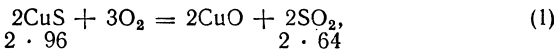
$$32x = 62,4$$

$$x = 1,95 \text{ г.}$$

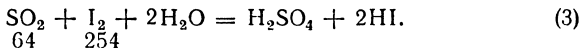
Значит, в сплаве содержалось 1,95 г, или 25,33%, калия и 5,75 г (7,7 — 1,95 = 5,75), или 74,67%, натрия.

Задача. Газ, полученный при обжиге 1 г смеси сульфидов меди и цинка, содержащих 3,2% негорючих примесей, обесцветил 100 мл 0,2 н. раствора иода. Определить процентное содержание сульфидов меди и цинка в смеси.

Р е ш е н и е. Обжиг сульфидов меди и цинка происходит по таким уравнениям:



Образовавшийся диоксид серы реагирует с иодом согласно такому уравнению:



В 1 г сульфидов содержалось 0,032 г негорючих примесей и 0,968 г ($1 - 0,032 = 0,968$) сульфидов меди и цинка.

Первый вариант. В 100 мл 0,2 н., или 0,1М, раствора содержалось 0,01 моля ($0,1 \cdot 0,1 = 0,01$) иода. Из уравнения реакции (3) видно, что 0,01 моля иода реагирует с 0,01 моля диоксида серы. Из уравнений (1) и (2) видно, что 0,01 моля диоксида серы образуется при сжигании 0,01 моля сульфида меди или цинка. Значит, в 0,968 г смеси было 0,01 моля сульфидов меди и цинка. Если количество грамм-молекул сульфида меди обозначить через x , то количество грамм-молекул сульфида цинка будет равно $(0,01 - x)$. Составим и решим уравнение:

$$96x + 97(0,01 - x) = 0,968$$

$$96x + 0,97 - 97x = 0,968$$

$$x = 0,002.$$

Значит, в смеси было 0,002 моля, или 0,192 г ($96 \cdot 0,002 = 0,192$), или 19,2% $\left(\frac{0,192 \cdot 100}{1} = 19,2\right)$, сульфида меди и 0,008 моля ($0,01 - 0,002 = 0,008$), или 0,776 г ($0,008 \cdot 97 = 0,776$), или 77,6% $\left(\frac{0,776 \cdot 100}{1} = 77,6\right)$, сульфида цинка.

Второй вариант. В 100 мл 0,2н. раствора содержалось 0,02 г-эquiv ($0,1 \cdot 0,2 = 0,02$), или 0,01 моля, иода, который окисляет 0,01 моля, или 0,64 г ($0,01 \cdot 64 = 0,64$), диоксида серы. Если массу сульфида меди в смеси обозначить через x г, то масса сульфида цинка будет равна $(0,968 - x)$ г. Из x г, или $\frac{x}{96}$ молей, сульфи-

да меди согласно уравнению реакции (1) можно получить $\frac{x}{96}$ молей,

или $\frac{64x}{96}$ г, диоксида серы, а из $(0,968 - x)$ г, или $\frac{0,968 - x}{97}$ молей,

сульфида цинка согласно уравнению реакции (2) можно получить $\frac{0,968 - x}{97}$ молей, или $\frac{64(0,968 - x)}{97}$ г, диоксида серы. Отсюда

$$\frac{64x}{96} + \frac{64(0,968 - x)}{97} = 0,64$$

$$\frac{x}{96} + \frac{0,968 - x}{97} = 0,01$$

$$97x + 96(0,968 - x) = 0,01 \cdot 96 \cdot 97$$

$$97x + 92,928 - 96x = 93,12$$

$$x = 0,192 \text{ г.}$$

Значит, в смеси было 0,192 г, или 19,2%, сульфида меди и 0,776 г ($0,968 - 0,192 = 0,776$), или 77,6%, сульфида цинка.

Третий вариант. Если количество сульфида меди в смеси обозначить через x г, а количество образовавшегося из него диоксида серы через y г, то масса сульфида цинка будет равна

(0,968 — x) г, а масса образовавшегося из него диоксида серы равна (0,64 — y) г. Пользуясь этими обозначениями, на основании уравнений реакций (1) и (2) составляем две пропорции, из которых вытекает система двух уравнений с двумя неизвестными:

из 96 г CuS образуется 64 г SO₂

» x г CuS » y г SO₂

$$96y = 64x,$$

из 97 г ZnS образуется 64 г SO₂

» (0,968 — x) г ZnS » (0,64 — y) г SO₂

$$97(0,64 - y) = 64(0,968 - x)$$

$$y = \frac{64x}{96}.$$

$$97\left(0,64 - \frac{64x}{96}\right) = 64(0,968 - x)$$

$$97\left(0,01 - \frac{x}{96}\right) = 0,968 - x$$

$$97(0,96 - x) = 96(0,968 - x)$$

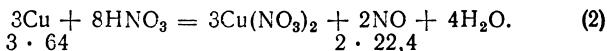
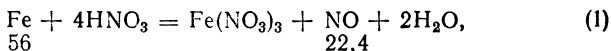
$$93,12 - 97x = 92,928 - 96x$$

$$x = 0,192 \text{ г.}$$

Значит, смесь состояла из 0,192 г, или 19,2%, сульфида меди и 0,776 г (0,968 — 0,192 = 0,776), или 77,6%, сульфида цинка.

З а д а ч а. При растворении в разбавленной азотной кислоте 2,5 г сплава меди, железа и золота образовалось 672 мл монооксида азота (условия нормальные) и 0,02 г нерастворившегося остатка. Определить процентный состав сплава.

Р е ш е н и е. В разбавленной азотной кислоте растворяются медь и железо согласно следующим уравнениям реакций:



Золото в этих условиях не растворяется. Значит, в сплаве было 0,02 г (масса нерастворимого остатка), или 0,8% $\left(\frac{0,02 \cdot 100}{2,5} = 0,8\right)$, золота и 2,48 г (2,5 — 0,02 = 2,48) меди и железа.

П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи в результате реакции выделилось 0,672 л, или 0,03 моля $\left(\frac{0,672}{22,4} = 0,03\right)$, моно-

оксида азота. Если количество грамм-молекул монооксида азота, вытесненного железом, обозначить через x , то количество грамм-молекул монооксида азота, вытесненного медью, будет равно (0,03 — x). Из уравнения реакции (1) видно, что x молей монооксида азота вытесняются x г-атомами железа, а (0,03 — x) молей моноок-

сида азота согласно уравнению реакции (2) вытесняются $\frac{3(0,03-x)}{2}$ г-атомами меди. Отсюда

$$56x + \frac{64 \cdot 3(0,03 - x)}{2} = 2,48$$

$$56x + 96(0,03 - x) = 2,48$$

$$56x + 2,88 - 96x = 2,48$$

$$40x = 0,4$$

$$x = 0,01.$$

Значит, в сплаве содержалось 0,01 г-атома, или 0,56 г ($0,01 \cdot 56 = 0,56$), или 22,4% ($\frac{0,56 \cdot 100}{2,5} = 22,4$), железа и 0,03 г-атома ($\frac{3(0,03 - 0,01)}{2} = 0,03$), или 1,92 г ($0,03 \cdot 64 = 1,92$), или 76,8% ($\frac{1,92 \cdot 100}{2,5} = 76,8$), меди и 0,8% золота.

Второй вариант. Если массу железа в сплаве обозначить через x г, то масса меди будет равна $(2,48 - x)$ г. При растворении x г, или $\frac{x}{56}$ г-атомов, железа согласно уравнению реакции (1) образуется $\frac{x}{56}$ молей, или $\frac{22,4 x}{56}$ л, монооксида азота, а при растворении $(2,48 - x)$ г, или $\frac{2,48 - x}{64}$ г-атомов, меди согласно уравнению реакции (2) выделяется $\frac{2(2,48 - x)}{3 \cdot 64}$ молей, или $\frac{22,4(2,48 - x)}{96}$ л, монооксида азота. Отсюда

$$\frac{22,4x}{56} + \frac{22,4(2,48 - x)}{96} = 0,672$$

$$\frac{x}{56} + \frac{2,48 - x}{96} = 0,03$$

$$96x + 56(2,48 - x) = 0,03 \cdot 56 \cdot 96$$

$$96x + 138,88 - 56x = 161,28$$

$$40x = 22,4$$

$$x = 0,56 \text{ г.}$$

Значит, в 2,5 г сплава содержалось 0,56 г, или 22,4%, железа, 1,92 г ($2,48 - 0,56 = 1,92$), или 76,8%, меди и 0,8% золота.

Третий вариант. Если массу железа в сплаве обозначить через x г, а объем вытесненного им монооксида азота через y л, то масса меди в сплаве будет равна $(2,48 - x)$ г, а объем вытесненного ею монооксида азота — $(0,672 - y)$ л. Пользуясь этими обозначениями, на основании уравнений реакций (1) и (2) можно

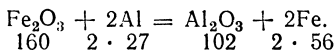
составить две пропорции, из которых вытекает система двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{aligned}
 &56 \text{ г Fe вытесняют } 22,4 \text{ л NO} \\
 &x \text{ г Fe} \quad \quad \quad \gg \quad \quad y \text{ л NO} \\
 &56y = 22,4x, \\
 &192 \text{ г Cu вытесняют } 44,8 \text{ л NO} \\
 &(2,48 - x) \text{ г Cu} \quad \quad \gg \quad (0,672 - y) \text{ л NO} \\
 &192(0,672 - y) = 44,8(2,48 - x) \\
 &y = \frac{22,4x}{56}, \\
 &192 \left(0,672 - \frac{22,4x}{56} \right) = 44,8(2,48 - x) \\
 &96 \left(0,03 - \frac{x}{56} \right) = 2,48 - x \\
 &96(1,68 - x) = 56(2,48 - x) \\
 &161,28 - 96x = 138,88 - 56x \\
 &40x = 22,4 \\
 &x = 0,56 \text{ г.}
 \end{aligned}$$

Значит, в сплаве было 0,56 г, или 22,4%, железа, 1,92 г (2,48 — 0,56 = 1,92), или 77,8%, меди и 0,8% золота.

Задача. Определить процентный состав смеси, образующейся при взаимодействии 27 г порошкообразного алюминия с 64 г оксида железа (III).

Решение. Реакция между оксидом железа (III) и алюминием проходит по уравнению

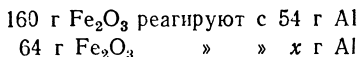


Первый вариант. По условию задачи смешали 27 г, или 1 г-атом, алюминия и 64 г, или 0,4 г-атома $\left(\frac{64}{160} = 0,4 \right)$, оксида

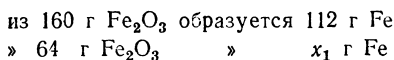
железа (III). Согласно уравнению реакции 1 моль оксида железа (III) реагирует с 2 г-атомами алюминия с образованием 1 моля оксида алюминия и 2 г-атомов железа, а 0,4 моля оксида железа (III) реагируют с 0,8 г-атома алюминия с образованием 0,4 моля, или 40,8 г ($0,4 \cdot 102 = 40,8$), оксида алюминия и 0,8 г-атома, или 44,8 г ($0,8 \cdot 56 = 44,8$), железа. Таким образом, в 91 г ($27 + 64 = 91$) смеси содержалось 40,8 или 44,84% $\left(\frac{40,8 \cdot 100}{91} = 44,84 \right)$,

оксида алюминия, 44,8 г, или 49,23% $\left(\frac{44,8 \cdot 100}{91} = 49,23 \right)$, железа и 0,2 г-атома ($1 - 0,8 = 0,2$), или 5,4 г ($0,2 \cdot 27 = 5,4$), или 5,93% $\left(\frac{5,4 \cdot 100}{91} = 5,93 \right)$, алюминия.

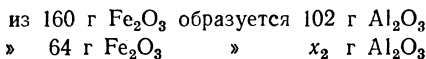
Второй вариант. Из уравнения реакции видно, что



$$x = \frac{54 \cdot 64}{160} = 21,6 \text{ г},$$



$$x_1 = \frac{112 \cdot 64}{160} = 44,8 \text{ г},$$

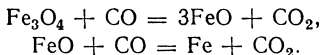


$$x_2 = \frac{102 \cdot 64}{160} = 40,8 \text{ г}.$$

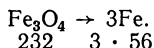
Значит, 91 г ($27 + 64 = 91$) смеси состоял из 40,8 г, или 44,84%, оксида алюминия, 44,8 г, или 49,23%, железа и 5,4 г ($27 - 21,6 = 5,4$), или 5,93%, алюминия.

Задача. Определить количество чугуна, образовавшегося при переработке 928 т чистого магнитного железняка, если известно, что полученный чугун содержит 4% углерода (содержание в руде других примесей во внимание не принимается).

Решение. Процесс восстановления железной руды в доменной печи происходит в несколько стадий:

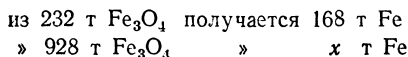


Но для решения этой задачи можно пользоваться простой схемой:



Первый вариант. По условию задачи переработали 928 т, или $\frac{928}{232} = 4$ т-моль, магнитного железняка, из которого согласно схеме можно получить 12 т-моль, или 672 т ($12 \cdot 56 = 672$), железа. Так как в чугуне железа только 96% ($100 - 4 = 96$), то чугуна получится 700 т ($\frac{672 \cdot 100}{96} = 700$).

Второй вариант. Согласно схеме



$$x = \frac{168 \cdot 928}{232} = 672 \text{ т},$$

672 т железа составляют 96%

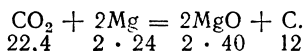
x_1 т чугуна $\quad \quad \quad \text{»} \quad \quad 100\%$

$$x_1 = \frac{672 \cdot 100}{96} = 700 \text{ т}.$$

Значит, из 928 т магнитного железняка можно получить 700 т чугуна, содержащего 4% углерода.

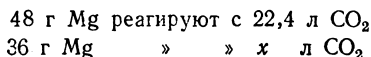
З а д а ч а. В сосуде емкостью 56 л, заполненном углекислым газом (условия нормальные), сожгли 36 г магния. Твердый остаток отделили, а газ привели к нормальным условиям, прибавив в сосуд необходимое количество воздуха. Определить состав твердого остатка и образовавшейся газовой смеси.

Р е ш е н и е. Магний реагирует с углекислым газом по следующему уравнению:

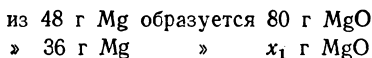


П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи было 56 л, или 2,5 моля $\left(\frac{56}{22,4} = 2,5\right)$, углекислого газа и 36 г, или 1,5 г-атома $\left(\frac{36}{24} = 1,5\right)$, магния. Из уравнения реакции видно, что 1 моль CO_2 реагирует с 2 г-атомами магния с образованием 1 г-атома углерода и 2 молей оксида магния, а 1,5 г-атома магния реагируют с 0,75 моля углекислого газа с образованием 1,5 моля, или 60 г $(1,5 \cdot 40 = 60)$, оксида магния и 0,75 г-атома, или 9 г $(0,75 \cdot 12 = 9)$, углерода. Образовалось 69 г $(60 + 9 = 69)$ твердого остатка, в котором было 6,96% $\left(\frac{60 \cdot 100}{69} = 86,96\right)$ оксида магния и 13,04% $\left(\frac{9 \cdot 100}{69} = 13,04\right)$ углерода. Объем углекислого газа уменьшился на 0,75 моля, или 16,8 л $(0,75 \cdot 22,4 = 16,8)$. Этот объем заполнили воздухом, содержащим 3,36 л $(16,8 \cdot 0,2 = 3,36)$ кислорода и 13,44 л $(16,8 \cdot 0,8 = 13,44)$ азота. Таким образом, в 56 л образовавшейся газовой смеси было 39,2 л $(56 - 16,8 = 39,2)$, или 70% $\left(\frac{39,2 \cdot 100}{56} = 70\right)$, углекислого газа, 13,44 л, или 24% $\left(\frac{13,44 \cdot 100}{56} = 24\right)$, азота и 3,36 л, или 6% $\left(\frac{3,36 \cdot 100}{56} = 6\right)$, кислорода.

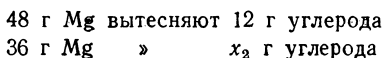
В т о р о й в а р и а н т. Из уравнения реакции видно, что



$$x = \frac{22,4 \cdot 36}{48} = 16,8 \text{ л,}$$



$$x_1 = \frac{80 \cdot 36}{48} = 60 \text{ г,}$$

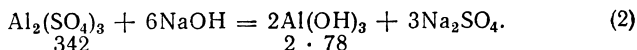
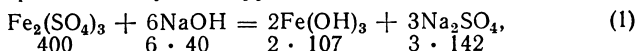


$$x_2 = \frac{12 \cdot 36}{48} = 9 \text{ г.}$$

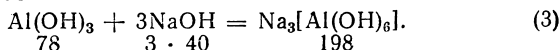
Значит, в 69 г ($60 + 9 = 69$) твердого остатка содержится 60 г, или 86,96%, оксида магния и 9 г, или 13,04%, углерода. В сосуд, в котором осталось 39,2 л ($56 - 16,8 = 39,2$) углекислого газа, прибавили 16,8 л воздуха, содержащего 3,36 л ($16,8 \cdot 0,2 = 3,36$) кислорода и 13,44 л ($16,8 \cdot 0,8 = 13,44$) азота. Значит, в образовавшейся газовой смеси было 39,2 л, или 70%, углекислого газа, 13,44 л, или 24%, азота и 3,36 л, или 6%, кислорода.

З а д а ч а. К раствору, содержащему 8 г сульфата железа (III) и 13,68 г сульфата алюминия, прибавили раствор, содержащий 16,8 г едкого натра. Осадок отфильтровали и прокалили, а фильтрат разбавили до 500 мл. Определить массу и состав прокаленного осадка и молярную концентрацию солей в образовавшемся растворе.

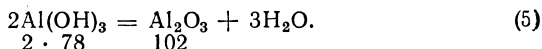
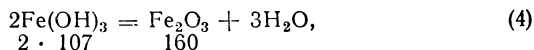
Р е ш е н и е. Сульфаты железа (III) и алюминия реагируют с едким натром по следующим уравнениям:



При наличии избытка едкого натра гидроксид алюминия реагирует с ним по такому уравнению:



При прокаливании выпавших гидроксидов они разлагаются согласно следующим уравнениям:

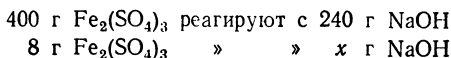


П е р в ы й в а р и а н т. По условию задачи дано 8 г, или 0,02 моля ($\frac{8}{400} = 0,02$), сульфата железа (III), 13,68 г, или 0,04 моля ($\frac{13,68}{342} = 0,04$), сульфата алюминия и 16,8 г, или 0,42 моля ($\frac{16,8}{40} = 0,42$), едкого натра. Из уравнения реакции (1) видно,

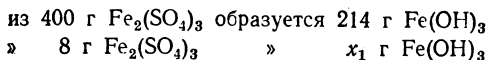
что 1 моль сульфата железа (III) реагирует с 6 молями едкого натра с образованием 2 молей гидроксида железа (III) и 3 молей сульфата натрия, а 0,02 моля сульфата железа (III) прореагировали с 0,12 моля едкого натра с образованием 0,04 моля гидроксида железа (III) и 0,06 моля сульфата натрия. Из уравнения реакции (2) видно, что аналогично сульфату железа (III) 0,04 моля сульфата алюминия прореагировали с 0,24 моля едкого натра с образованием 0,08 моля гидроксида алюминия и 0,12 моля сульфата натрия. Из 0,42 моля едкого натра 0,36 моля ($0,12 + 0,24 = 0,36$) прореагировали с сульфатами железа (III) и алюминия, а 0,06 моля ($0,42 - 0,36 = 0,06$) прореагировали с гидроксидом алюминия. Из урав-

нения реакции (3) видно, что 0,06 моля едкого натра прореагировали с 0,02 моля гидроксида алюминия с образованием 0,02 моля алюмината натрия. Значит, в осадке останется 0,04 моля гидроксида железа (III) и 0,06 моля ($0,08 - 0,02 = 0,06$) гидроксида алюминия. Из уравнения реакции (4) видно, что из 0,04 моля гидроксида железа (III) образовалось 0,02 моля, или 3,2 г ($0,02 \cdot 160 = 3,2$), оксида железа (III), а из уравнения реакции (5) видно, что из 0,06 моля гидроксида алюминия образовалось 0,03 моля, или 3,06 г ($0,03 \cdot 102 = 3,06$), оксида алюминия. Масса остатка равна 6,26 г ($3,20 + 3,06 = 6,26$). В 500 мл полученного раствора содержалось 0,02 моля алюмината натрия и 0,18 моля ($0,06 + 0,12 = 0,18$) сульфата натрия, т. е. полученный раствор 0,04М относительно алюмината натрия и 0,36М относительно сульфата натрия.

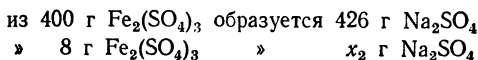
Второй вариант. Из уравнения (1) видно, что



$$x = \frac{240 \cdot 8}{400} = 4,8 \text{ г,}$$

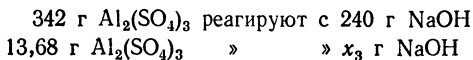


$$x_1 = \frac{214 \cdot 8}{400} = 4,28 \text{ г,}$$

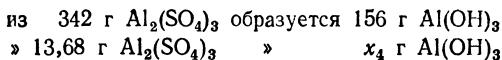


$$x_2 = \frac{426 \cdot 8}{400} = 8,52 \text{ г.}$$

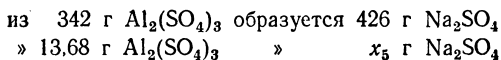
Из уравнения реакции (2) видно, что



$$x_3 = \frac{240 \cdot 13,68}{342} = 9,6 \text{ г,}$$



$$x_4 = \frac{156 \cdot 13,68}{342} = 6,24 \text{ г,}$$



$$x_5 = \frac{426 \cdot 13,68}{342} = 17,04 \text{ г.}$$

Значит, из 16,8 г едкого натра 14,4 г ($4,8 + 9,6 = 14,4$) прореагировали с сульфатами железа (III) и алюминия, а 2,4 г ($16,8 - 14,4 = 2,4$) — с гидроксидом алюминия.

Из уравнения реакции (3) видно, что

120 г NaOH реагируют с 78 г $\text{Al}(\text{OH})_3$

$$2,4 \text{ г NaOH} \quad \gg \quad \gg x_6 \text{ г Al(OH)}_3$$

$$x_8 = \frac{78 \cdot 2,4}{120} = 1,56 \text{ г},$$

из 120 г NaOH образуется 198 г $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$

$$\gg 2,4 \text{ г NaOH} \quad \gg \quad x_7 \text{ г Na}_3\text{Al(OH)}_6$$

$$x_7 = \frac{198 \cdot 2,4}{120} = 3,96 \text{ г.}$$

Из 6,24 г образовавшегося гидроксида алюминия 1,56 г прореагировали с едким натром, а 4,68 г ($6,24 - 1,56 = 4,68$) остались в осадке. Из уравнения реакции (4) видно, что

из 214 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется 160 г Fe_2O_3

$$\gg 4,28 \text{ г Fe(OH)}_3 \quad \gg \quad x_8 \text{ г Fe}_2\text{O}_3$$

$$x_8 = \frac{160 \cdot 4,28}{214} = 3,2 \text{ г.}$$

Из уравнения реакции (5) видно, что

из 156 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется 102 г Al_2O_3

$$\gg 4,68 \text{ г } \text{Al}(\text{OH})_3 \quad \gg \quad x_9 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$x_9 = \frac{102 \cdot 4,68}{156} = 3,06 \text{ г.}$$

Таким образом, в остатке было 3,2 г оксида железа (III) и 3,06 г оксида алюминия и масса его равна 6,26 г ($3,2 + 3,06 = 6,26$). В 500 мл полученного раствора содержалось 3,96 г, или 0,02 моля ($\frac{3,96}{198} = 0,02$), алюмината натрия и 25,56 г ($8,52 + 17,04 = 25,56$),

или 0,18 моля $\left(\frac{25,56}{142} = 0,18\right)$, сульфата натрия, т. е. полученный

раствор 0,04М относительно алюмината натрия и 0,36М относительно сульфата натрия.

Задачи для самостоятельного решения

1. В закрытом сосуде взорвали 60 мл смеси кислорода с водородом. Объем паро-газовой смеси, в которой вспыхивает тлеющая лучина, оказался равным 48 мл. Определить процентный состав исходной смеси.

О т в е т: 40% водорода и 60% кислорода.

2. При электролизе раствора сульфата натрия получили 280 л кислорода (условия нормальные). Определить количество разложившейся воды.

О т в е т: 450 г.

3. При нагревании 126,4 г перманганата калия получили 6,72 л

кислорода (условия нормальные). Определить степень разложения перманганата.

О т в е т: 75%.

4. В аппарат для конверсии (превращения) газа пропустили смесь равных объемов углекислого газа и метана. В результате реакции 20% метана разложилось с образованием сажи и водорода, а остальное количество превратилось в монооксид углерода и водород. Определить процентный состав полученной газовой смеси.

О т в е т: 42,1% CO , 52,6% H_2 и 5,3% CO_2 .

5. Определить необходимое для получения 280 м³ водорода количество гидрида кальция, содержащего 12,5% примесей.

О т в е т: 300 кг.

6. При электролизе раствора хлорида натрия получили 250 кг 40%-ного раствора едкого натра. Определить объем образовавшегося при этом водорода (условия нормальные).

О т в е т: 28 м³.

7. При пропускании через озонатор объем воздуха уменьшился на 2%. Определить процентный состав полученной газовой смеси.

О т в е т: 81,63% азота, 14,29% кислорода и 4,08% озона.

8. При сжигании 50 л смеси метана и этана в 190 л кислорода получилось 120 л смеси углекислого газа и кислорода, плотность по водороду которой равна 20,5. Определить процентный состав смеси метана и этана.

О т в е т: 20% метана и 80% этана.

9. Газ, полученный при сжигании 5,6 л (условия нормальные) смеси этана и пропана, плотность по водороду которой равна 19,9, пропустили через раствор, содержащий 32 г едкого натра. Определить процентный состав смеси этана и пропана и состав образовавшихся солей.

О т в е т: 30% этана и 70% пропана; 13,25 г Na_2CO_3 и 46,2 г NaHCO_3 .

10. В 200 мл 2М раствора соляной кислоты растворили 1,74 г диоксида марганца. Определить молярную концентрацию соляной кислоты и хлорида марганца в полученном растворе, если образовавшийся хлор полностью удален и объем раствора при этом не изменился.

О т в е т: раствор 1,6М относительно HCl и 0,1М относительно MnCl_2 .

11. К 400 мл раствора сульфата меди прибавили раствор иодида калия, в результате чего образовалось 20,32 г иода. Определить молярную концентрацию раствора сульфата меди.

О т в е т: 0,4М.

12. Для обжига 500 кг железного колчедана, содержащего 4% минеральных примесей, израсходовали 2500 м³ воздуха. Определить процентный состав образовавшейся газовой смеси.

О т в е т: 82,2% азота, 10,4% кислорода и 7,4% диоксида серы.

13. Через 500 мл 1,6М раствора едкого натра пропустили 80 л воздуха, содержащего 16,8% (по объему) диоксида азота; раствор выпарили. Определить состав полученного твердого остатка.

О т в е т: 20,7 г NaNO_2 , 25,5 г NaNO_3 и 8 г NaOH .

14. Определить необходимое для получения 2,48 т фосфора количество фосфорита, содержащего 3,125% примесей.
О т в е т: 12,8 т.
15. При обработке шавелевой кислоты концентрированной серной кислотой выделяются диоксид и монооксид углерода (концентрированная серная кислота играет роль водоотнимающего средства). Полученные газы пропустили через раствор щелочи, в результате чего образовалось 400 г 10,6%-ного раствора соды. Определить объем (условия нормальные) образовавшегося монооксида углерода.
О т в е т: 8,96 л.
16. При обработке 20,7 г смеси фторида и хлорида калия избытком концентрированной серной кислоты образовалось 6,72 л (условия нормальные) газа. Определить состав смеси солей.
О т в е т: 5,8 г KF и 14,9 г KCl.
17. При растворении 1,5 г стали, содержащей серу в виде сульфида, образовавшийся сероводород отогнали и поглотили раствором иода. Определить процентное содержание серы в стали, если с сероводородом прореагировало 15 мл 0,01 н. раствора иода.
О т в е т: 0,16%.
18. В контактный аппарат для окисления пропустили смесь сернистого газа и кислорода (стехиометрическое соотношение). Определить процентный состав образовавшегося газа, если прореагировало 90% газов.
О т в е т: 85,71% SO_3 , 9,52% SO_2 и 4,77% O_2 .
19. Определить процентную концентрацию нитрозилсерной кислоты, полученной при растворении 2,688 л (условия нормальные) эквимольной смеси монооксида и диоксида азота в 295,4 г концентрированной серной кислоты.
О т в е т: 5,08% NOHSO_4 .
20. При растворении 9 г сплава алюминия с магнием в кислоте выделилось 10,08 л водорода (условия нормальные). Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 60% алюминия и 40% магния.
21. При пропускании 20 л (условия нормальные) сероводорода через 4 кг раствора сернистой кислоты образовалось 38,4 г серы. Определить процентную концентрацию сернистой кислоты в растворе.
О т в е т: 0,82%.
22. Через 2 л 0,6M раствора едкого натра пропустили 17,92 л (условия нормальные) углекислого газа. Определить молярную концентрацию растворов образовавшихся солей (изменение объема раствора не учитывать).
О т в е т: 0,2M NaHCO_3 , 0,2M Na_2CO_3 .
23. На нейтрализацию 100 мл 0,5н. раствора соляной кислоты израсходовали 2,96 г смеси карбоната и гидрокарбоната натрия. Определить состав смеси.
О т в е т: 2,12 г Na_2CO_3 и 0,84 г NaHCO_3 .
24. При разложении 7,1 г смеси карбонатов кальция и магния выделилось 3,3 г углекислого газа. Определить содержание карбонатов кальция и магния в смеси.
О т в е т: 5 г CaCO_3 и 2,1 г MgCO_3 .
25. Определить процентное содержание оксида меди и черновой меди, если при нагревании 25 г ее в атмосфере смеси, состоя-

- щей из 40% водорода и 60% монооксида углерода, объем смеси уменьшился на 44,8 мл (условия нормальные) (принимается, что водород и монооксид углерода реагируют одновременно).
О т в е т: 1,6%.
26. При растворении 8 г сплава цинка с алюминием в растворе щелочи выделилось 7,616 л водорода (условия нормальные). Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 32,5% цинка, 67,5% алюминия.
27. Сернистый газ, полученный при обработке меди концентрированной серной кислотой при нагревании, пропустили через раствор щелочи и получили 500 мл 0,3М раствора сульфата натрия. Определить количество растворившейся меди.
О т в е т: 9,6 г.
28. При обработке 13,62 г смеси хлоридов калия и натрия серной кислотой получили 16,12 г смеси безводных сульфатов калия и натрия. Определить состав смесей хлоридов и сульфатов.
О т в е т: 4,68 г NaCl и 8,94 г KCl; 5,68 г Na_2SO_4 и 10,44 г K_2SO_4 .
29. Определить степень димеризации диоксида азота, если 14 л этой смеси при нормальных условиях имеют массу 46 г.
О т в е т: 75%.
30. При обработке 9,04 г смеси хлорида и нитрата калия серной кислотой получили 8,7 г сульфата калия. Определить состав взятой смеси.
О т в е т: 6,06 г KNO_3 и 2,98 г KCl.
31. При прокаливании 10 г смеси хлорида и нитрата калия получили 9,36 г остатка. Определить состав взятой и полученной смесей.
О т в е т: 5,96 г KCl и 4,04 г KNO_3 ; 5,96 г KCl и 3,4 г KNO_2 .
32. Для получения азотной кислоты 404 г нитрата калия обработали 360 г 98%-ного раствора серной кислоты. Определить массу и состав остатка, полученного после выпаривания раствора.
О т в е т: 435,2 г KHSO_4 и 69,6 г K_2SO_4 .
33. Диоксид азота, полученный при термическом разложении 3,76 г нитрата меди, пропустили через 200 мл 0,25М раствора едкого натра. Определить молярную концентрацию полученного раствора (изменение объема раствора при поглощении газов не учитывать).
О т в е т: раствор 0,1М по NaNO_3 , 0,1М по NaNO_2 и 0,05М по NaOH.
34. При обработке водой 5,28 г сплава калия и натрия выделилось 1,792 л водорода (условия нормальные). Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 73,86% калия и 26,14% натрия.
35. При сжигании 4 г сплава сульфидов алюминия и железа получили 3,648 г жидкого диоксида серы. Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 55% FeS и 45% Al_2S_3 .
36. Смешали 200 мл 3н. раствора нитрита калия и 200 мл 2М раствора хлорида аммония и нагрели. Определить объем выделившегося азота (условия нормальные) и молярную концентрацию солей в полученном растворе.

- О т в е т: 8,96 л азота; раствор 0,5М относительно KNO_3 и 1М относительно KCl .
37. При растворении 8 г сплава цинка с алюминием в азотной кислоте получили 50,16 г смеси нитратов цинка и алюминия. Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 67,5% алюминия и 32,5% цинка.
38. При растворении 1,86 г сплава магния с алюминием в разбавленной азотной кислоте выделилось 560 мл геммоксида азота (условия нормальные). Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 87,1% алюминия и 12,9% магния.
39. При обработке водой 7,2 г смеси гидридов калия и натрия получили 500 мл раствора гидроксидов калия и натрия. Определить состав смеси гидридов, если для нейтрализации 100 мл полученного раствора требуется 20 мл 2Н. раствора кислоты.
О т в е т: 6 г KH и 1,2 г NaH .
40. Масса 1 л (условия нормальные) смеси монооксида с диоксидом азота составляет 1,786 г. Определить молярную концентрацию солей в растворе, полученном при растворении 8,96 л этой смеси в 200 мл 2М раствора едкого натра.
О т в е т: раствор 0,25М по NaNO_3 , 1,75М по NaNO_2 .
41. При растворении 60 г смеси меди с оксидом меди в 3 л 1М раствора азотной кислоты выделилось 13,44 л (условия нормальные) монооксида азота. Определить процентное содержание монооксида меди в смеси и молярную концентрацию нитрата меди и азотной кислоты в полученном растворе.
О т в е т: 4% CuO ; раствор 0,31М относительно $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 0,18М относительно HNO_3 .
42. При растворении 6 г сплава меди, железа и алюминия в соляной кислоте образовалось 3,024 л (условия нормальные) водорода и 1,86 г нерастворившегося остатка. Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 42% железа, 27% алюминия и 31% меди.
43. Через 49 кг безводной фосфорной кислоты пропустили 13,44 м³ (условия нормальные) аммиака. Определить состав полученного аммофоса.
О т в е т: 46 кг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и 13,2 кг $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.
44. При растворении 3 г сплава магния и алюминия в серной кислоте получили 17,4 г сульфатов магния и алюминия. Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 40% магния и 60% алюминия.
45. К раствору, содержащему 16 г едкого натра, прибавили 21,3 г фосфорного ангидрида, после чего объем раствора оказался равным 400 мл. Определить молярную концентрацию образовавшихся солей.
О т в е т: раствор 0,5М по NaH_2PO_4 и 0,25М по Na_2HPO_4 .
46. При растворении 6 г сплава меди с серебром в азотной кислоте получили 14,68 г смеси нитратов меди и серебра. Определить процентный состав сплава.
О т в е т: 64% меди и 36% серебра.
47. Через 400 мл 4М раствора едкого натра пропустили 56 л (условия нормальные) смеси монооксида и диоксида углерода, плотность по водороду которой равна 17,2. Определить молярную

концентрацию образовавшихся солей в полученном растворе (изменение объема раствора не учитывать).

О т в е т: раствор 1,5М по Na_2CO_3 и 1М по NaHCO_3 .

48. При обработке 11,88 г смеси поташа и соды серной кислотой получили 15,48 г смеси безводных сульфатов калия и натрия. Определить состав взятой и полученной смесей.

О т в е т: 6,36 г Na_2CO_3 и 5,52 г K_2CO_3 ; 8,52 г Na_2SO_4 и 6,96 г K_2SO_4 .

49. Определить количество цинкового огарка, содержащего 46,8% цинка, и объем 2н. раствора серной кислоты, необходимые для получения 400 м³ электролита, содержащего 117 г/л цинка.

О т в е т: 100 т огарка и 720 м³ кислоты.

50. При электролизе раствора хлорида натрия израсходовано такое количество электричества, которое может выделить 60 кг меди. Определить количество едкого натра, образовавшегося в катодном пространстве.

О т в е т: 75 кг.

51. В раствор медного купороса опустили кадмиевую пластинку. Определить количество выделившейся меди, если масса пластинки уменьшилась на 7,2 г.

О т в е т: 9,6 г.

52. При электролизе 5 м³ 5,3М раствора хлорида натрия выделилось 280 м³ (условия нормальные) хлора. Определить молярную концентрацию едкого натра и хлорида натрия в полученном растворе.

О т в е т: раствор 5М относительно NaOH и 0,3М относительно NaCl .

53. В раствор, в 100 мл которого содержалось 4,08 г сулемы, погрузили медную пластинку. Определить молярную концентрацию сулемы и хлорида меди в полученном растворе, если масса пластинки увеличилась на 1,37 г.

О т в е т: раствор 0,05М относительно HgCl_2 и 0,1М относительно CuCl_2 .

54. Через 0,5 л раствора, содержащего в виде суспензии 40 г карбоната кальция, пропустили 40 л (условия нормальные) газа, содержащего 8,96% диоксида углерода. Определить молярную концентрацию гидрокарбоната кальция в растворе.

О т в е т: 0,32М.

55. При растворении 6 г сплава магния с алюминием в серной кислоте образовалось 32,88 г безводных сульфатов магния и алюминия. Определить процентный состав сплава.

О т в е т: 64% магния и 36% алюминия.

56. При обжиге 250 т чистого известняка получили 145,5 т твердого остатка. Определить степень разложения известняка и объем (условия нормальные) выделившегося углекислого газа.

О т в е т: 95%, 53200 м³.

57. На нейтрализацию 200 мл раствора, содержащего 1,25 г гидроксидов бария и калия, израсходовано 200 мл 0,08М раствора соляной кислоты. Определить молярную концентрацию гидроксидов бария и калия во взятом растворе.

О т в е т: 0,03М Ba(OH)_2 и 0,02М KOH .

58. К 100 мл 1М раствора сульфата алюминия прибавили 150 мл

7М раствора щелочи. Определить количество выпавшего осадка и молярную концентрацию образовавшихся солей.

О т в е т: 3,9 г $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0,6М $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ и 1,2М Na_2SO_4 .

59. На восстановление 2 т магнитного железняка, содержащего 7,2% негорючих примесей, израсходовано 1600 кг кокса, содержащего 4% золы, и 7840 м³ (условия нормальные) воздуха. Определить состав доменного газа (побочные процессы, кроме восстановления оксидов железа, не учитывать).

О т в е т: 68,63% N_2 , 10,78% CO_2 и 20,59% CO .

60. К 600 мл 2М раствора серной кислоты, содержащего сульфат железа (III), прибавили 6,48 г алюминия. После полного растворения алюминия для окисления образовавшегося сульфата железа (II) израсходовали 400 мл 0,03М раствора перманганата калия. Определить молярную концентрацию солей и серной кислоты в образовавшемся растворе.

О т в е т: 0,03М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,12М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,012М MnSO_4 , 0,006М K_2SO_4 и 0,822М H_2SO_4 .

Глава XVI. ПРИРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

§ 98. Предмет органической химии

Органическая химия изучает органические вещества и законы их превращения.

К органическим веществам принадлежат соединения углерода с другими элементами. Знаменитый русский химик А. М. Бутлеров определил органическую химию как *химию соединений углерода*. Однако некоторые простейшие соединения углерода (углекислый газ, карбиды, соли угольной кислоты — сода, поташ, известняк, мрамор, и др.) очень сходны с типичными неорганическими веществами, поэтому они обычно описываются в курсе неорганической химии. Немецкий химик Карл Шорлеммер определил органическую химию как *химию углеводов и их производных*. Оба определения органической химии являются правильными, но не исчерпывающими. Определение А. М. Бутлерова не подчеркивает качественного отличия органических соединений от неорганических. Определение К. Шорлеммера не охватывает сложных органических соединений, содержащих большое количество атомов других элементов (кремния, титана, азота, серы, кислорода и др.).

Теперь общепринятым считается определение органической химии как *химии соединений углерода*.

С органическими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Все органические вещества, известные в те времена, были растительного или животного происхождения. Люди умели готовить вино, выделять сахар из сахарного тростника, получать уксус из прокисшего вина, эфирные вещества из растений и природных смол, красители из растений и ракушек. Особенно много различных органических веществ растительного и животного происхождения было получено в средние века. Все вещества делили на минеральные, животные и растительные.

В XVIII в. химики узнали элементарный состав органических веществ. Оказалось, что органические вещества состоят из немногих элементов, а именно: из углерода, водорода, кислорода, азота, серы и фосфора (последние четыре элемента встречаются не во всех органических веществах).

Возникновение органической химии как самостоятельной науки можно отнести к 1827 г., когда известный шведский химик Йенс Якоб Берцелиус издал свой учебник по химии, выделив все сведения об органических веществах в самостоятельную главу: «Руководство по органической химии». Эта глава содержала много ошибочных представлений. Во времена Берцелиуса химики не

знали строения органических веществ (их структуры), не умели получать органические вещества искусственно. Они считали, что причиной образования органических веществ является особая «жизненная сила» (*Vis vitalis*), присущая только живым организмам и отличающая их от неорганических соединений. Считалось, что химик способен выделить органические вещества из продуктов жизнедеятельности организма, может их проанализировать, но не может синтезировать. Поэтому Берцелиус определил органическую химию как «химию растительных или животных веществ, образующихся под влиянием жизненной силы». Он ввел понятия *органические вещества* и *органическая химия*.

Серьезный удар по *витализму* как учению о таинственной жизненной силе был нанесен уже в 1828 г. немецким доктором медицины Ф. Вёлером. Нагревая водный раствор цианата аммония, который считали минеральным веществом, он получил мочевины, являющуюся продуктом жизнедеятельности животных организмов.

В дальнейшем химики синтезировали ряд других органических веществ.

В 1842 г. Н. Н. Зинин синтезировал анилин, который ранее был выделен из продуктов термического распада природного красителя индиго. В 1848 г. немецкий химик Г. Кольбе и английский химик Э. Франкланд синтезировали уксусную кислоту. В 1854 г. французский химик М. Бертло искусственным путем получил жиры. Постепенно многочисленные факты синтеза органических веществ окончательно опровергли идеалистическое учение о «жизненной силе».

Ученые пришли к выводу, что при образовании органических веществ действуют те же законы, что и при образовании неорганических веществ. Однако в силу ряда особенностей учение об органических веществах продолжают выделять в особую науку — органическую химию. Эти особенности изложены ниже.

1. Число различных органических веществ необычайно велико: около трех миллионов (неорганических веществ насчитывается около ста тысяч).

2. Органические вещества менее устойчивы, чем неорганические. Они легко изменяются при нагревании, большей частью горючи.

3. Химические реакции между органическими веществами обычно протекают медленнее, чем между неорганическими.

4. Органические соединения можно расположить в ряды сходных по составу и химическим свойствам веществ — *гомологов*.

Гомологическим рядом соединений называется такой ряд, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологиическую разность CH_2 (например, ряд предельных углеводородов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , ..., $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

5. Для органических веществ характерно явление *изомерии*, очень редко встречающееся среди неорганических соединений.

6. Органические соединения являются основным материалом, из которого построены организмы растений и животных, они входят в состав пищи.

Велико теоретическое значение органической химии: она соприкасается с философскими проблемами природы органической материи и сути жизни. Методы органической химии дают возможность исследовать тонкое строение тех соединений, которые

составляют живой организм и регулируют его функции. Широко изучаются строение и синтез сложных природных соединений: алкалоидов, ферментов, белков и нуклеиновых кислот. Очень близко соприкасается органическая химия с биохимией и рядом других биологических наук.

С помощью органического синтеза получают разнообразные органические вещества: искусственное волокно, синтетический каучук, красители для текстильной промышленности, пластические массы, химические средства борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений, синтетические витамины, гормоны, антибиотики, синтетическое горючее для авиамоторов и ракет, взрывчатые вещества, фармацевтические препараты и т. д. Ни одна отрасль хозяйства не обходится без органической химии.

Обычно для получения органических веществ промышленный органический синтез пользуется дешевым сырьем, таким, как различные сельскохозяйственные отходы (солома, тростник, лузга, кукурузные кочерыжки), природные и промышленные газы (коксовый газ), попутные газы нефтяных источников, нефть, горючие сланцы, каменный и бурый угли, торф, древесина.

§ 99. Теория строения органических соединений

А. М. Бутлерова. Изомерия

Теория строения — это учение о возможном размещении и взаимном влиянии атомов в молекулах органических веществ.

Знаменитый русский химик А. М. Бутлеров разработал теорию строения органических соединений в 60-х годах прошлого столетия. До создания Бутлеровым этой теории органическая химия представляла собой сумму не связанных между собой сведений о колоссальном количестве органических веществ. Каждое новое вещество изучали независимо от других. В органической химии было много непонятных фактов. Было неясно, например, почему углерод образует такое большое количество соединений, почему вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, различаются по свойствам, почему количественный состав многих органических соединений не соответствует валентности углерода и т. д.

Ряд известных ученых внесли свой вклад в создание теории строения органических соединений. Немецкий химик А. Кекуле установил четырехвалентность углерода и показал его способность к образованию углеродных цепей. Шотландский химик А. Купер также выполнил ряд интересных работ, которые помогли Бутлерову создать теорию строения органических соединений. Бутлеров не только создал эту теорию, но и своими экспериментальными работами доказал ее правильность.

Значение теории строения органических соединений Бутлерова для органической химии можно сравнить со значением периодической системы элементов Д. И. Менделеева для неорганической химии. Теория строения органических соединений дает возможность не только систематизировать все органические вещества, но и объяснить их свойства.

Первое сообщение о созданной им теории Бутлеров сделал 19 сентября 1861 г. на съезде немецких врачей и натуралистов

в Шпейере. А в 1864—1866 гг. он издал учебник «Введение к полному изучению органической химии», в котором предмет был изложен на основе новой теории строения. Ниже приведены главные положения теории Бутлерова.

1. Атомы элементов, образующие молекулы, соединяются в определенном порядке согласно валентности, причем все валентности должны быть целиком затрачены на соединение друг с другом.

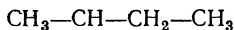
2. Свойства органического вещества зависят не только от его элементарного состава, но и от строения его молекулы, т. е. от порядка соединения атомов в молекуле и от характера связей между атомами.

3. Атомы, связанные в одну молекулу, влияют друг на друга. Наиболее сильное влияние оказывают атомы, связанные непосредственно друг с другом. Взаимное влияние атомов, непосредственно не связанных, значительно меньше.

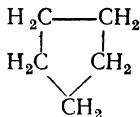
Теория строения позволяет сделать ряд выводов относительно углерода в связи с его положением в периодической системе: 1) углерод является четырехвалентным; 2) углерод обладает индифферентным характером и способен соединяться как с металлами, так и с неметаллами; 3) все валентности в этом элементе равнозначны и размещены симметрично. Позже было показано, что они направлены к вершинам правильного тетраэдра; 4) атомы углерода могут соединяться друг с другом и образовывать цепи, затрачивая на взаимную связь по одной, по две или три единицы валентности. При этом цепи могут быть линейными, разветвленными или замкнутыми. Покажем это на примере пентана:



Линейная цепь (нормальный пентан)



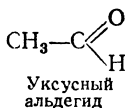
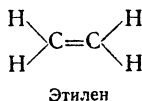
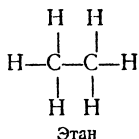
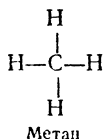
Разветвленная цепь (изопентан)



Замкнутая цепь (циклопентан)

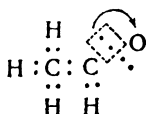
В органической химии в настоящее время применяют *эмпирические, структурные* и *электронные* формулы. Эмпирические формулы отражают только качественный состав молекулы и количество атомов в ней. Например, эмпирическая формула метана — CH_4 , этилена — C_2H_4 , ацетилена — C_2H_2 , уксусного альдегида — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Структурные и электронные формулы отражают порядок соединения атомов в молекуле. Ковалентная связь обозначается черточкой. Каждая черточка означает общую пару электронов, связывающую атомы между собой. Для простоты записи в структурных формулах черточками обозначают только связи между атомами углерода или углерода и кислорода.

Структурные формулы:



Обычно пользуются структурными формулами, но иногда, для того чтобы показать природу химической связи и объяснить механизм реакции, пользуются электронными формулами, в которых ковалентную связь условно обозначают точками. Часто показывают направление смещения этой пары электронов в молекуле.

Электронная формула уксусного альдегида такова:



Идею о пространственной направленности углеродных связей впервые высказали французский химик Ле Бель и голландский химик Вант-Гофф в 1874 г. Современная квантовохимическая теория подтвердила правильность этих представлений. Закономерности пространственного размещения атомов в органических молекулах рассматриваются в разделе органической химии, называемом *стереохимией*.

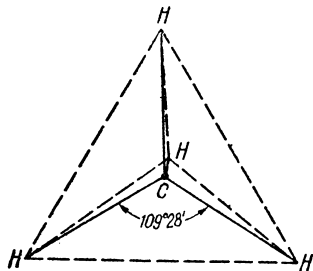


Рис. 40. Тетраэдрическая модель молекулы метана.

В молекуле метана (рис. 40) атом углерода связан с четырьмя равноценными атомами водорода, которые расположены симметрично относительно атома углерода в вершинах тетраэдра. В центре тетраэдра размещен атом углерода. Углы между связями углерод — водород одинаковы и равны $109^{\circ}28'$.

Этан построен из двух тетраэдрических атомов углерода, соединенных связью углерод — углерод. На рис. 41 и 42 изображены шаро-стержневые модели молекул метана и этана соответственно.

На рис. 43 представлены структурные модели молекул метана, этана, этилена, ацетилена и уксусного альдегида с учетом межъядерных расстояний и радиусов атомов. Такие масштабные мо-

дели из шаровых сегментов называются моделями Стюарта—Бриглеба. С помощью структурных моделей легче представить связи между химическими свойствами органических веществ и их строением.

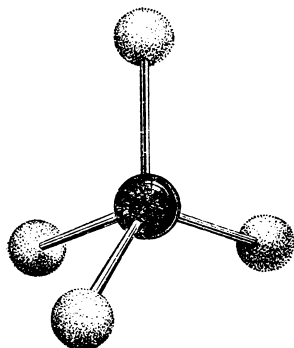


Рис. 41. Шаро-стержневая модель молекулы метана.

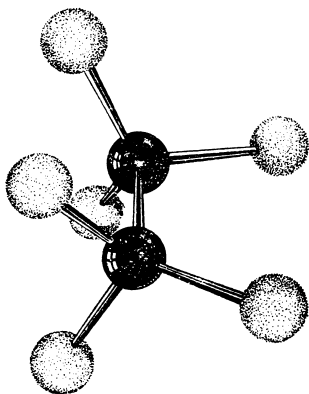


Рис. 42. Шаро-стержневая модель молекулы этана.

Способность атомов углерода соединяться между собой и с другими элементами в различном порядке обуславливает явление, которое получило название *изомерии*. *Изомерами* называются ве-

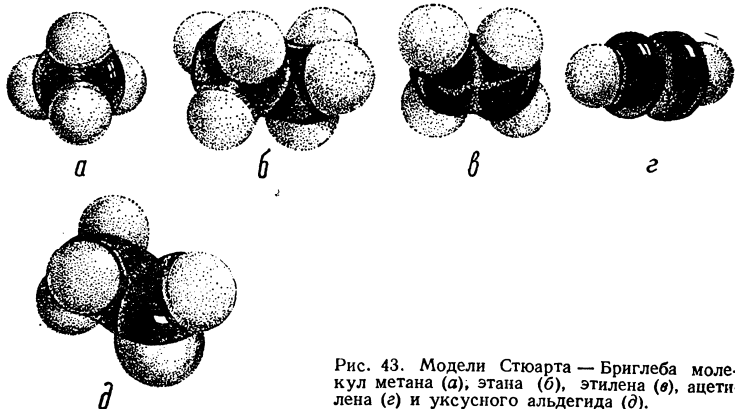
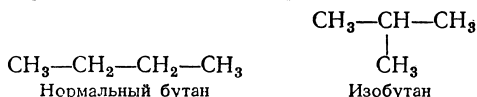


Рис. 43. Модели Стюарта — Бриглеба молекул метана (а), этана (б), этилена (в), ацетилена (г) и уксусного альдегида (д).

щества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, одинаковую молекулярную массу, но различное строение и, в связи с этим, различные свойства.

Теория строения органических веществ Бутлерова объясняет изомерию органических веществ. На ее основе Бутлеров предсказал существование двух изомеров бутана. В 1867 г. он синтези-

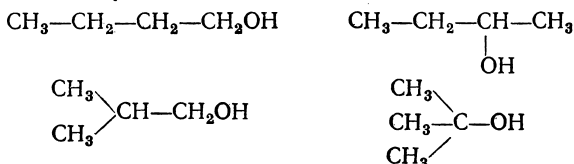
ровал предсказанный изомер бутана, что явилось блестящим подтверждением правильности теории строения:



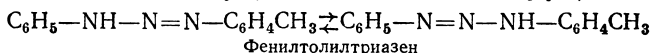
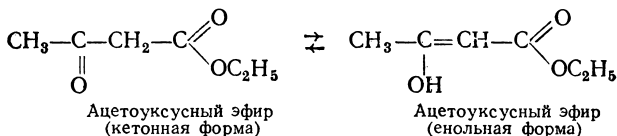
Возможны два рода изомерии: *структурная изомерия* и *стереоизомерия*. Сущность структурной изомерии заключается в способности атомов органических веществ соединяться в различной последовательности. В структурной изомерии различают *изомерию цепи*, *изомерию положения* и *таутомерию*. Стереоизомерия включает *оптическую* и *геометрическую изомерию*.

Изомерия цепи обусловлена различным строением цепей или колец. Так, бутан C_4H_{10} имеет 2 изомера, гептан C_7H_{16} — 9, декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — 159, тридекан $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — 803, эйказан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — 366319, триаконтан $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ — 4111846763 изомера и т. д. (примеры изомеров предельных углеводородов приведены на стр. 401).

Изомерия положения зависит от места замещающего атома или группы атомов в углеродной цепи. Например, существуют два бутиловых спирта с нормальной цепью и два бутиловых спирта — производных изобутана:



Таутомерией (динамической изомерией) называют явление самопроизвольного взаимного перехода одного изомера в другой. Между изомерами большей частью устанавливается равновесие:



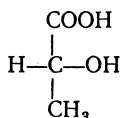
Оптическая изомерия обусловлена асимметрией веществ, наличием в органической молекуле асимметрического атома углерода, т. е. такого, который связан с четырьмя различными атомами или группами атомов.

Проявляется оптическая активность в способности органических веществ, содержащих один или несколько асимметричных атомов углерода, отклонять плоскость колебаний поляризованного света.

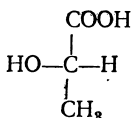
Поляризованный свет получают с помощью призмы Николя, которая обладает способностью сохранять колебания света только в одной плоскости и гасить их в других плоскостях. Прошедший через призму Николя свет становится поляризованным.

Исследуют оптическую активность с помощью прибора — поляриметра, в котором имеются две призмы Николя: одна служит поляризатором, а вторая — анализатором.

При пропускании поляризованного луча через оптически активное вещество (или его раствор) происходит отклонение плоскости его колебаний. Для того чтобы увидеть свет, необходимо повернуть анализатор на определенный угол. Если поворот анализатора происходит по часовой стрелке, то тогда это будет правое вращение (D-изомер), а против часовой стрелки — левое вращение (L-изомер). При наличии одного асимметрического углеродного атома в органической молекуле могут существовать два изомера — правый и левый, которые являются антиподами, или энантиоморфными формами, и отличаются друг от друга, как предмет от зеркального изображения



D(+)-Молочная кислота



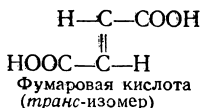
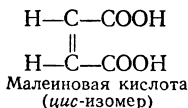
L(—)-Молочная кислота

При наличии нескольких асимметрических углеродных атомов в молекуле число оптических изомеров определяется формулой $N = 2^n$, где n — количество асимметрических углеродных атомов.

Явление оптической активности очень распространено среди органических соединений. Оно имеет большое биологическое значение. Многие природные вещества (углеводы, белки, алкалоиды) являются оптически активными веществами. В природе встречаются определенные оптически активные изомеры: правые или левые. Синтез дает равную смесь обоих изомеров, которая называется рацемической.

Геометрическая, или *цис-транс*-изомерия (*син-анти*), обусловлена наличием в органической молекуле между углеродными атомами двойной связи, которая исключает возможность свободного вращения атомов углерода.

Заместители атомов водорода по отношению к двойной связи могут располагаться по одну сторону — *цис*-изомеры и по разные стороны — *транс*-изомеры:



§ 100. Электронная природа связей атомов в органических молекулах

Основным типом химической связи между атомами в органических соединениях является ковалентная связь. Возможны также ионная и координационная связи. Строение атома с точки зрения современной квантовой механической теории, а также понятия о видах химической связи и строении молекул были рассмотрены в главах II и III настоящего справочника.

Углерод является элементом с наиболее постоянной валентностью.

Таблица 10

Электронное строение атома углерода

Валентность углерода	Электронная конфигурация	Число электронов на орбитах и спины электронов					Примечания
		K		L			
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
4	1s ² 2s ¹ 2p _x 2p _y 2p _z	↑ ↓	↑	↑	↑	↑	Атом углерода находится в возбужденном состоянии
2	1s ² 2s ² 2p _x 2p _y	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑		Атом углерода находится в основном состоянии

Атом углерода имеет две оболочки: *K* и *L*. В оболочке *K* имеется орбиталь *1s*. Найдено, что она является сферической с наибольшей электронной плотностью на расстоянии 0,529 Å от ядра. В оболочке *L* имеются четыре орбитали: орбиталь *2s*, имеющая сферическую симметрию, и три орбитали *2p* (*2p_x*, *2p_y* и *2p_z*) в виде гантелей, расположенные по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Каждая *2p*-орбиталь имеет две половины, разделенные узловой поверхностью и проходящие через ядро (см. рис. 11).

При возникновении ковалентной связи происходит деформация электронных облаков атомов. Ковалентная связь между атомами образуется за счет двух валентных электронов, которые при прочих одинаковых квантовых числах имеют антипараллельные спины. Известно, что их пребывание в поле двух ядер выгоднее, чем нахождение каждого валентного электрона в поле своего ядра, поэтому образование ковалентной связи приводит к уменьшению энергии. Образование ковалентной связи происходит вследствие перекрывания облаков валентных электронов двух атомов, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, при этом силы притяжения и отталкивания между атомами уравниваются. Между ядрами атомов, находящихся ближе этого определенного равновесного расстояния, возникают кулоновские силы отталкивания, а на значительных расстояниях действуют силы притяжения. Оба электрона при образовании ковалентной связи становятся общими для обоих атомов и притягиваются их ядрами. Максимальное перекрывание облаков происходит по прямой, соединяющей оба атома. При этом создается общее электронное облако, имеющее между ядрами повышенную электронную плотность.

При образовании ковалентной связи наименьшее перекрывание дают две *s*-орбитали (например, при соединении атомов водорода в молекулу).

Перекрывание *s*-орбитали с *p*-орбиталью в 1,7 раза больше, а перекрывание двух *p*-орбиталей в три раза больше, чем перекрывание двух *s*-орбиталей. Эти простые связи получили название σ -связей. Для одновалентных атомов они не имеют определенного направления в пространстве. σ -Связи в многовалентных атомах направлены под определенными углами друг к другу. В молекуле метана все четыре связи образуют между собой углы, равные 109°28'.

Атом углерода на внешней оболочке имеет 4 валентных электрона. Один из них является $2s$ -электроном, имеющим шаровую конфигурацию облака, и три — $2p$ -электронами, облака которых расположены под углами 90° друг к другу. Вследствие этого, казалось бы, четыре ковалентные связи между углеродом и водородом в метане должны быть неравноценны: одна s -связь и три p -связи. Как показывает опыт, в действительности все связи $C-H$ в метане равноценны и направлены к вершинам правильного тетраэдра.

В 1931 г. американский химик Л. Полинг показал, что нет изолированных друг от друга связей. При образовании связей электронные облака перекрываются. Например, в молекуле метана облака s - и p -электронов атома углерода образуют четыре равноценных смешанных, или *гибридных*, облака. Гибридные орбитали имеют вытянутую грушевидную конфигура-

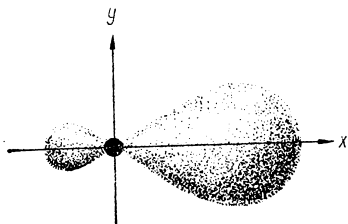


Рис. 44. Форма одного из четырех гибридных электронных облаков атома углерода.

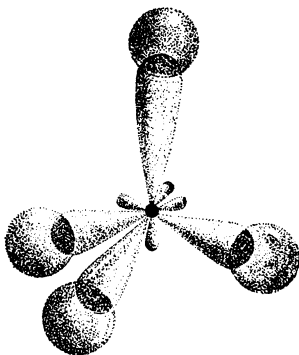


Рис. 45. Пространственное расположение электронных облаков в молекуле метана.

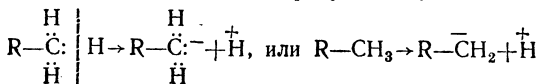
цию (рис. 44) и обозначаются символом sp^3 . При наличии sp^3 -гибридизации образуется *тетраэдрическая* конфигурация. Гибридизация орбиталей валентных электронов происходит в момент образования связей, так как она выгодна в энергетическом отношении.

Грушевидная форма орбиталей углеродного атома обеспечивает большую степень перекрывания электронных облаков при образовании ковалентной связи. Молекулы становятся более стабильными.

Простые связи атомов углерода за счет гибридизированных орбиталей также называются σ -связями. На рис. 45 представлена схема пространственного расположения электронных облаков в молекуле метана.

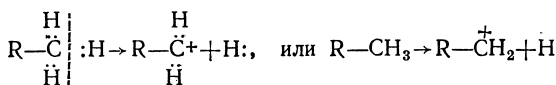
В органических соединениях ковалентная связь может разрываться. При разрыве связи $C-H$ возможны три случая.

1. Электронная пара остается при атоме углерода, тогда водород отщепляется в виде протона, а углерод приобретает отрицательный заряд. Таким образом, образуется *карбанион*:



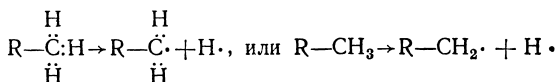
Карбанион

2. Электронная пара отщепляется вместе с водородом. При этом углерод заряжается положительно и возникает *карбокатион*, а водород, имеющий два электрона, дает гидрид-ион:

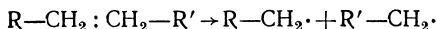


Карбокатион

3. Один электрон остается у углерода, а другой — у водорода. Образуются два остатка, содержащие по неспаренному электрону. Эти остатки называются *свободными радикалами*. Свободные радикалы могут образоваться также при разрыве связи C—C:



Свободный радикал



Свободные радикалы — это реальные частицы с малым временем существования. Например, для остатка метана (радикал метил $\cdot\text{CH}_3$) время существования составляет приблизительно 10^{-9}с .

Разрыв ковалентной связи может протекать под воздействием реагентов или таких физических факторов, как температура, свет и др. Реагенты делятся на *электрофильные* и *нуклеофильные*, соответственно различают реакции *электрофильного* и *нуклеофильного замещения* или *присоединения*.

Электрофильными называются реагенты, стремящиеся присоединить пару электронов. Это многие соединения или ионы, содержащие элементы с незаполненными электронными оболочками: BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{R}_3\overset{+}{\text{C}}$, NO_2 , SO_3H , Br^+ и другие.

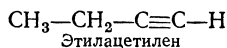
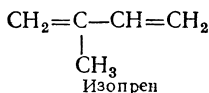
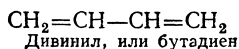
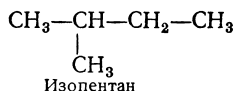
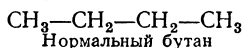
Нуклеофильными называются реагенты, представляющие свою пару электронов: NH_3 , $\text{R}-\text{NH}_2$, OH^- , R_2S , $\text{R}_3\overset{-}{\text{C}}$, CN^- , LiR , Br^- и др., где R — органический радикал. При реакциях допускается образование неустойчивого промежуточного комплекса между реагентом и соединением, на которое действует реагент.

§ 101. Классификация органических соединений

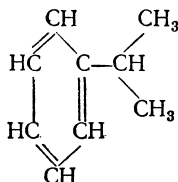
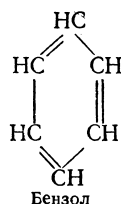
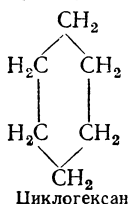
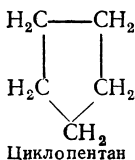
В основу классификации органических веществ положено их строение. Органические вещества делят на три большие группы: ациклические, карбоциклические и гетероциклические соединения.

Ациклические соединения. Это вещества с открытой цепью углеродных атомов, которая может быть прямой или разветвленной. Их называют еще **алифатическими**

соединениями или соединениями жирного ряда. Например:

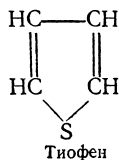
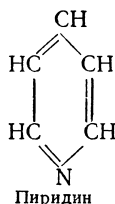
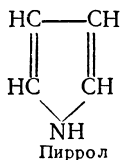
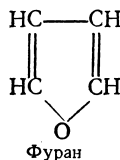


Карбоциклические, или изоциклические, соединения. Это вещества, молекулы которых состоят из замкнутых в кольца углеродных цепей. Среди этих соединений большую группу составляют бензол и его производные, которые называются *ароматическими* соединениями. Например:



Кумол, или изопропилбензол

Гетероциклические соединения представляют собой вещества, в состав кольчатых молекул которых входят кроме атомов углерода атомы некоторых элементов (O, S, N и др.). Например:



Каждая приведенная выше группа в свою очередь делится на классы веществ. Каждый из этих классов характеризуется определенной группой атомов, называемой *функциональной группой*. Последняя обуславливает характерные для данного класса

веществ химические свойства. Функциональными группами являются: $-\text{OH}$ (гидроксильная, или оксигруппа); >CO (карбонильная группа); $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (альдегидная группа); $-\text{COOH}$ (карбоксильная группа); $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа); $-\text{NO}_2$ (нитрогруппа); $-\text{NH}_2$ (аминогруппа); $-\text{NO}$ (нитрозогруппа); $-\text{SH}$ (меркаптогруппа, тиольная группа); $-\text{N}=\text{N}-$ (азогруппа) и др.

Отметим некоторые классы органических веществ.

1. Углеводороды. Вещества, состоящие только из углерода и водорода. Они могут быть насыщенными и ненасыщенными. Ненасыщенные углеводороды содержат между углеродными атомами двойные или тройные связи.

2. Галогенопроизводные углеводородов. Эти вещества можно рассматривать как производные углеводородов, у которых атомы водорода замещены атомами галогенов. Общая формула галогенопроизводных RX , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

3. Спирты. Вещества, молекулы которых содержат гидроксильные группы $-\text{OH}$. Общая формула спиртов RONH .

4. Альдегиды. Содержат альдегидную группу $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Общая формула альдегидов $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

5. Кетоны. В состав этих веществ входит карбонильная группа $=\text{C}=\text{O}$, связанная с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула кетонов $\text{R}'-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{R}'' \end{smallmatrix}$, где R' и R'' — органические радикалы.

6. Карбоновые кислоты. Характеризуются наличием одной или нескольких карбоксильных групп $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. На-

пример, монокарбоновые кислоты имеют общую формулу $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

7. Простые эфиры. Это вещества, характеризующиеся общей формулой $\text{R}'-\text{O}-\text{R}''$.

8. Сложные эфиры. Соединения, общая формула которых $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$.

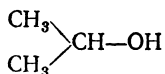
Органические вещества могут содержать и другие функциональные группы. Функциональных групп может быть несколько, причем как одинаковых, так и различных. Например, аминокислоты содержат одновременно карбоксильные группы и аминогруппы.

§ 102. Номенклатура органических соединений

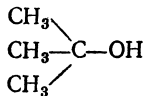
В органической химии для наименования соединений существует несколько номенклатур: историческая, или тривиальная; рациональная; женевская; льежская; номенклатура ИЮПАК.

Историческая номенклатура возникла в древние времена, когда органическим соединениям присваивали случайные названия. Большею частью эти названия указывали на происхождение веществ. Например, муравьиная, уксусная, щавелевая, янтарная, яблочная, винная кислоты, древесный спирт и т. д. Эта номенклатура не дает возможности называть структурные изомеры.

В основу рациональной номенклатуры положены названия простейших соединений. Другие соединения рассматриваются как производные простейших соединений, в которых атомы водорода замещены органическими остатками или радикалами. Так, все предельные углеводороды согласно рациональной номенклатуре рассматриваются как производные метана, насыщенные спирты — как производные простейшего метилового спирта, или карбинола, и т. д. Радикал $\cdot\text{CH}_3$ называется метилом, простейший спирт — карбинол, или метиловый спирт, имеет структурную формулу $\text{CH}_3\text{—OH}$. Если в карбиноле заменить один водородный атом радикалом $\cdot\text{CH}_3$, то получится метилкарбинол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ (этиловый, или винный, спирт). Диметилкарбинол получится, если два водородных атома в карбиноле заместить метильным радикалом:



Приставка *ди* означает два. При замене всех атомов водорода метильными радикалами получится триметилкарбинол:

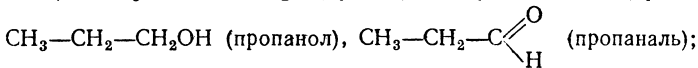


Атомы водорода в карбиноле могут быть замещены более сложными радикалами.

Рациональная номенклатура позволяет называть сравнительно простые органические соединения. В случае более сложных соединений, например начиная с углеводородов состава C_8H_{18} , не все структурные изомеры могут быть названы с ее помощью. Поэтому, чтобы упорядочить номенклатуру органических соединений, на международном конгрессе химиков в 1889 г. в Париже была создана Международная химическая комиссия, работа которой завершилась в 1892 г. Международным химическим конгрессом в Женеве, где была выработана номенклатура, получившая название *женевской*.

В основу женевской номенклатуры положены названия предельных углеводородов. Гомологический ряд соединений согласно этой номенклатуре обозначается функциональным окончанием. Предельные углеводороды получили окончание *-ан* (для них сохранены исторические названия), этиленовые углеводороды — окончание *-ен*, ацетиленовые — *-ин*, спирты — *-ол*, альдегиды — *-аль*,

кетоны — *-он*, кислоты — *-овая кислота*. Например: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (пропан); $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ (пропен); $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ (пропин);


$$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3 \text{ (пропанон); } \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH (пропановая кислота).}$$

Названия изомерных соединений образуют следующим образом.

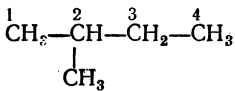
1. Выбирается главная цепь — самая длинная неразветвленная углеродная цепь, содержащая функциональную группу, характерную для данного гомологического ряда, например двойную связь.

2. Углеводородные остатки, находящиеся в боковой цепи, рассматриваются как заместители водородных атомов в главной цепи. Заместителями могут считаться некоторые функциональные группы, например галогены, аминогруппа $-\text{NH}_2$, нитрогруппа $-\text{NO}_2$ и т. д.

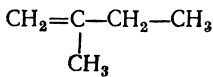
3. Углеродные атомы цепи нумеруются, начиная с того конца, к которому ближе заместитель или функциональная группа.

4. Называется предельный углеводород, соответствующий главной цепи, и изменяется или прибавляется окончание, соответствующее данному гомологическому ряду.

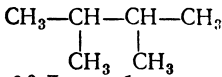
5. Положение радикалов (начиная с простейшего) и функциональных групп определяется соответствующим атомом углерода главной цепи. Одинаковые радикалы суммируются. Например:



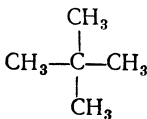
2-Метилбутан



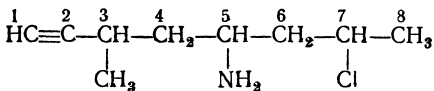
2-Метилбутен-1



2,3-Диметилбутан



2,2-Диметилпропан



3-Метил-7-хлор-5-аминооктин-1

Дальнейшее развитие органической химии показало, что женевская номенклатура нуждается в усовершенствовании. Например, многие циклические соединения и элементоорганические соединения нельзя было назвать по женевской номенклатуре.

В 1930 г. на десятой конференции Международного союза чистой и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC, ИЮПАК) в Льеже была принята новая номенклатура органических соединений. В льежской номенклатуре использованы те же методы построения

названий, что и в женевской. Различие заключается лишь в способе их применения. Например, льежская номенклатура допускает для каждого соединения не одно, а несколько названий, среди которых рекомендуется выбрать самое простое и удобное. За основу может быть принята не самая длинная углеродная цепь, а более короткая, но более разветвленная или содержащая функциональную группу.

Льежская номенклатура привела к множественности названий. Кроме того, некоторые крупнейшие справочники и периодические издания не считались с ее правилами. Это вносило большую путаницу в названия органических соединений. Поэтому в 1957 г. на конференции в Париже была принята новая номенклатура углеводородов, всех видов циклических и элементоорганических соединений, известная под названием правил ИЮПАК 1957 г. Номенклатура ИЮПАК устранила множественность в названиях органических соединений. Однако эта номенклатура окончательно еще не доработана.

В настоящее время в органической химии применяют все указанные выше виды номенклатур. В Советском Союзе придерживаются преимущественно правил женевской номенклатуры и там, где это нужно, пользуются правилами ИЮПАК, в основе которых лежат правила женевской номенклатуры.

Глава XVII. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды являются простейшими органическими соединениями и состоят только из углерода и водорода. Углеводороды делят на предельные (насыщенные), непредельные (ненасыщенные), алициклические, ароматические.

§ 103. Предельные углеводороды

Углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода, называются *предельными* или *насыщенными* углеводородами или же *алканами* или *парафинами*. Все связи в предельных углеводородах являются σ -связями.

Название алканы предельным углеводородам присвоено согласно международной номенклатуре органических соединений.

Название парафины предельные углеводороды получили от латинских слов *parum* — мало, *affinitas* — сродство, так как они обладают малой склонностью к реакциям с другими веществами.

Первым представителем предельных углеводородов является метан (CH_4). Молекула метана построена так, что все четыре единицы валентности углерода полностью (предельно) насыщены водородом.

Следующим в гомологическом ряду предельных углеводородов является этан (C_2H_6), затем пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), пентан (C_5H_{12}), гексан (C_6H_{14}), гептан (C_7H_{16}), октан (C_8H_{18}), нонан (C_9H_{20}), декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) и т. д. Общая формула предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Первые четыре члена гомологического ряда метана имеют исторически сложившиеся названия. В основу названий остальных предельных углеводородов положены греческие числительные и окончание *-ан*. При обозначении изомеров предельных углеводородов пользуются как рациональной, так и женевской номенклатурой.

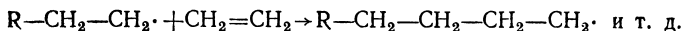
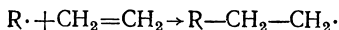
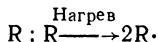
Названия углеводородных радикалов являются производными названий соответствующих углеводородов. Название одновалентного радикала образуется заменой окончания *-ан* на *-ил*, а двухвалентного — заменой окончания *-ан* на *-илиден* (исключением является название двухвалентного радикала, соответствующего метану, который получил название *метилен*):

CH_4 (метан)	$\text{CH}_3\text{—}$ (метил)	$\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (метилен)
C_2H_6 (этан)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ (этил)	$\text{CH}_3\text{—CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (этилиден)
C_3H_8 (пропан)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{—}$ (пропил)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (пропилиден)
C_4H_{10} (бутан)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{—}$ (бутил)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (бутилиден)

Одновалентные радикалы получили общее название *алкилы* и часто обозначаются $\text{R}\cdot$.

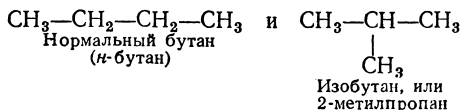
Многие органические соединения под влиянием тепла и света могут распадаться на свободные радикалы; последние существуют в течение сотых и тысячных долей секунды и очень активны. Радикалы довольно легко реагируют с молекулами органических веществ (например, с ненасыщенными соединениями), образуя новые радикалы.

В настоящее время эта способность свободных радикалов широко используется для инициирования процессов *полимеризации* непредельных соединений:

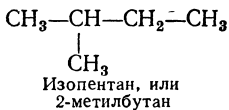
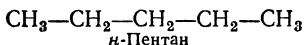


Многие реакции (например, крекинг нефтепродуктов, взрывы, окисление органических веществ и др.) протекают с участием свободных радикалов.

В гомологическом ряду предельных углеводородов наблюдается один из видов структурной изомерии, а именно — изомерия цепи. Метан, этан и пропан изомеров не имеют. Бутан существует в виде двух изомеров:



Пентанов может быть три:



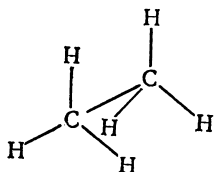
По мере перехода к высшим членам гомологического ряда число теоретически возможных изомеров очень быстро возрастает.

Структурные формулы предельных углеводородов не являются жесткими. Простая σ -связь допускает свободное вращение атомных групп. Благодаря тепловому движению молекулы органических соединений непрерывно меняют свою форму. Отдельные состояния, через которые проходят эти молекулы в процессе свободного вращения вокруг σ -связи, называются конформациями.

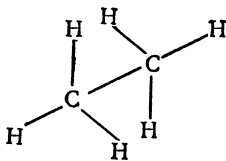
При наличии пространственных затруднений или в силу различной или одинаковой электронной природы замещающих водород атомов или групп поворот по оси, соединяющей оба атома углерода, может быть затруднен, что приводит к изомерии, которая называется поворотной.

Некоторые из поворотных изомеров могут быть энергетически более выгодными, что приводит к заторможенному вращению.

Например, для этана возможны две крайние конформации:



Заслоненная форма



Заторможенная форма

Заторможенная форма для этана оказывается энергетически более выгодной, чем заслоненная, на 3 ккал/моль, так как электронные оболочки атомов водорода взаимно отталкиваются.

Физические свойства. Температура плавления и кипения углеводородов постепенно повышается с увеличением числа атомов углерода. При этом возрастает и плотность. Первые четыре углеводорода представляют собой газы, следующие (до пентадекана $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ включительно) — жидкости, а углеводороды с 16 и более атомами углерода — твердые вещества. Все парафины легче воды и не растворяются в ней.

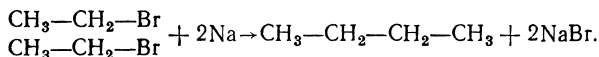
Химические свойства. Предельные углеводороды обладают большой химической инертностью, поскольку все валентности в их молекулах насыщены. Они не способны к реакциям присоединения, типичными для них являются реакции замещения. Реакции окисления предельных углеводородов (горение, окисле-

ние в спирты, альдегиды и кислоты) протекают только при высоких температурах.

Высшие члены гомологического ряда метана могут быть превращены в углеводороды меньшей молекулярной массы. Это осуществляется с помощью *крекинга*. Крекинг — процесс термического расщепления углеводородов. Он широко используется в промышленности. Протекает крекинг при температуре 450—550° С. При температуре выше 550° С происходит более глубокое расщепление, которое называется *пиролизом*.

Способы получения. Предельные углеводороды широко распространены в природе. Главным источником их являются нефть, озокерит (горный воск), природные и попутные газы.

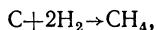
Углеводороды могут быть получены и синтетически. Один из синтетических способов, имеющих общее значение (реакция Вюрца), — взаимодействие металлического натрия и галогенопроизводных углеводородов:



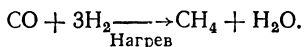
Метан. Газ без цвета и запаха, легче воздуха, плохо растворим в воде. Горит бледным синеватым пламенем. Метан является главной составной частью природного газа (90—98%). В большом количестве он содержится в попутных газах нефтедобычи и газах крекинга нефтепродуктов, а также в газах, выделяющихся при сухой перегонке древесины, торфа и каменного угля.

Метан часто называют болотным или рудничным газом, так как он образуется в болотах при гниении растительных остатков без доступа воздуха, а также при медленном разложении каменного угля под землей.

Метан может быть получен в результате соединения водорода и углерода при температуре около 500° С в присутствии катализатора (никель):

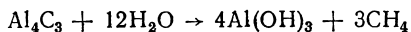


а также из водяного газа:

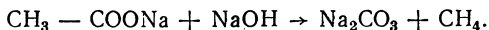


Последним способом могут быть получены и другие предельные углеводороды. Метод получения углеводородов из водяного газа имеет промышленное значение. Его называют синтезом Орлова—Фишера—Тропша.

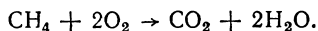
В лабораторных условиях метан может быть получен при реакции карбида алюминия с водой:



или при нагревании смеси ацетата натрия с едким натром:



При горении метана образуется углекислый газ и вода:

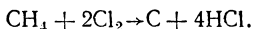


Метан с воздухом или кислородом образует взрывчатую смесь.

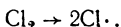
При взаимодействии метана и других предельных углеводородов с галогенами происходит реакция замещения. Атомы водорода в метане замещаются атомами галогена, причем реакция протекает по стадиям с образованием смеси ряда веществ:



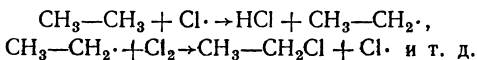
При облучении ультрафиолетовыми лучами реакция метана с хлором протекает бурно. При этом возможно и другое течение реакции:



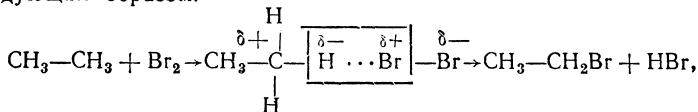
Хлорирование высших углеводородов происходит более спокойно. Механизм реакций замещения может носить радикальный или ионный характер. Например, если проводить реакцию между хлором и углеводородом при нагревании или на свету, то имеет место радикальный механизм замещения. При воздействии тепла или кванта света происходит распад молекулы хлора на радикалы:



Атом хлора (радикал), обладая повышенной кинетической энергией, действует на углеводород, в результате чего происходит следующая цепная реакция:

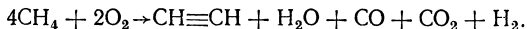


При обычной температуре реакция носит ионный характер. В данном случае проходит реакция нуклеофильного замещения. Например, реакцию между этаном и бромом можно представить следующим образом:



где $\delta+$ и $\delta-$ — частичные заряды.

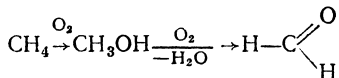
Метан имеет большое практическое значение. Он используется в промышленности в качестве сырья для получения ряда важных химических продуктов. Например, при неполном окислении метана получается ацетилен:



Для осуществления этой реакции метан и кислород, взятые отдельно, нагревают до 500°C , а затем смешивают в соотношении

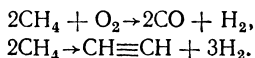
2 : 1. Смесь поступает в камеру сжигания, где она находится 0,01 с при температуре выше 1000° С. Затем газы охлаждают, и из них выделяется ацетилен.

Подобным образом из метана получают метиловый спирт и формальдегид:



Метан применяют для получения так называемого *синтез-газа*, который представляет собой смесь окиси углерода CO с водородом. В качестве примеси синтез-газ содержит ацетилен.

Синтез-газ получают пиролизом метана при температуре 1400—1500° С с одновременным окислением:



Метан, ацетилен, формальдегид, метиловый спирт и синтез-газ являются сырьем для многих химических производств.

§ 104. Непредельные углеводороды

Непредельными (ненасыщенными) называются органические соединения, содержащие между атомами углерода кратные (двойные или тройные) связи. Наиболее важными из ненасыщенных углеводородов являются этиленовые, содержащие одну двойную связь, диеновые, содержащие две двойные связи, и ацетиленовые, которые содержат одну тройную связь.

Электронная природа двойной связи

Двойная связь между атомами углерода представлялась в классической стереохимии как соединение двух атомов-тетраэдров реб-

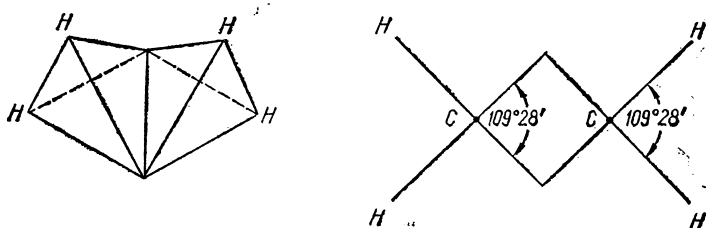


Рис. 46. Структурная модель этилена, согласно представлениям классической стереохимии.

рами, т. е. связь за счет двух простых связей каждого атома углерода, если считать, что валентности направлены к вершинам тетраэдра (рис. 46).

Однако такое представление не подтверждается опытом. Теперь точно известны длина σ -связи C—C в этане и расстояние между атомами углерода в этилене:



Известны также углы между связями. В этане они равны $109^\circ 28'$, а в этилене — 120° .

В 1930 г. немецкий химик Е. Хюккель объяснил природу кратных связей, пользуясь квантовой механической теорией. Он показал, что двойные связи состоят из σ - и π -связей.

В молекуле этилена в образовании σ -связи между атомами углерода и σ -связей между атомами углерода и водорода участ-

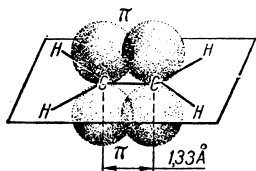


Рис. 47. Расположение π -электронных облаков в молекуле этилена.

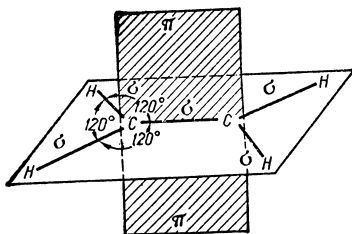
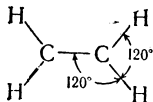


Рис. 48. Схема расположения σ - и π -связей в молекуле этилена.

вуют по три валентных электрона каждого атома углерода, а именно: электроны $2s$, $2p_x$ и $2p_y$. При этом происходит гибридизация трех соответствующих орбиталей, которая получила название sp^2 -гибридизации или *тригональной* гибридизации. Вследствие гибридизации все шесть атомов молекулы этилена располагаются в одной плоскости, а валентный угол становится равным 120° :



Четвертый валентный электрон $2p_z$ у обоих углеродных атомов не гибридизируется, два таких электрона образуют особую связь, которая называется π -связью, а электроны, ее образующие, — π -электронами. По своей природе π -связь коренным образом отличается от σ -связи. π -Связь образуется вследствие перекрывания облаков двух $2p_z$ -электронов (π -электронов), имеющих конфигурацию объемных восьмерок и располагающихся в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы (рис. 47). На рис. 48 дано схематическое расположение σ - и π -связей в молекуле этилена. Значит, двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи.

Изображая двойную связь символом в виде двух черточек, нужно помнить и учитывать ее электронную природу.

Высокая реакционная способность соединений, содержащих кратные связи, объясняется меньшей прочностью π -связи из-за перекрывания электронных облаков вне плоскости молекулы. Поэтому воздействие химических реагентов, как правило, в первую очередь направлено на атомы углерода, связанные кратной связью.

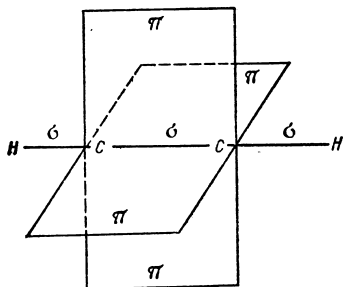
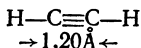


Рис. 49. Схема расположения σ -и π -связей в молекуле ацетилена.

При этом происходит поляризация кратной связи. Затем к полярной молекуле легко присоединяется полярная молекула реагента. Термодинамически π -связь более устойчива, чем простая σ -связь. Этим объясняется свойство предельных углеводородов при сильном нагревании отщеплять атомы водорода и превращаться в непредельные углеводороды. При образовании двойной связи создается дополнительное притяжение между атомами углерода, в результате которого расстояние между ними сокращается с 1,54 Å до 1,33 Å.

Электронная природа тройной связи

Длина тройной связи меньше, чем двойной:



Валентный угол здесь 180°.

Определена энергия связей в этане, этилене и ацетилене. Энергия простой (одинарной) связи в молекуле этана CH_3-CH_3 составляет 82,87 ккал/моль, энергия двойной связи в молекуле этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — 146,2 ккал/моль, энергия тройной связи в молекуле ацетилена $\text{CH}\equiv\text{CH}$ равна 199,6 ккал/моль. Энергия двух одинарных связей равна $2 \cdot 82,87 = 165,74$ ккал/моль, а энергия трех одинарных связей — 248,61 ккал/моль. Значит, энергии как тройной, так и двойной связи не являются суммами энергий простых связей.

Тройная связь состоит из одной σ -связи и двух π -связей. В молекуле ацетилена для образования σ -связи между атомами углерода и σ -связей между углеродными и водородными атомами затрачиваются по два валентных электрона каждого атома углерода, а именно: электроны $2s$ и $2p_x$. Они гибридизируются. Эта гибридизация называется sp - или диагональной гибридизацией. Электроны $2p_y$ и $2p_z$ каждого углеродного атома не гибридизируются. За их счет образуются две π -связи, электронные облака которых располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Схема

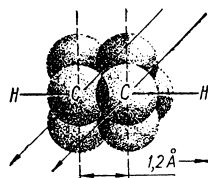


Рис. 50. Расположение π -электронных облаков в молекуле ацетилена.

расположения σ - и π -связей в молекуле ацетиленов представлена на рис. 49, а расположение электронных облаков — на рис. 50.

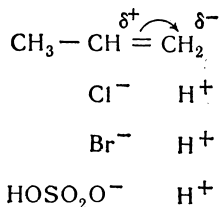
Физические свойства непредельных углеводородов сходны со свойствами предельных. Низшие представители при обычных условиях являются газами, средние — жидкостями, высшие — твердыми веществами. Они не растворяются в воде, хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства. Непредельные углеводороды характеризуются реакциями присоединения различных веществ. Так, они легко присоединяют галогены, галогеноводородные кислоты, серную кислоту и др.:



При исследовании реакций присоединения русский ученый В. В. Марковников установил закономерность, которая получила название *правила Марковникова*: вещества, содержащие подвижный водород, присоединяются к непредельным соединениям таким образом, что атом водорода становится к наиболее гидрогенизированному (присоединившему наибольшее число атомов водорода) атому углерода, а остаток молекулы (например, серной кислоты) — к наименее гидрогенизированному атому углерода. Возможны исключения из этого правила. В присутствии некоторых веществ (например, перекисей) присоединение может происходить против правила Марковникова.

Причина легкого присоединения галогенов и кислот к кратным связям заключается в их частичной поляризации. Присоединение несимметричных реагентов, например галогеноводородных кислот, к несимметричной двойной связи, согласно правилу Марковникова, объясняется тем, что катион присоединяется к атому углерода с повышенной электронной плотностью поляризованной молекулы ненасыщенного углеводорода, а анион — к атому углерода с ее пониженной электронной плотностью:

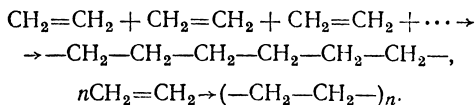


В отличие от предельных ненасыщенные углеводороды легко окисляются при низких температурах, при этом действие окислителей направлено на кратную связь. Окисление медленно происходит даже под действием кислорода воздуха. При проведении реакции в жестких условиях (например, при действии хромовой смеси) происходит разрыв кратной связи и образуются кислоты или кетоны.

Непредельные углеводороды, как и другие непредельные органические соединения, способны к реакциям полимеризации. Полимеризацией называется реакция взаимного соединения молекул непредельных веществ (мономеров) за счет кратных связей.

В образовании макромолекулы может принимать участие как малое, так и большое число молекул мономера. В последнем случае полимеризация приводит к образованию высокомолекулярного соединения (полимера). Как правило, молекулярная масса полимера, полученного методом полимеризации, является величиной, кратной молекулярной массе мономера: $M = nt$, где M — молекулярная масса полимера, t — молекулярная масса мономера, n — степень полимеризации.

Схематически процесс полимеризации этилена можно представить следующим образом:



Некоторые непредельные вещества полимеризуются уже при обычной температуре. Полимеризация ускоряется при повышении температуры, давления, при освещении (особенно при действии ультрафиолетовых лучей или радиоактивного излучения), под влиянием катализаторов (инициаторов). Скорость полимеризации зависит также от структуры мономера.

Различают два механизма полимеризации: *радикальный* и *ионный*. В первом случае мономеры превращаются в свободные радикалы, к которым последовательно присоединяются молекулы мономера. Радикальный механизм полимеризации под влиянием инициаторов можно представить следующей схемой.

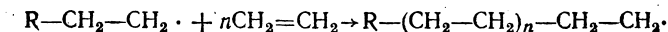
При нагревании в присутствии инициатора образуются свободные радикалы:



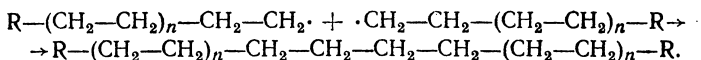
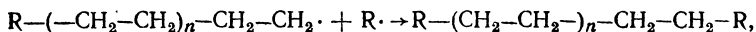
затем происходит иницирование цепи:



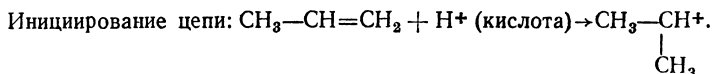
и рост цепи:



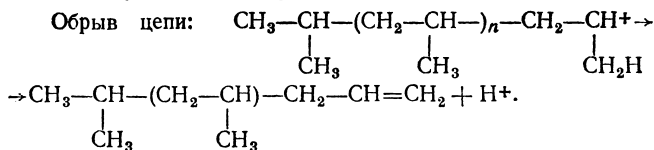
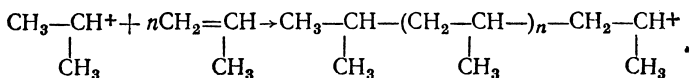
Обрыв цепи может произойти по разным причинам, например в результате рекомбинации радикалов:



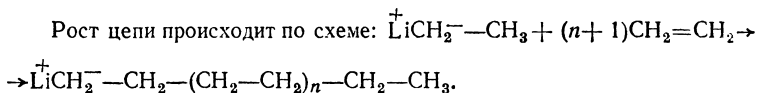
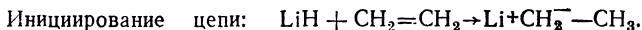
В случае ионного механизма полимеризации под влиянием инициаторов мономеры превращаются в ионы: катионы и анионы. Различают *катионную* и *анионную* полимеризацию. Катионная полимеризация инициируется электронноакцепторными (электрофильными) веществами H_2SO_4 , BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$. Эти вещества легко присоединяются к органическим молекулам, обладающим атомами с повышенной электронной плотностью. При действии таких веществ на мономер последний превращается в карбокатион.



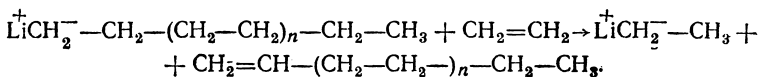
Рост цепи:



Анионная полимеризация инициируется электроннодонорными (нуклеофильными) веществами — щелочными металлами, гидридами металлов, амидами щелочных металлов, металлоорганическими соединениями и др. Под влиянием таких веществ мономер превращается в карбанион. Рассмотрим действие гидрида лития на этилен.



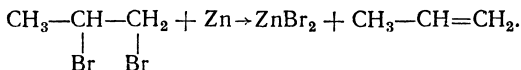
Обрыв цепи может произойти по разным причинам, например:



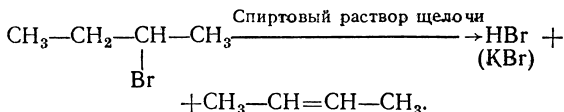
Реакция полимеризации имеет большое значение при получении пластмасс (применяют также метод поликонденсации).

Общие способы получения непредельных соединений. Кратная связь образуется в результате

отщепления каких-нибудь атомов от насыщенных соединений. Процесс является обратимым. Иногда для образования ненасыщенных соединений пользуются дигалогенопроизводными, у которых атомы галогена стоят у соседних углеродных атомов. При действии цинка или меди на такие дигалогенопроизводные получаются этиленовые углеводороды:



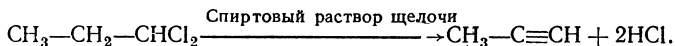
Этиленовые углеводороды могут быть получены также из многогалогенопроизводных насыщенных углеводородов при действии на последние раствором щелочи в спирте. При этом происходит отщепление галогеноводорода:



Если применять водный раствор щелочи, то происходит замещение галогена гидроксидом и образуется спирт.

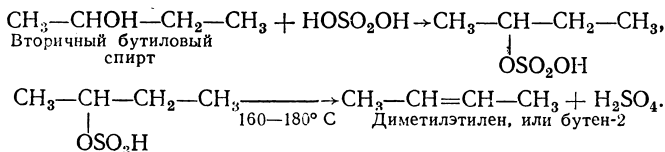
Обычно водород отщепляется от наименее гидрогенизированного углеродного атома. Эту закономерность установил русский химик В. М. Зайцев.

Если оба атома галогена дигалогенопроизводного стоят при одном атоме углерода, то при действии спиртового раствора щелочи получаются ацетиленовые углеводороды. Это общий способ получения ацетиленовых углеводородов:



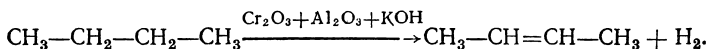
Этиленовые углеводороды получают также при дегидратации одноатомных спиртов.

Дегидратация происходит или при высокой температуре ($350-500^{\circ}\text{C}$) в присутствии катализаторов (например, Al_2O_3), или под действием водоотнимающих средств, например серной кислоты либо хлористого цинка. При действии серной кислоты на спирты сначала образуются кислые сложные эфиры серной кислоты, которые затем, при $160-180^{\circ}\text{C}$, разлагаются на серную кислоту и этиленовый углеводород. Реакция подчиняется правилу Зайцева. Водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, стоящего по соседству с атомом углерода, связанным с гидроксильной группой:



Этиленовые углеводороды могут быть получены при каталитической дегидрогенизации (дегидрировании) насыщенных углеводородов.

В промышленности получают бутилен, пропуская *n*-бутан при температуре 450—650° С над смесью оксидов хрома и алюминия с добавкой едкого кали:



Этиленовые углеводороды образуются при крекинге предельных углеводородов. Поэтому важным источником получения непредельных углеводородов являются газы крекинга и пиролиза нефтяных продуктов. Название *олефины* они получили потому, что газобразный этилен при соединении с хлором образует маслообразный продукт присоединения — дихлорэтан (*oleum* в латинском языке означает масло). Название *алкены* этиленовые углеводороды получили по международной номенклатуре. Из непредельных углеводородов рассмотрим этилен, бутадиен, изопрен и ацетилен.

Этилен представляет собой бесцветный газ. Он обладает слабым запахом, немного легче воздуха, плохо растворим в воде, хорошо — в органических растворителях.

Этилен содержится в коксовом газе и в газах крекинга нефти и нефтяных продуктов. Он является важным сырьем для органического синтеза и его выделяют из этих газов. В зависимости от практических задач существует несколько видов крекинга нефтяных продуктов, отличающихся условиями проведения. При этом выход газов составляет 7—40%. При высокотемпературном крекинге (пиролизе), который проводится при температуре около 700° С, получают газы, наиболее богатые ненасыщенными углеводородами — этиленом, пропиленом и др. Выход газов около 40%. Состав газа высокотемпературного крекинга: водород — 1%, метан — 27,9%, этилен — 19,7%, этан — 16,1%, пропилен — 18,0%, бутилены — 5,8% и др. (Этилена, пропилена и бутиленов — 43%.)

В настоящее время разработаны методы термической переработки тяжелых нефтяных остатков. В некоторых процессах образуются газы, которые содержат до 55% этилена, пропилена и бутиленов. Высокотемпературному крекингу подвергают также попутные газы нефтяных месторождений.

Разделение газов осуществляется:

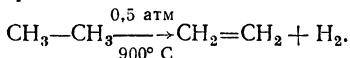
1) низкотемпературной фракционной дистилляцией. Для этого смесь газов охлаждают до температуры от —100 до —120° С, а затем проводят ректификацию;

2) применением комбинированных методов: адсорбционно-ректификационного или абсорбционно-ректификационного.

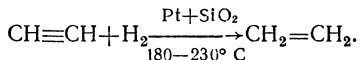
При адсорбционном методе смесь газов охлаждают до температуры от —20 до —30° С и пропускают через твердый адсорбент (например, активированный уголь). При этом водород и метан проходят, а остальные углеводороды адсорбируются. Затем поглощенные газы подвергают десорбции обработкой адсорбента перегретым паром. Пар конденсируют, а газы охлаждают до температуры от —100 до —120° С и ректифицируют.

При абсорбционном методе смесь газов охлаждают до —30° С и пропускают через растворители, в качестве которых применяют бензин, лигроин, керосин и некоторые масла. Газообразные углеводороды тем легче растворяются в жидкостях, чем больше их молекулярная масса. Водород и метан обычно здесь не поглощаются. После абсорбции газы подвергают ректификации.

В промышленности применяют два метода получения этилена: путем дегидрогенизации этана и путем частичной гидрогенизации ацетилен. По первому методу этан вместе с азотом под давлением 0,5 атм и при температуре около 900° С пропускают через трубы, изготовленные из специальной хромистой стали. Материал труб служит катализатором:

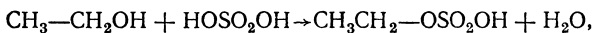


По второму методу частичное присоединение водорода к ацетилену происходит при пропускании смеси ацетилен и водорода над платиной, осажденной на песке, при температуре 180—230° С:

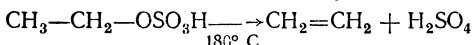


Температура регулируется с помощью орошения катализатора водой.

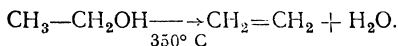
В лабораторных условиях этилен получают, нагревая этиловый спирт с концентрированной серной кислотой. При обычной температуре происходит образование этилсерной кислоты, которая при температуре 170—180° С разлагается на этилен и серную кислоту:



Этилсерная кислота

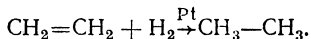


При избытке спирта и температуре 140° С образуется диэтиловый эфир. Дегидратацию этилового спирта можно провести и каталитически, пропуская пары спирта через трубку, заполненную окисью алюминия Al_2O_3 , при температуре около 350° С:

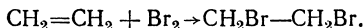


Х и м и ч е с к и е с в о й с т в а. Этилен способен присоединять в месте двойной связи различные вещества.

Реакция присоединения водорода к непредельным соединениям называется *гидрогенизацией* или *гидрированием*. Для осуществления гидрогенизации необходимо присутствие катализаторов. В присутствии платины или палладия реакция гидрогенизации протекает даже при комнатной температуре. В присутствии порошкообразного никеля необходим нагрев до температуры 150—200° С и повышенное давление. При гидрогенизации этилена получается этан:



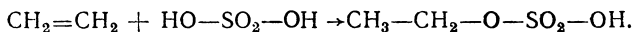
Этилен, как и остальные олефины, при обычных условиях легко присоединяет галогены. При пропускании этилена в жидкий бром получается дибромэтан:



Реакция протекает настолько легко, что дибромэтан образуется при пропускании этилена в бромную воду. Оранжево-красная окрас-

ка бромной воды при этом исчезает. Обесцвечивают бромную воду также и другие непредельные соединения, поэтому ее используют как реактив для качественного обнаружения кратной связи.

Гидратация этилена, присоединение серной кислоты и галогеноводородов. При пропускании этилена через концентрированную серную кислоту образуется этилсерная кислота. Этот процесс получил название *сульфатирования* этилена (олефинов):



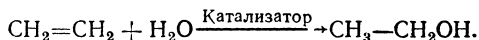
Этилсерная кислота является сложным эфиром серной кислоты и этилового спирта. Сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот и спиртов. При взаимодействии этилсерной кислоты с водой получается этиловый спирт и серная кислота:



Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией *этерификации*. Она является равновесной и обратимой. Обратную реакцию называют реакцией *омыления* (гидролиза). Равновесие, которое постепенно устанавливается между реагирующими веществами, зависит от условий (температуры, количества веществ в смеси, действующих реагентов и давления). Гидролиз этилсерной кислоты можно провести или действием водного раствора щелочи (при этом нейтрализуется серная кислота и реакция сдвигается в сторону образования этилового спирта), или нагреванием с водой и отгонкой этилового спирта.

Таким образом, к этилену с помощью серной кислоты присоединяется вода, в результате чего образуется этиловый спирт.

Впервые получение этилового спирта *гидратацией* этилена с помощью серной кислоты осуществил в 1855 г. французский химик М. Бертло. В 1873 г. эту реакцию описали и предсказали ее промышленное значение А. М. Бутлеров и студент В. Горянинов. В СССР промышленный сернокислотный метод гидратации этилена был разработан в 1933 г. В промышленности гидролиз этилсерной кислоты проводят перегретым паром. В 1948 г. промышленностью США была осуществлена прямая гидратация этилена:



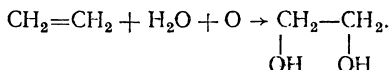
Прямую гидратацию этилена проводят при температуре 290—300° С и давлении 70—80 атм. В качестве катализатора применяется фосфорная кислота, нанесенная на носитель, в качестве которого используют инфузорию и оксиды алюминия, железа и др.

К этилену присоединяются также галогеноводороды. Реакции присоединения галогеноводородов к веществам, содержащим кратные связи, называются *гидрогалогенированием*. Присоединение хлороводорода называется *гидрохлорированием*. Гидрохлорирование протекает в присутствии катализаторов, которыми здесь служат хлориды металлов. При гидрохлорировании этилена получается хлористый этил:



Окисление этилена. Этилен легко окисляется различными окислителями. Например, при действии водного раствора перман-

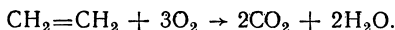
ганата калия окисляются его углеродные атомы, соединенные двойной связью. При этом происходит присоединение кислорода и воды по двойной связи — образуется этиленгликоль:



Открыл эту реакцию русский химик Е. Е. Вагнер.

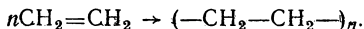
Фиолетовый водный раствор перманганата калия при пропускании этилена сначала обесцвечивается (семивалентный марганец переходит в двухвалентный), а затем буреет вследствие выделения осадка, представляющего собой диоксид марганца. Подобную реакцию дают и другие неопределенные соединения, поэтому она может служить качественной реакцией на неопределенные связи.

Если содержание этилена в смеси с кислородом превышает 3%, может образоваться взрывчатая смесь. Горение этилена протекает по уравнению



В отличие от метана этилен горит светящимся пламенем. Этилен применяется для получения этилового спирта, дихлорэтана, окиси этилена, полиэтилена и многих других органических продуктов.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена:



Свойства полиэтилена зависят от степени полимеризации (от его молекулярной массы). В зависимости от условий полимеризации этилена полученный полиэтилен может быть жидкостью ($n = 10-20$, молекулярная масса 200—400), воскообразным ($n = 110-300$, молекулярная масса 2000—6000) или твердым веществом ($n = 1000-2500$, молекулярная масса 20000—40000). Воскообразный полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена в присутствии перекисных соединений (обычно перекиси бензоила) в растворе метилового спирта при давлении 200—300 атм и температуре 110—150° С. В ГДР такой полиэтилен под названием «Луполен-N» применяют в качестве заменителя воска.

В соответствии с тремя способами промышленного получения твердого полиэтилена различают полиэтилен *высокого, среднего и низкого давления*.

Полиэтилен высокого давления (алкатен) был впервые получен в Англии. В 1941 г. было начато его промышленное производство. Теперь его получают при давлениях 1000—2000 атм и температуре 200° С в присутствии небольшого количества (0,01—0,1%) кислорода как катализатора. Это белое твердое вещество с температурой размягчения 108—115° С и молекулярной массой 20000—30000.

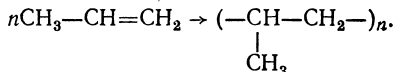
Полиэтилен низкого давления. В 1955 г. немецкий химик К. Циглер и его сотрудники разработали способ получения полиэтилена с применением в качестве катализатора триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в смеси с хлоридами некоторых металлов (TiCl_3 , TiCl_4 и др.). Этот катализатор получил название

катализатора Циглера. В его присутствии полимеризация этилена протекает в среде углеводородов при нормальном давлении и температуре 20—50° С. Полученный таким способом полиэтилен представляет собой белый порошок с температурой размягчения 125—138° С и молекулярной массой 30000—40000. Изделия из него обладают высокими механическими свойствами.

Полиэтилен среднего давления (впервые был получен в США и назван марлекс) производится при давлении 35—70 атм и температуре 120—140° С в среде углеводородного растворителя и в присутствии оксидов хрома или ванадия, нанесенных на оксид алюминия или на силикагель. Он представляет собой белый порошок с молекулярной массой 25000—35000 и температурой размягчения 110—125° С.

Полиэтилен легче воды, не растворяется в воде и спиртах, растворяется в ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилол), устойчив к кислотам и щелочам. Полиэтилен идет на изготовление изоляции проводов и кабелей (в смеси с полиизобутиленом), упаковочного материала, различной тары, бутылей, пробок, мешков, посуды, труб, деталей технического назначения и предметов домашнего обихода, игрушек и т. д.

Полипропилен получают путем полимеризации пропилена:



Долгое время не удавалось получить твердый полипропилен. Образовывались лишь маслообразные полимеры с молекулярной массой 400—500. В 1955 г. итальянский химик Дж. Натта, применив катализатор Циглера ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_3$), получил твердый высокомолекулярный полипропилен (молекулярная масса более 30000).

Исследования показали, что этот полипропилен обладает стереорегулярной (упорядоченной) молекулярной структурой (высокой степени кристалличности), благодаря чему у него оказались лучшие свойства, чем у полимеров с нестереорегулярным строением молекулы (аморфные полимеры).

Установлено, что и другие полимеры, полученные с помощью катализатора Циглера, имеют упорядоченное строение и в связи с этим обладают более высокими температурами размягчения, лучшими механическими показателями; они более устойчивы к действию химических реагентов (растворителей, кислот и щелочей, кислорода и др.). Поэтому изделия из них более прочные, чем из аморфных полимеров.

Полимеризация под влиянием катализатора Циглера носит, видимо, анионный характер. Рост цепи происходит закономерно с монотонным присоединением мономера к растущей полимерной цепи. Такой тип присоединения называют «голова к хвосту».

При катионной полимеризации также могут образовываться стереорегулярные полимеры. Если в стереорегулярном полимере замещающая группа (например, метильная в полипропилене) располагается всегда по одну сторону от макромолекулы и повторение одинаковых участков происходит через два атома углерода, то такая структура полимера называется *изотактической* (от слов *isos* — равный, *taxis* — размещенный в определенном порядке) (рис. 51).

При расположении замещающей группы то с одной, то с другой стороны макромолекулы и повторении одинаковых участков через четыре атома углерода структуру полимера называют *синдиотактической* (рис. 52).

Беспорядочное размещение алкильных остатков называется *атактической* структурой полимера.

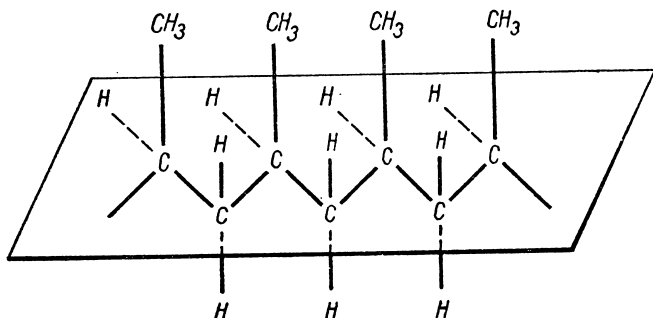


Рис. 51. Изотактическая структура полимера.

Полипропилен представляет собой белый порошок с высокой температурой размягчения ($167\text{--}170^\circ\text{C}$). При обычной температуре полипропилен не растворяется в органических растворителях (только слегка набухает).

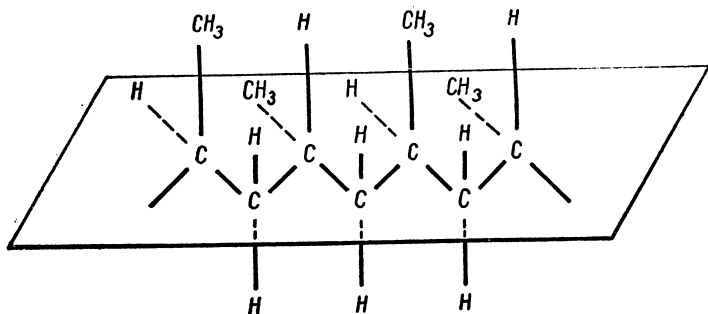


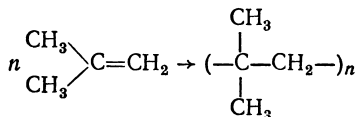
Рис. 52. Синдиотактическая структура полимера.

При нагревании выше 80°C он начинает растворяться в ароматических растворителях (бензоле, толуоле и др.). На полипропилен не действуют кислоты и щелочи.

Из полипропилена производят пленку, упаковочный материал, бутылки, пробки, мешки, емкости, трубы, предметы технического и домашнего обихода, лабораторную посуду, игрушки, изоляцию для проводов и кабелей, волокно. Из полипропиленового волокна

изготавливают ткани, похожие на шерсть, шелк, хлопок или лен (в зависимости от выделки ткани), сети, канаты и др.

Полиизобутилен получают путем полимеризации изобутилена:



Изобутилен — газ с температурой кипения -7°C . В промышленности его получают из газов крекинга нефтяных продуктов, а также дегидратацией изобутилового спирта.

Для получения полиизобутилена применяют катионную полимеризацию при температуре от -80 до -100°C в присутствии BF_3 , AlCl_3 или SnCl_4 . Реакционную смесь охлаждают жидким этиленом.

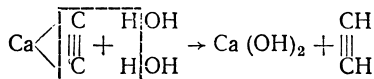
Полимеры изобутилена имеют консистенцию от вязких жидкостей до каучукоподобных твердых веществ. Они применяются в различных клеевых составах, для пластификации пластических масс, получения обкладочных листов и антикоррозионных защитных пленок химической аппаратуры, изоляции проводов и кабелей, в составе различных резиновых смесей, в качестве добавок к смазочным маслам и др.

Важнейшее техническое значение имеют продукты совместной полимеризации изобутилена с изопреном и дивинилом (см. стр. 420). При этом получают каучукоподобные продукты, которые носят название бутилкаучуков. Они применяются для изготовления автомобильных камер.

Ацетилен имеет наибольшее значение среди углеводородов с одной тройной связью и общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Это бесцветный газ, в чистом виде со слабым эфирным запахом. Неочищенный ацетилен, полученный из карбида кальция, имеет неприятный запах, обусловленный примесями фосфористого водорода и сероводорода.

Ацетилен является ненасыщенным соединением, поэтому для него характерны реакции присоединения. Он легко окисляется и способен к реакциям полимеризации.

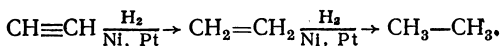
В промышленности ацетилен получают из метана и из карбида кальция (при разложении карбида кальция водой):



Химические свойства. Реакции присоединения ацетилена проходят в две стадии: вначале тройная связь переходит в двойную, а затем двойная — в одинарную.

Присоединение водорода (гидрирование ацетилена) протекает в присутствии катализатора (Ni, Pt и др.). Создавая соответствующие условия, можно остановить реакцию на первой стадии. Разработан промышленный способ получения этилена гидрированием ацетилена. Течение реакции гидрирования зависит от активности

катализатора. В присутствии мелкоизмельченных никеля или платины реакция обычно проходит с образованием этана:



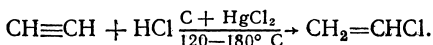
Присоединение галогенов происходит очень энергично:



Присоединение галогеноводородов происходит согласно правилу Марковникова:

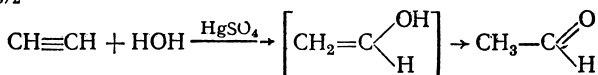


Гидрохлорирование ацетилена применяется в промышленном производстве хлористого винила. Смесь газов, состоящую из ацетилена и хлороводорода, нагретую до 120—180° С, пропускают через активированный уголь, насыщенный сулемой (хлорной ртутью):



Хлористый винил применяют для получения полихлорвинила.

Присоединение воды (гидратация ацетилена) протекает в присутствии катализатора — солей двухвалентной ртути HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:



Вначале образуется неопределенный (виниловый) спирт, который затем изомеризуется в уксусный альдегид.

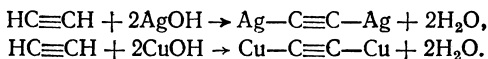
Русский химик А. П. Эльтеков показал, что неопределенные спирты, у которых спиртовая группа находится при углеродном атоме с двойной связью, неустойчивы и изомеризуются в альдегиды или кетоны.

Реакцию гидратации ацетилена в 1881 г. открыл русский химик М. Г. Кучеров. Реакция Кучерова используется для технического получения уксусного альдегида, являющегося важным исходным веществом в промышленном синтезе. Из уксусного альдегида получают пластмассы, этиловый спирт (при его восстановлении), уксусную кислоту (при его окислении) и др.

Ацетилен и ацетиленовые углеводороды окисляются под действием окислителей. При энергичном окислении происходит разрыв молекулы в месте тройной связи.

Водородные атомы, находящиеся при атомах углерода с тройной связью, обладают способностью замещаться металлами. В этих реакциях ацетилен и его гомологи ведут себя как слабые кислоты.

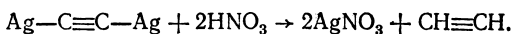
Например, при пропускании ацетилена через аммиачные растворы солей серебра или меди выпадают осадки металлических производных, которые называются *ацетиленидами*:



Ацетилениды меди и серебра взрываются от удара.

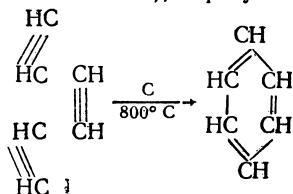
Ацетиленидом является также карбид кальция $\text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \\ \text{|||} \end{array}$

При действии кислот на ацетилениды выделяется ацетилен:

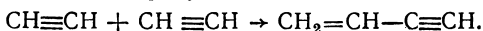


Карбид кальция разлагается даже водой.

Ацетилен и ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться. Направление реакции полимеризации зависит от условий ее проведения. Если ацетилен пропускать через раскаленный уголь (температура около 800°C), образуется бензол:



В присутствии солей закиси меди, которые служат катализатором, ацетилен полимеризуется в винилацетилен:



Полимеризация проходит с перемещением атома водорода, поэтому ее называют *миграционной*.

Винилацетилен является важным промежуточным продуктом при получении хлоропренового каучука.

Ацетилен горит на воздухе ярким коптящим пламенем, так как содержит большой процент углерода. В ацетиленовых горелках, где благодаря специальному устройству достигается смешение ацетилена с большим количеством воздуха, он горит ослепительным пламенем без копоти. При горении ацетилена в кислороде выделяется значительное количество тепла, температура пламени достигает 3200°C . Ацетилен-кислородное пламя применяют при автогенной сварке и для резки металлов.

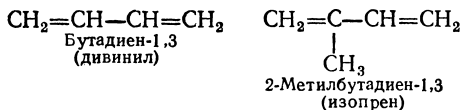
Жидкий ацетилен легко взрывается даже от сотрясения. Поэтому его хранят в виде растворов в ацетоне в стальных баллонах в сжатом состоянии. Для автогенной сварки ацетилен получают из карбида кальция в специальных аппаратах. Смесь ацетилена с воздухом (содержание ацетилена от 3 до 82%) чрезвычайно взрывоопасна.

Применение ацетилена. Ацетилен является исходным продуктом для получения ряда химических соединений: этилового спирта, уксусной кислоты, синтетического каучука, полихлорвиниловых и полифторвиниловых пластмасс и др. Хлорпроизводные, получаемые из ацетилена, являются превосходными растворителями жиров и серы.

Диеновые углеводороды (общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) содержат две кратные связи.

Согласно международной номенклатуре наличие одной двойной связи в молекуле углеводорода обозначается окончанием *-ен* (этан — этен, пропан — пропен), а наличие двух связей — окончанием *-диен*. Поэтому углеводороды с двумя двойными связями называются *диеновыми*. Взаимное расположение двойных связей

может быть различным. Из углеводов с двумя двойными связями наибольшее практическое значение имеют углеводороды с *конъюгированной*, или *сопряженной*, системой двойных связей, т. е. такие, в молекулах которых двойные связи разделены одной простой связью. Это бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен):



Дивинил представляет собой бесцветный газ, который сжимается при -5°C , а изопрен — бесцветную жидкость, кипящую при 34°C . Все диеновые углеводороды являются непредельными

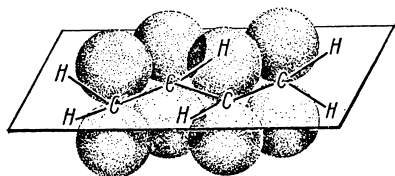
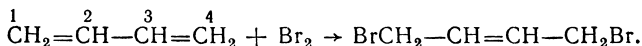
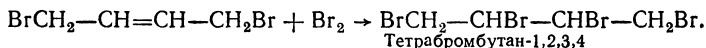


Рис. 53. Расположение π -электронных облаков в молекуле Бутадиена-1,3.

соединениями и для них характерны прежде всего реакции присоединения по двойным связям. Углеводороды с сопряженными двойными связями имеют ряд характерных особенностей. Они обладают большой реакционной способностью, и присоединение происходит к первому и четвертому атомам углерода, при этом между вторым и третьим атомами углерода возникает двойная связь:



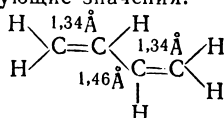
При избытке брома происходит присоединение его по обоим двойным связям:



* * *

Природа сопряженных двойных связей

Рентгеноструктурный анализ позволил установить межъядерные расстояния и величины валентных углов. Для бутадиена-1,3 эти величины имеют следующие значения:

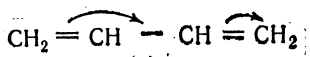


Как видим, длина связи C_2-C_3 меньше, чем длина обычной одинарной связи $\text{C}-\text{C}$. Результаты квантовомеханических расче-

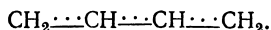
тов показывают, что строение углеводородов с сопряженными двойными связями существенно отличается от строения углеводородов с двумя изолированными двойными связями. В бутадиене-1,3 все атомы расположены в одной плоскости, а облака π -электронов размещены перпендикулярно плоскости молекулы. Они взаимодействуют между собой, образуя обобщенное π -электронное облако (рис. 53).

Взаимное влияние π -электронных облаков приводит к заметному изменению длины связи между вторым и третьим атомами углерода бутадиена-1,3. Получается уже не обычная связь с межатомным расстоянием 1,54 Å, а связь, приближающаяся к двойной. Длина этой связи равняется 1,46 Å.

Этот процесс приводит к выравниванию связей и называется *сопряжением*. Сопряжение связей упрощенно можно изобразить следующей схемой:



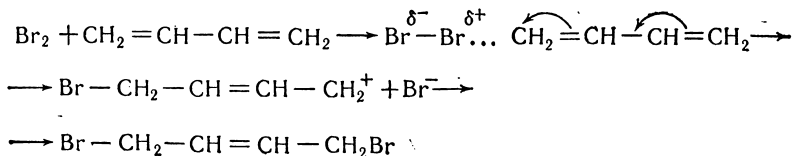
или пунктиром, подчеркивающим выравнивание связей:



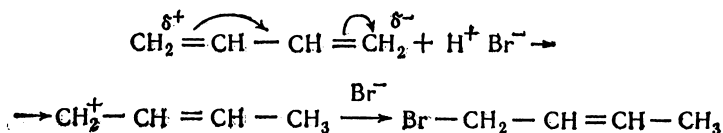
Органические реакции обычно направлены в сторону образования соединений с меньшим запасом энергии. Энергия образования бутадиена-1,3 определена экспериментальным путем. Она оказалась равной 782,5 ккал/моль. Энергия, вычисленная как сумма энергий связей, равна 778,4 ккал/моль. Значит, реальный бутадиен-1,3 устойчивее, чем можно было ожидать на основании аддитивной схемы, на 4,1 ккал/моль. В результате сопряжения наблюдается выигрыш энергии, приводящий к стабилизации молекулы. Эта дополнительная энергия называется *энергией сопряжения*.

Как указывалось выше, реагенты, воздействуя на облака π -электронов, вызывают перераспределение электронной плотности и поляризацию молекулы. Этим и объясняются характерные особенности углеводородов с сопряженными двойными связями.

Механизм реакции между бромом и дивинилом можно представить следующим образом. Молекула брома является частично поляризованной. Как и при реакции брома с другими ненасыщенными соединениями, полярная молекула брома вызывает у одного из крайних углеродных атомов в молекуле дивинила увеличение электронной плотности и одновременно поляризацию всей молекулы. К полярной молекуле дивинила вначале присоединяется катион брома, а затем, в второй стадии, к образовавшемуся карбокатиону присоединяется анион брома:



Аналогично к дивинилу присоединяется бромоводород:



Особенно характерным свойством углеводов с сопряженной системой двойных связей является их большая склонность к полимеризации, в результате которой образуются *каучукоподобные полимеры*.

Каучук может быть натуральным (природным) и синтетическим. Народнохозяйственное значение каучука огромно. Колоссальные количества каучука потребляют автомобильная, авиационная, тракторная, электротехническая и ряд других отраслей промышленности.

Натуральный каучук получают из латекса — млечного сока некоторых тропических растений, преимущественно гевеи, родиной которой является Бразилия.

Латекс представляет собой водную дисперсию каучука. При прибавлении небольшого количества уксусной кислоты каучук свертывается и отделяется от жидкости. Выделенный таким образом каучук вальцуют, просушивают и коптят для предохранения от плесневения и порчи.

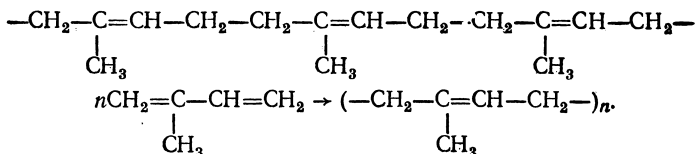
Каучук хорошо растворяется в некоторых органических растворителях: бензоле, бензине, сероуглероде. При низкой температуре он становится хрупким, а при нагревании — липким. Для улучшения механических и химических свойств каучука его *вулканизируют*, превращая в резину.

Вулканизация может быть горячей или холодной. При горячей вулканизации каучук нагревают с серой, при холодной — непродолжительное время обрабатывают раствором серы в сероуглероде или хлористой сере. Каучук с большим содержанием серы (до 32%) является твердым веществом и называется *эбонитом*. Из эбонита производят детали электротехнического назначения.

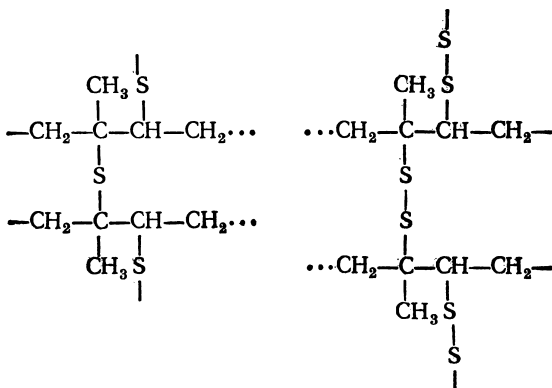
Обычно для изготовления резиновых изделий их сначала формуют из смеси каучука, серы, наполнителей (сажи, мела, глины) и ускорителей вулканизации, а затем подвергают горячей вулканизации. В качестве ускорителей вулканизации применяют некоторые органические вещества, например меркаптаны.

При производстве плащей ткань пропитывают каучуком, а затем проводят холодную вулканизацию. Холодная вулканизация применяется в производстве различных тонких и мелких изделий (перчатки, тонкие трубки, прорезиненные ткани и др.).

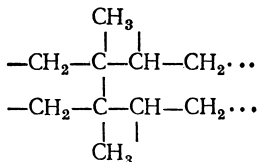
Натуральный каучук является полимером изопрена. Это высокомолекулярный неопределенный углеводород элементарного состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где n равно в среднем 2500. Молекулярная масса природного каучука колеблется в пределах 150 000—500 000. При образовании молекул каучука изопрен полимеризуется в длинные цепи следующего строения:



При вулканизации сера химически связывается с каучуком. Сущность процессов вулканизации заключается в образовании новых поперечных связей между полимерными цепями. Происходит сшивка молекул каучука атомами серы. Эти поперечные связи (мостики) состоят из одного или двух атомов серы и возникают большей частью за счет присоединения серы к полимеру в месте двойных связей:



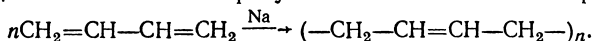
Вулканизацию каучука вызывают также вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы. При этом также происходит сшивка молекул каучука в результате образования поперечных связей:



Химический состав и физико-химические свойства синтетических каучуков разнообразны и значительно отличаются от свойств натурального каучука.

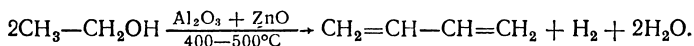
Разработаны способы получения различных видов каучука. В настоящее время вырабатываются каучуки общего назначения (для различных видов резиновой продукции) и каучуки специального назначения (морозостойкие, масло- и бензостойкие и др.). Обычно каучуки классифицируют по названию мономеров, используемых для их получения.

Натрийбутадиеновый каучук СКБ получают в результате полимеризации бутадиена при температуре около 60° С, давлении 7—6 атм в присутствии металлического натрия:

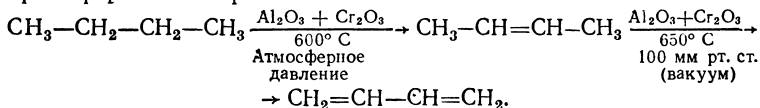


СКБ принадлежит к каучукам общего назначения. Из него изготовляют шины, технические изделия, резиновую обувь, изоляцию для проводов и др.

Натрийбутадиеновый каучук является одним из первых синтетических каучуков. Русский ученый С. В. Лебедев разработал промышленный синтез бутадиена из спирта и предложил метод его полимеризации. По способу С. В. Лебедева бутадиен получают, пропуская пары этилового спирта над смесью оксида алюминия и оксида цинка (3 : 1) при температуре 400—500° С:

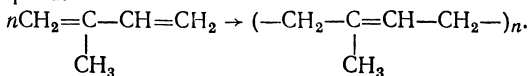


В промышленности бутадиен получают путем дегидрирования нормального бутана, который выделяется из газов, образующихся при переработке нефти:



В настоящее время СКБ теряет свое значение, уступая натуральному и другим видам каучука. Разработан способ синтеза стереорегулярного бутадиенового каучука. Он отличается от СКБ лучшими свойствами: большой эластичностью, износостойкостью, значительно лучшей морозостойкостью и др.

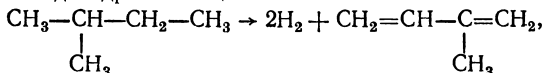
Изопреновый каучук получают путем полимеризации изопрена:



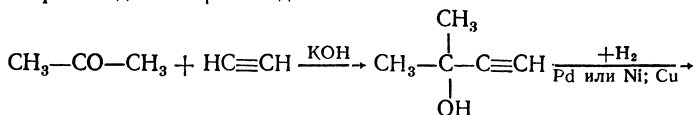
При применении катализатора типа катализатора Циглера получается стереорегулярный изопреновый каучук СКИ-3, практически идентичный натуральному каучуку. В основном СКИ-3 применяется для производства шин. Впервые изопрен был получен при сухой перегонке натурального каучука.

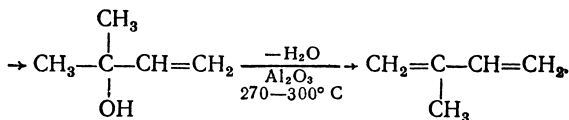
Промышленное производство изопрена осуществляется:

1) путем дегидрогенизации изопентана:

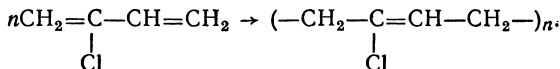


2) из ацетилена и ацетона по методу А. Е. Фаворского. Реакция происходит в три стадии:

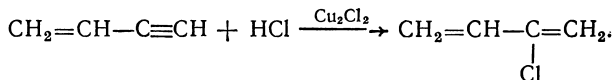




Хлоропреновый каучук получают полимеризацией хлоропрена:



Хлоропрен представляет собой жидкость с температурой кипения 59°C . Он образуется в результате присоединения хлороводорода к винилацетилену в присутствии хлорида меди:

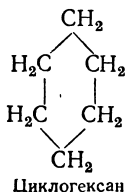
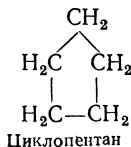
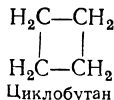
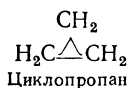


Хлоропреновый каучук обладает высокой устойчивостью к действию света, масел и растворителей, поэтому его применяют для производства различных деталей машин и аппаратов.

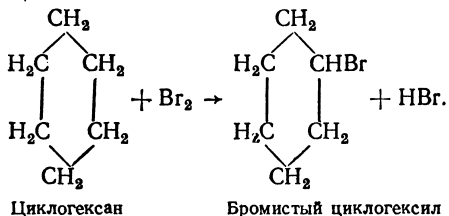
Промышленностью производится ряд других видов каучука, например бутилкаучук, бутадиенстирольный каучук, бутадиеннитрильный каучук, фторсодержащие, полисилоксановые и другие каучуки, имеющие как общее, так и специальное назначение.

§ 105. Циклопарафины

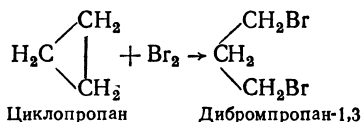
Существует большая группа углеводородов, в которых молекулы состоят из цепей углеродных атомов, замкнутых в кольца, или циклы. Такие углеводороды называются *полиметиленовыми* или *циклопарафинами*. Общая формула их C_nH_{2n} . Полиметиленовые углеводороды обычно носят название соответствующих парафиновых углеводородов с приставкой *цикло-*, например:



Первые два представителя ряда (циклопропан и циклобутан) при нормальных условиях — газы, следующие — жидкости, высшие полиметиленовые углеводороды — твердые вещества. По химическим свойствам циклопарафины близки к парафиновым углеводородам. Например, при действии на них галогенов происходит реакция замещения:



Исключением являются циклопропан и циклобутан. Они по химическим свойствам напоминают ненасыщенные углеводороды. При реакции с галогенами происходит раскрытие кольца и присоединение галогена по концам цепи:

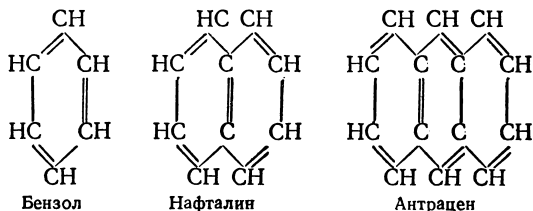


Аномальные свойства циклопропана и циклобутана объясняются напряженностью трех- и четырехчленных циклов. Наиболее устойчивыми циклами являются пятичленные и шестичленные.

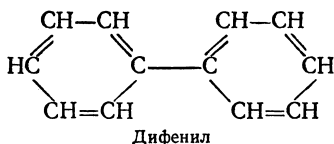
В природе циклопарафины встречаются в некоторых сортах нефти (бакинская нефть почти полностью состоит из циклических углеводородов). Поэтому эти углеводороды также называются *нафтенами*.

§ 106. Ароматические углеводороды

Номенклатура и изомерия ароматических углеводородов. Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . Ароматическими называются углеводороды, в молекулах которых содержатся ядра бензола. Ароматические углеводороды могут быть более сложными, чем бензол, и содержать несколько конденсированных бензольных ядер (нафталин C_{10}H_8 , антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ и др.).

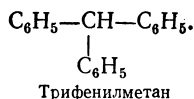
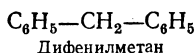
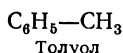


Бензольные ядра могут быть также соединены между собой простой связью (дифенил и его производные):



Остаток бензола $\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH=CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$, или C_6H_5- , называется *фенилом*.

Ядра бензола могут соединяться с остатками жирных углеводов, например метана:

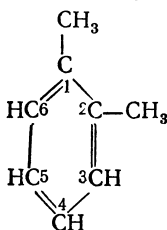


Такие углеводороды называются *жирноароматическими*.

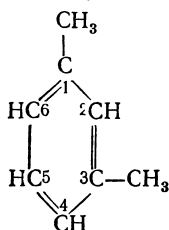
Многие ароматические углеводороды и их гомологи, которые широко применяются в практике, имеют тривиальные названия (бензол, нафталин, антрацен, толуол, ксилол и др.).

Для наименования гомологов ароматических углеводородов очень полезной оказалась рациональная номенклатура. Согласно рациональной номенклатуре, гомологи ароматических рядов углеводородов рассматриваются как производные простейших углеводородов (бензола, нафталина, антрацена и др.), в которых водородные атомы замещены радикалами. Например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ — метилбензол (толуол), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ — диметилбензол (ксилол), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ — метилнафталин.

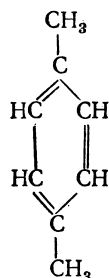
При наличии в ароматических ядрах двух и более заместителей возможна изомерия, которая зависит от расположения заместителей относительно друг друга. Так, в молекулах дивалентных производных бензола два заместителя могут находиться в трех различных положениях, образуя три изомера:



o-Ксилол
(1, 2-диметилбензол)



m-Ксилол
(1, 3-диметилбензол)

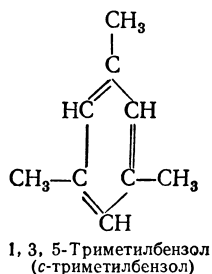
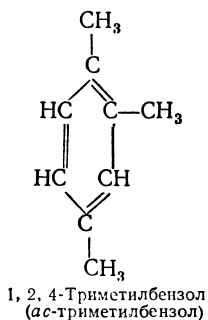
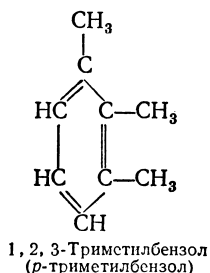


p-Ксилол
(1, 4-диметилбензол)

Для обозначения положений заместителей нумеруют атомы углерода в бензольном ядре или пользуются приставкой *орто*-, *мета*-, *пара*-. Первый углеводород (изомер ксилола) называется 1,2-диметилбензолом или *орто*-диметилбензолом, или *орто*-ксилолом; второй изомер — 1,3-диметилбензолом, или *мета*-диметилбензолом, или *мета*-ксилолом; третий изомер — 1,4-диметилбензолом или *пара*-диметилбензолом, или *пара*-ксилолом. Обычно пишут сокращенно *о*-диметилбензол, *м*-диметилбензол, *п*-диметилбензол.

Нумерацию ядер и обозначения *о*-, *м*- и *п*- применяют и при наименованиях других производных ароматических углеводородов.

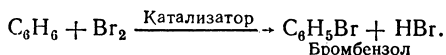
В группе ароматических углеводородов могут быть и другие виды изомерии. Например, $C_8H_5C_2H_5$ — этилбензол изомерен ксилолам $C_8H_4(CH_3)_2$, изопропилбензол $C_8H_5C_3H_7$ изомерен метилэтилбензолам и триметилбензолам. Последний существует в виде трех изомеров: 1,2,3-триметилбензола, или рядового *р*-триметилбензола и 1,2,4-триметилбензола, или асимметричного *ас*-триметилбензола и 1,3,5-триметилбензола, или симметричного *с*-триметилбензола:



Бензол был открыт в 1825 г. английским физиком М. Фарадеем в светильном газе. Этот углеводород представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость с температурой кипения $+80^\circ C$ и температурой плавления $+5^\circ C$. Он обладает своеобразным запахом, горит сильно коптящим пламенем, легче воды и не растворяется в ней. Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь.

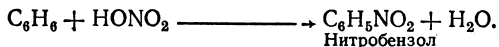
Если судить по молекулярной эмпирической формуле бензола C_6H_6 , то можно предположить, что бензол является сильно ненасыщенным соединением. Однако химические свойства бензола не подтверждают этого предположения. Наоборот, для бензола более характерны реакции замещения, и при обычных условиях бензол не дает реакций, свойственных непредельным углеводородам. Бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

При действии галогенов в присутствии катализаторов (железные стружки, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и др.) происходит реакция замещения:



Бромбензол представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 156°C , нерастворимую в воде, тяжелее воды.

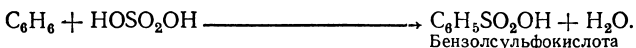
При действии концентрированной азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты атом водорода в молекуле бензола замещается нитрогруппой NO_2 . Эта реакция носит название реакции *нитрования*:



Серная кислота служит катализатором процесса. Смесь азотной и серной кислот в данной реакции называется *нитрующей смесью*.

Нитробензол представляет собой светло-желтую жидкость с температурой кипения 210°C . Не растворяется в воде, тяжелее воды. Имеет запах горького миндаля. Ядовит.

При нагревании бензола с концентрированной серной кислотой происходит замещение атома водорода на остаток серной кислоты (сульфогруппу) и образуется бензолсульфокислота. Эта реакция носит название реакции *сульфирования*:

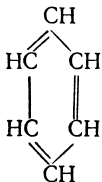


Бензолсульфокислота является сильной кислотой. Она образует с металлами соли, многие из которых растворимы в воде.

Реакции нитрования и сульфирования характерны для ароматических соединений и имеют огромное практическое значение, так как нитропроизводные и сульфопроизводные являются промежуточными продуктами в ряде синтезов.

Строение бензола. В свое время было предложено много вариантов структурных формул бензола, но ни одна из них не смогла удовлетворительно объяснить его особые свойства. Цикличность строения бензола подтверждается тем фактом, что его однозамещенные производные (например, бромбензол) не имеют изомеров. Если бы структурная формула бензола была незамкнутой (например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$), то должно было бы существовать несколько изомеров однозамещенных производных бензола.

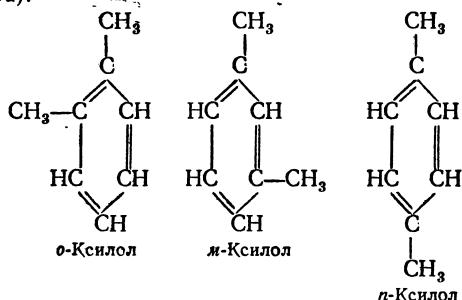
Наиболее распространенной является структурная формула бензола, предложенная немецким химиком А. Кекуле в 1865 г. Он предположил, что бензол представляет собой шестичленный цикл, содержащий три двойные связи:



Согласно этой формуле для любых двузамещенных производных бензола возможны четыре изомера, а их известно только три.

Например, гомолог бензола с двумя метильными группами — ксилол существует в виде трех изомеров: *о*-ксилола, *м*-ксилола

и *п*-ксилола (на основании формулы Кекуле возможно написать четыре изомера):



Кекуле допустил, что в бензоле происходит непрерывное перемещение (осцилляция) двойных связей:

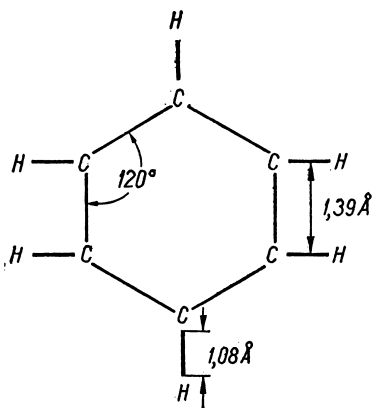
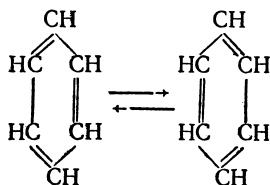


Рис. 54. Схема строения молекулы бензола.

сторона которого равна $1,39 \text{ \AA}$. Значит, нет никакого чередования двойных и простых связей, а имеется шесть одинаковых связей (рис. 54).

Для написания формулы бензола и его производных пользуются формулой Кекуле. Обычно ее упрощают, изображая лишь пра-

Однако некоторые экспериментальные факты не удавалось объяснить и с позиций осцилляционной гипотезы строения бензола. Например, выше указывалось, что расстояние между центрами атомов углерода, связанных одинарной связью, равно $1,54 \text{ \AA}$, а между центрами атомов углерода, связанных двойной связью, — $1,34 \text{ \AA}$. Исследования бензола и его гомологов с помощью рентгеноструктурного анализа показали, что кольцо бензола полностью симметрично и лежит в одной плоскости. Все связи атомов углерода, составляющих бензольное кольцо, равноценны. В молекуле бензола все расстояния между атомами углерода совершенно одинаковы. Ядро бензола является правильным шестиугольником,

вильный шестиугольник с чередующимися простыми и двойными связями или кружком посередине:



* * *

Немецкий химик Э. Хюккель применил к ароматическим соединениям квантовомеханическую теорию и показал, что шесть

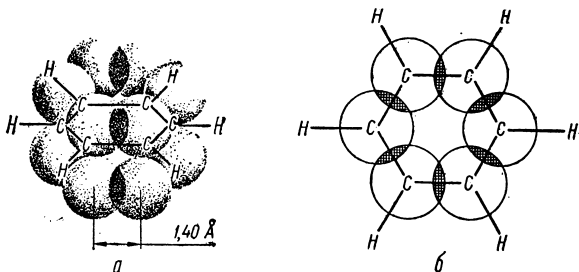


Рис. 55. Схема перекрывания π -электронных облаков в молекуле бензола: а — пространственная электронная модель, б — вид сверху.

π -электронов молекулы бензола располагаются в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, взаимно перекрываются и образуют замкнутое электронное облако. Такое расположение электронного облака обуславливает особый характер так называемой ароматической связи углеродных атомов в бензоле.

На рис. 55 схематически представлено перекрывание облаков π -электронов в молекуле бензола. На рис. 56 изображена структурная модель молекулы бензола по Стюарту—Бриглебу.

Правила замещения в бензольном ядре. Если в бензольном ядре уже есть какой-либо заместитель, то второй заместитель занимает определенное положение, зависящее от характера первого заместителя. Все заместители по характеру их направляющего (ориентирующего) действия можно разделить на две группы.

Заместители первого рода направляют вводимые заместители в *орто*- и *пара*-положения. Это Cl , Br , I , $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Они, как правило, не содержат кратных связей.

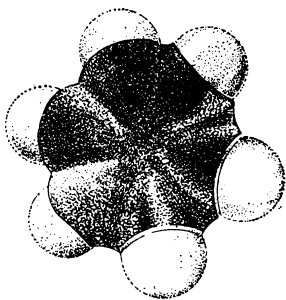


Рис. 56. Пространственная модель Стюарта—Бриглеба молекулы бензола.

Заместители второго рода направляют второй заместитель в *мета*-положение. К ним относятся группы $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{S}(=\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}^+\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

Для этих заместителей характерно наличие кратных связей или положительного заряда.

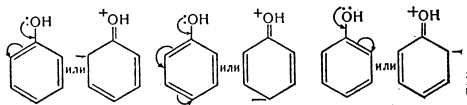
Необходимо отметить, что правила замещения не имеют абсолютного значения. Обычно образуется смесь изомеров, но один из них преобладает. Например, при нитровании нитробензола получается 93% *м*-динитробензола, 6% *о*-динитробензола и 1% *п*-динитробензола. Правила замещения в бензольном ядре имеют большое практическое значение, так как они позволяют определить преимущественное направление реакции.

Следует отметить, что заместители первого рода, кроме галогенов, облегчают реакции замещения, а заместители второго рода их всегда затрудняют.

* * *

Влияние заместителей на реакции замещения в бензольном ядре объясняется электронной теорией.

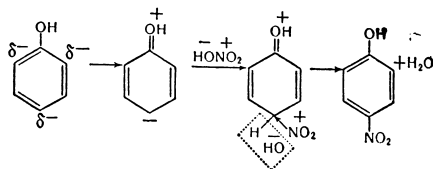
Заместители первого рода являются донорами электронов. Они содержат атомы, имеющие неподеленные пары электронов, облака которых легко смещаются в сторону бензольного ядра, увеличивая на нем электронную плотность. При сдвиге электронных облаков наибольшая электронная плотность возникает у атомов углерода в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к первому заместителю. Это схематически можно представить следующим образом:



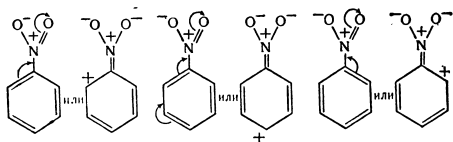
Стрелками показано смещение облака π -электронов бензольного ядра и неподеленной пары электронов атома кислорода.

Благодаря повышению электронной плотности, т. е. отрицательного заряда, в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра водородные атомы становятся наиболее подвижными, и при действии галогенов, азотной кислоты, серной кислоты и других реагентов, образующих положительно заряженные атомы или группы атомов (катионы или катионоидные остатки молекул — электрофильные группы), происходит притяжение последних к отрицательно заряженным *о*- и *п*-углеродным атомам, а затем вытеснение катиона водорода, который может соединяться с анионом действующего

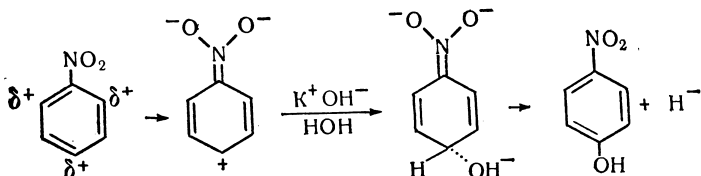
реагента. Происходит так называемая *реакция электрофильного замещения*:



Заместители второго рода являются электроноакцепторными. Они оттягивают электроны. При этом π -электронное облако бензольного ядра смещается в их сторону, что вызывает понижение электронной плотности всего бензольного ядра, особенно на *о*- и *п*-углеродных атомах:



При наличии в бензольном ядре заместителей второго рода электронная плотность относительно больше на *мета*-атомах углерода, вследствие чего при действии электрофильных реагентов замещение идет преимущественно в *мета*-положение. При действии же нуклеофильных реагентов (имеющих сродство к положительно заряженным частицам), способных образовывать анионы или нуклеофильные группы, например NaOH , NaNH_2 , последние притягиваются к положительно заряженным *о*- и *п*-углеродным атомам, и может произойти вытеснение отрицательно заряженного иона водорода, который затем отдаст электроны, т. е. окислится. Окисление происходит за счет кислорода воздуха или какого-либо другого реагента. Например, нитробензол при сплавлении с едким кали образует *п*-нитрофенол:

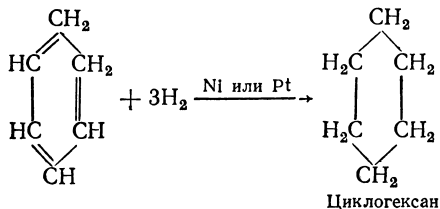


В этой реакции анион водорода окисляется другими молекулами нитробензола. При действии нуклеофильных реагентов происходит так называемый нуклеофильный механизм замещения.

Бензол в некоторых случаях проявляет характер неопределенного соединения и может присоединять водород и галогены. Однако реакции присоединения здесь протекают с большим трудом.

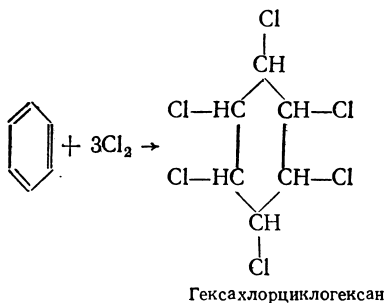
Необходимы особые условия: высокая температура и давление, катализаторы, облучение ультрафиолетовым светом.

Например, гидрирование бензола протекает в присутствии никеля или платины при температуре около 200° С и давлении около 50 атм:



Эта реакция обратима. При температуре около 300° С и нормальном давлении проходит процесс *дегидрогенизации* — отщепление шести атомов водорода.

Присоединение хлора к бензолу происходит при освещении реакционной смеси солнечным светом. Под влиянием ультрафиолетовых лучей к бензолу присоединяется шесть атомов хлора и образуется гексахлорциклогексан:



В промышленности реакцию проводят в жидкой фазе при температуре 15—40° С в освинцованных изнутри стальных аппаратах, снабженных ртутно-кварцевыми лампами.

Гексахлорциклогексан называют еще гексахлораном. Он широко применялся как средство для уничтожения насекомых. Вещества, применяемые для борьбы с насекомыми — вредителями сельского хозяйства, называются *инсектицидами*.

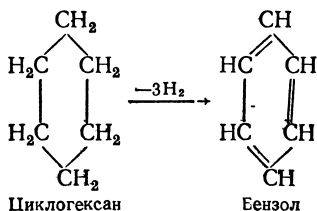
Получение ароматических углеводородов. Бензол и ряд его гомологов получают из каменноугольной смолы, образующейся при коксовании угля.

В каменноугольной смоле содержится множество различных соединений, большая часть которых используется в химической промышленности. Из отдельных фракций каменноугольной смолы выделяют чистые вещества: бензол, толуол, ксилолы, фенолы, нафталин, антрацен и др.

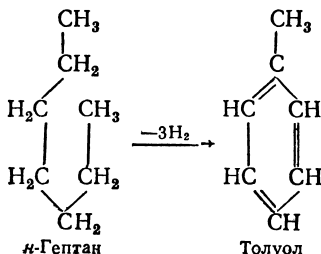
В настоящее время ароматические углеводороды получают также из нефти. При специальной обработке нефти и нефтяных

фракций образуется значительное количество ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды получают также при каталитическом *риформинге* нефти. Существует две разновидности каталитического риформинга: 1) *платформинг* — нагревание нефти при температуре 500° С и давлении 25—50 атм в присутствии платинового катализатора. Если подвергать платформингу бензиновую фракцию с температурой кипения 65—105° С, то получают главным образом бензол и толуол; 2) *гидроформинг* — нагревание нефтяных фракций при температуре 500° С и давлении 17—20 атм в присутствии алюмокобальтового катализатора.

При каталитическом риформинге происходит процесс дегидрогенизации I:

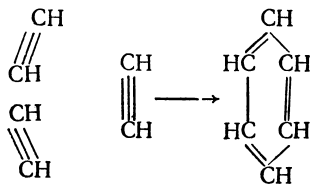


и дегидроциклизации II:



Ароматические углеводороды могут быть получены синтетическими методами, из которых мы отметим только один.

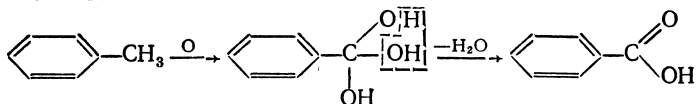
Еще в 1866 г. Бертло наблюдал, что при нагревании ацетилена до 550—600° С образуется бензол. По наблюдениям Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского, полимеризация ацетилена в бензол происходит лучше всего при пропускании его через нагретые до 600—650° С трубки, наполненные активированным углем:



Использование бензола и ряда его гомологов лежит в основе промышленного органического синтеза многих ароматических

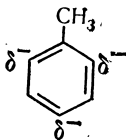
веществ, красителей, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, пластических масс и др.

Толуол (метилбензол, или фенилметан) $C_6H_5-CH_3$ — жидкость с характерным запахом, напоминающим запах бензола, кипит при $110^\circ C$. Применяется для получения бензойной кислоты, сахараина, взрывчатых веществ и др. При действии на толуол сильных окислителей (например, $KMnO_4$ в кислой среде) бензольное ядро не изменяется (сам бензол устойчив к окислению), а окисляется боковая цепь (в данном случае метильная группа), образуя карбоксильную группу:



* * *

Метильная группа в толуоле принадлежит к заместителям первого рода. Она создает повышенную электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра, что связано с положительным *индукционным эффектом*. Положительным индукционным эффектом обладают и другие алкилы



Индукционным эффектом (*I*-эффектом) называют смещение электронов, образующих σ -связь под влиянием различных атомов или групп атомов. При этом влиянию этих атомов или групп атомов подвергаются не только углеродные атомы, которые с ними связаны непосредственно, но и последующие атомы цепи.

Индукционный эффект атома или группы атомов может быть положительным и отрицательным. Положительный знак (*+I*-эффект) приписывают атомам или группам атомов, которые отталкивают электроны ($-CH_3$, $-CHR_2$, $-CR_3$). Отрицательный индукционный эффект (*-I*-эффект) вызывают атомы или группы атомов,

притягивающие электроны: $-\overset{+}{N}H_3$, $-\overset{+}{N}R_3$, $-NO_2$, $-C\equiv N$, $-COOH$, $-\overset{O}{C}(=O)H$, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-OH$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C_6H_5$.

В ароматических и ненасыщенных соединениях с сопряженными двойными связями существует эффект сопряжения, или так называемый *мезомерный эффект* (*M*-эффект). Этот эффект означает смещение электронов, образующих не σ -связи, а π -связи, т. е. электронов двойных или тройных связей, а также неподеленных электронных пар атомов азота, серы и кислорода, находящихся в цепи.

Мезомерный эффект может быть положительным и отрицательным.

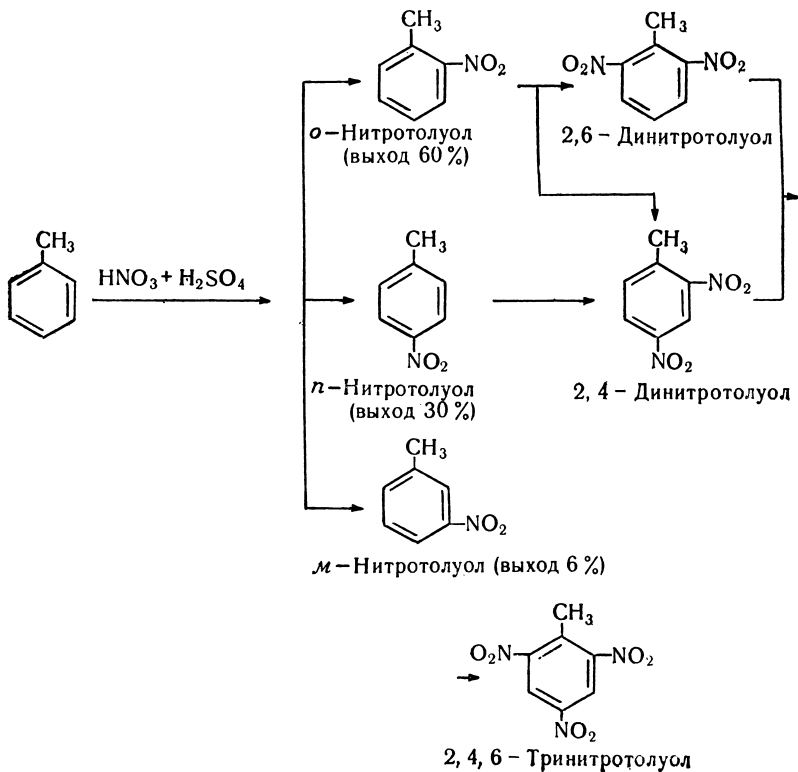
Положительным мезомерным эффектом (+*M*-эффектом) обладают группы, отдающие электроны (электроны неподеленных пар) ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CH}_3$). Отрицательный мезомерный эффект ($-M$ -эффект) имеют группы, оттягивающие электроны: ($-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}=\text{H}$, $-\text{COOH}$).



Индукционный эффект атомов или группы атомов может совпадать по знаку с мезомерным, но он может иметь и противоположный знак, например атом хлора обладает отрицательным индукционным эффектом и положительным мезомерным эффектом.

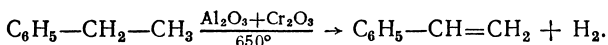
От мезомерного и индукционного эффектов атомов или групп атомов зависит и направляющее действие заместителей в ароматическом ядре.

При нитровании толуола получается преимущественно два изомера — *o*- и *p*-нитротолуолы. При дальнейшем нитровании *o*- и *p*-изомеры превращаются в динитротолуолы и, наконец, в 2,4,6-тринитротолуол:



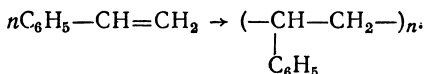
2,4,6-Тринитротолуол имеет техническое название *тротил* или *тол* и применяется в качестве весьма сильного взрывчатого вещества.

Этилбензол — бесцветная жидкость с температурой кипения 136°C . Его запах напоминает запах бензола. При окислении этилбензола, как и при окислении толуола, получается бензойная кислота. Этилбензол применяется в больших количествах для синтеза непредельного углеводорода — винилбензола, или стирола. Для этого этилбензол дегидрируют, пропуская пары его через трубки, наполненные смесью оксидов, например оксидов алюминия и хрома ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), при температуре около 650°C :



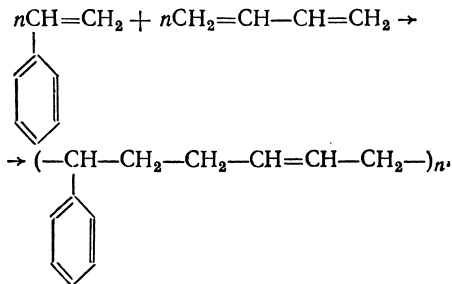
Радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$ называется *винилом*.

Стирол — бесцветная жидкость с температурой кипения 145°C . Легко полимеризуется (иногда даже самопроизвольно). При нагревании и применении инициаторов (катализаторов) процесс полимеризации протекает быстро и сопровождается образованием полистирола:



Полистирол представляет собой бесцветную твердую пластмассу, обладающую хорошими электроизоляционными свойствами. Из него изготовляют различные изделия: электро- и радиодетали, трубы, краны, посуду и др. Его применяют также для производства пенопластов.

Стирол легко сополимеризуется с другими мономерами: бутадиеном, метилметакрилатом и др. Наибольшее практическое значение имеет сополимер бутадиена со стиролом, называемый *бутадиенстирольным каучуком*:



Бутадиенстирольный каучук относится к каучукам общего типа. В зависимости от соотношения бутадиена и стирола при полимеризации образуется каучук с различными физико-химическими свойствами. Этот каучук прочнее натрийбутадиенового кау-

чука и применяется для изготовления автомобильных покрышек и камер, различных технических изделий, эбонита и др.

До последнего времени приближительно 80% мирового производства синтетического каучука составляло производство бутадиен-стирольного каучука.

§ 107. Природные источники углеводов

Природные и попутные газы. Во многих местах земного шара из трещин в земной коре выделяется горючий газ, называемый *природным*. Много газовых месторождений и в Советском Союзе. По добыче природного газа СССР стоит на втором месте в мире. В СССР месторождения газа имеются в Баку, Грозном, Дагестане, Саратове, Тюмени, на Украине и во многих других местах. На Украине широко известны Угерское, Дашавское и Шебелинское месторождения.

Состав природного газа разных месторождений различен; в него входят преимущественно метан и в небольшом количестве другие газообразные углеводороды (этан, пропан, бутаны, пентаны). Состав природного газа Дашавского месторождения: CH_4 — 97,8%; CH_3-CH_3 — 0,5%; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — 0,2%; бутаны — 0,1%; пентаны и более высокие углеводороды — 0,05%; CO_2 — 0,05%; N_2 — 1,3%.

Каждое месторождение нефти характеризуется наличием газообразных углеводородов, которые могут быть в растворенном или в свободном состоянии. Эти газы называются *попутными*. Состав попутных газов различен. Больше всего в них содержится метана. Например, состав попутных газов нефтяных месторождений Татарской АССР: CH_4 — 39%; CH_3-CH_3 — 20%; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — 18%; бутаны — 0,2%; пентаны и более высокомолекулярные углеводороды — 4,7%; CO_2 — 0,1%; N_2 — 11,5%.

Природные и попутные газы используются как в качестве топлива, так и в качестве сырья для химической промышленности. В качестве сырья используются отдельные углеводороды, например метан, пропан, бутан и другие, которые выделяют из смеси путем низкотемпературного фракционирования или путем сочетания абсорбции газов растворителями с последующим фракционированием.

Нефть — маслянистая жидкость от желтого или светло-бурого до черного цвета с характерным неприятным запахом. Нефть легче воды, ее плотность колеблется от 0,73 до 0,86. Нефть представляет собой смесь газообразных жидких и твердых углеводородов.

Кроме углеводородов, в нефти содержится небольшое количество нафтеновых кислот, сернистых и азотистых соединений.

В зависимости от месторождения нефть имеет различный состав. Больше всего предельных углеводородов содержится в американской нефти, добываемой в штате Пенсильвания. Бакинская нефть богата нафтеновыми углеводородами (до 90%). В грозненской нефти преобладают предельные углеводороды. Нефть некоторых месторождений, например острова Борнео, содержит много ароматических углеводородов.

Нефть является одним из основных источников жидкого топлива для двигателей внутреннего сгорания и ценным сырьем для

химической промышленности. Из веществ, добываемых из нефти, получают синтетические каучуки, пластические массы, химические волокна и многое другое (рис. 57).

Сырую нефть очищают. Ее освобождают от газа, воды, сернистых соединений, нафтеновых кислот и солей. Затем нефть подвергают фракционированной перегонке. При этом получают фракции: первую (при температуре до $120\text{--}150^\circ\text{C}$) — сырой бензин, вторую (при температуре $150\text{--}300^\circ\text{C}$) — сырой керосин, остаток — мазут, который содержит углеводороды, кипящие при температуре выше 300°C . Сырые бензин и керосин подвергают вторичной фракционной перегонке, в результате которой получают марки горючего специального назначения: различные виды авиационного и автомобильного бензина, осветительный, тракторный легкий и тракторный тяжелый керосин. Керосин является топливом для ракетных двигателей.

Мазут применяют как топливо для паровых котлов, он является сырьем для получения смазочных масел, вазелина и парафина. Его подвергают перегонке перегретым водяным паром (во избежание разложения углеводородов). Из мазута также получают различные виды минеральных масел, которые отличаются друг от друга вязкостью. Это различные машинные масла, автол, авиационные масла и др.

Остаток после перегонки нефти — твердая масса, которая называется нефтяным песком или нефтяным асфальтом.

При прямой разгонке нефти получают 5—14% бензина. Для увеличения выхода бензина за счет других фракций нефть подвергают крекингу. Крекинг нефти повышает выход бензина из сырой нефти до 65—70%. Большое значение имеют газы, которые выделяются при крекинге нефти. Они содержат непредельные углеводороды, которые являются сырьем для химической промышленности.

Каменный уголь используется непосредственно как топливо, а также для переработки на кокс, который необходим в больших количествах металлургической промышленности. Кокс нужен для выплавки железа из руд.

Получение кокса осуществляется на коксохимических заводах. Каменный уголь подвергается сухой перегонке (коксованию) путем нагревания в специальных коксовых печах без доступа воздуха до температуры 1000°C . При этом получается кокс — твердое пористое вещество, состоящее из углерода и золы.

Кроме кокса при сухой перегонке каменного угля образуются также летучие продукты, при охлаждении которых до $25\text{--}70^\circ\text{C}$ образуется каменноугольная смола, аммиачная вода и газообразные продукты. Каменноугольная смола раньше была неприятным отбросом коксохимического и газового производств, а теперь она служит источником получения целого ряда органических соединений. Каменноугольная смола подвергается дробной (фракционной) перегонке, в результате чего получают несколько фракций:

1) легкое масло (температура кипения до 170°C). В нем содержатся ароматические углеводороды (бензол, толуол, кислоты и другие вещества);

2) среднее масло (температура кипения $170\text{--}230^\circ\text{C}$). Это фенолы, нафталин;

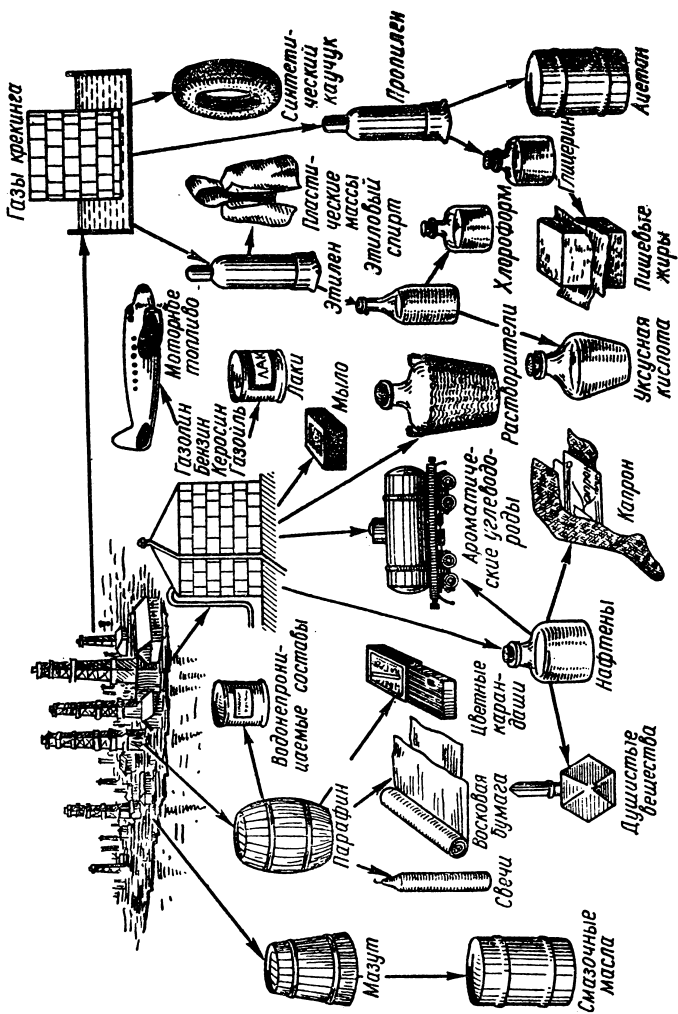


Рис. 57. Продукты, получаемые из нефти.

3) тяжелое масло (температура кипения 230—270° С). Это нафталин и его гомологи;

4) антраценовое масло (температура кипения 270—350° С) — антрацен, фенатрен и др.;

5) остаток — пек.

Аммиачная вода представляет собой водный раствор аммиака, карбоната и хлорида аммония.

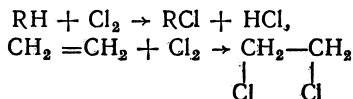
В состав газообразных продуктов (коксового газа) входят бензол, толуол, ксилолы, фенол, аммиак, сероводород, цианистые соединения и другие вещества. Из коксового газа после очистки от аммиака, сероводорода и цианистых соединений извлекают сырой бензол, из которого выделяют отдельные углеводороды и ряд других ценных веществ (рис. 58).

§ 108. Галогенпроизводные углеводов

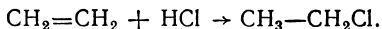
К галогенпроизводным углеводов принадлежат соединения, в которых атомы углеводорода связаны с одним или несколькими атомами галогена (фтора, хлора, брома или йода). Они могут быть одно-, дву-, трех- и полигалогензамещенными.

Рассмотрим два способа получения галогенпроизводных:

1) действие галогенов на углеводороды:



2) присоединение галогеноводородных кислот к непредельным углеводородам:



Исходными соединениями для получения галогенпроизводных могут быть спирты, у которых гидроксильную группу замещают на галоген с помощью галогеноводородных кислот или галогенида фосфора.

Галогенпроизводные углеводов имеют большое практическое значение. Они являются промежуточными продуктами при синтезе разнообразнейших органических веществ, многие из них применяются в качестве растворителей жиров, масел, пластмасс и др.

Хлористый метил CH_3Cl . Бесцветный газ, горит бесцветным пламенем. Получается хлорированием метана при 400—450° С в присутствии катализаторов — хлоридов металлов, осажденных на пемзе. Применяется в качестве метилирующего вещества.

Хлористый этил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Бесцветный газ. Легко сгущается в бесцветную жидкость с температурой кипения 13° С. Применяется в органическом синтезе, например, в качестве этилирующего средства при производстве этилцеллюлозы, из которой изготовляют лаки и различные изделия.

Хлористый этил нашел применение в качестве местного анестезирующего средства при хирургических операциях благодаря его способности быстро испаряться.

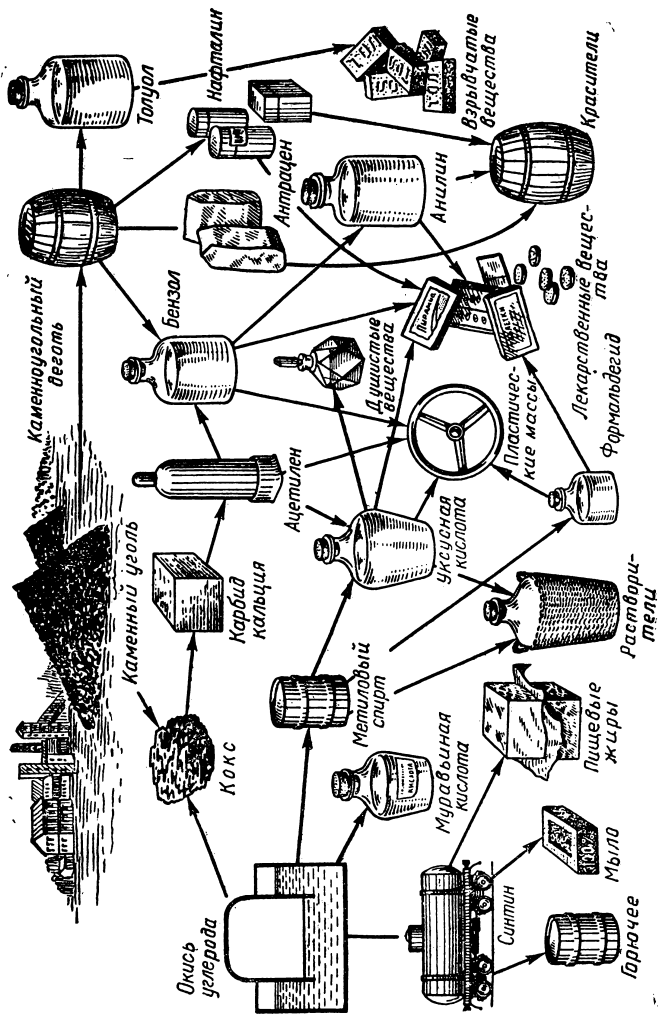


Рис. 58. Продукты, получаемые из каменного угля.

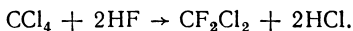
Дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Бесцветная жидкость с температурой кипения 84°C . Прекрасно растворяет жиры, смолы, воск, масла, каучук и др. Ядовит. Применяется как растворитель, в качестве исходного продукта для получения хлористого винила и др.

Хлороформ CHCl_3 . Тяжелая бесцветная жидкость с температурой кипения 61°C . Применяется в качестве растворителя, как наркотическое средство при операциях (в последнее время все чаще заменяется менее токсичными веществами).

В промышленности хлороформ получают действием хлорной извести на этиловый спирт или ацетон.

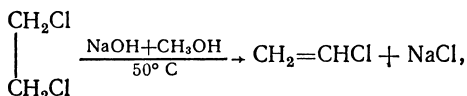
Фреон-12 (дифтордихлорметан) CCl_2F_2 . Газ без запаха и цвета. Под давлением легко сгущается в жидкость с температурой кипения -30°C . Не горит и не ядовит. Применяется в качестве хладагента в бытовых холодильниках.

В промышленности фреон получают в результате реакции между четыреххлористым углеродом и фтороводородом в присутствии пятихлористой сурьмы при температуре около 100°C и давлении 30 атм:

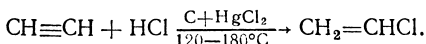


Хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Газ, сгущающийся в жидкость при -13°C . В промышленности хлористый винил получают:

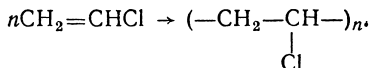
1) при нагревании дихлорэтана с раствором щелочи в метиловом спирте до температуры 50°C :



2) при нагревании хлороводорода и ацетилена до температуры $120-180^\circ\text{C}$ в присутствии активированного угля, насыщенного раствором сулемы (HgCl_2):

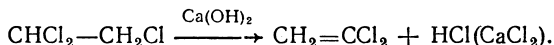


Хлористый винил легко полимеризуется, образуя *поливинилхлорид*:

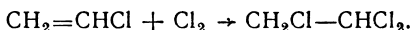


Из поливинилхлорида в настоящее время изготовляют различные изделия: линолеум, электроизоляционные материалы, плащи, накладки, грампластины и др.

Хлористый винилиден (винилиденхлорид) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$. Жидкость с температурой кипения $31,7^\circ\text{C}$. В промышленности хлористый винилиден получают нагреванием 1,1,2-трихлорэтана с известковым молоком при температуре $80-90^\circ\text{C}$:

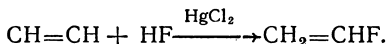


1,1,2-Трихлорэтан получают присоединением хлора к хлористому винилу или хлорированием дихлорэтана:



Хлористый винилиден хорошо полимеризуется и сополимеризуется с другими мономерами, в частности с хлористым винилом. Сополимеры его нашли различное применение. Например, сополимеры хлористого винилидена с хлористым винилом применяют для изготовления лаков, эластичных и жестких листов, половых плиток, грампластинок и др.

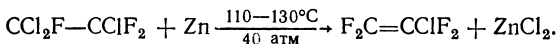
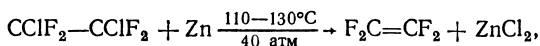
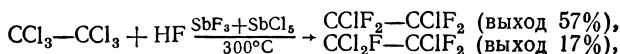
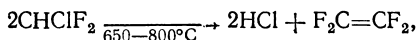
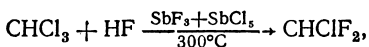
Фтористый винил $\text{CH}_2=\text{CHF}$. Газ с температурой кипения -72°C . В промышленности получают присоединением фтороводорода к ацетилену в присутствии сулемы как катализатора:



Фтористый винил хорошо полимеризуется. Поливинилфторид применяется для получения эластичных прозрачных пленок, обладающих химической и атмосферостойкостью, а также сополимеров.

Тетрафторэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$. Газ с температурой кипения -76°C .

В промышленности получают из хлороформа или гексахлорэтана. Вначале на хлороформ или гексахлорэтан действуют в автоклаве при температуре $300-325^\circ\text{C}$ фтороводородом. При этом получается смесь хлорфторзамещенных метана или этана, которые разделяют и затем при действии цинковой пыли в присутствии растворителя (метиловый и этиловый спирты, ацетон, диоксан) превращают в тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен:

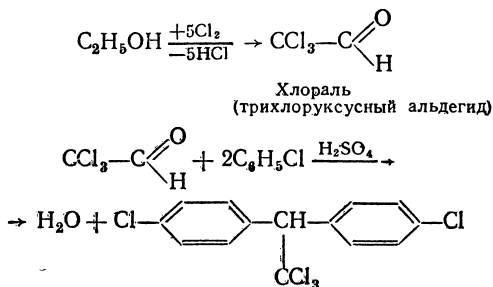


Трифторхлорэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CClF}$. Газ с температурой кипения -27°C . Трифторхлорэтилен и тетрафторэтилен хорошо полимеризуются.

Первый используют для получения фторопласта-3, или фторотена, а второй применяют для получения фторопласта-4, или тефлона. Оба полимера обладают химической стойкостью и повышенными диэлектрическими показателями. Фторопласт-3 применяют для получения покрытий по металлам, стеклу, фарфору, керамике и углю. Покрытия защищают различные изделия и отдельные детали от коррозии, а хранимые агрессивные вещества от загрязнения.

Фторопласт-4 применяется в авиации и в промышленности для изготовления уплотнительных деталей (прокладок, сальниковых набивок и др.), электро-, радиотехнических и химически стойких изделий.

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ). Бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 109° С. Нерастворим в воде, растворяется в ацетоне, бензоле, хлорбензоле, керосине и др. ДДТ широко применялся для борьбы с насекомыми, вредителями сельскохозяйственных культур. ДДТ ядовит, поэтому при его применении необходимо соблюдать меры предосторожности. Теперь ДДТ заменяют другими инсектицидами. ДДТ получают из этилового спирта, хлора и хлорбензола по схеме:



Глава XVIII. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 109. Спирты и фенолы

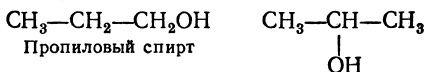
Спирты. Это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на функциональную группу —ОН, называемую *гидроксильной* или *оксигруппой*.

Гидроксильная группа обуславливает химические свойства спиртов. В молекулах спиртов может быть несколько гидроксильных групп. В зависимости от количества гидроксильных групп в молекуле спирты делят на *одноатомные* (одна гидроксильная группа), *двухатомные* (две гидроксильные группы), *трехатомные* (три гидроксильные группы) и т. д.

Спирты образуют гомологический ряд, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологическую разность $=\text{CH}_2$.

Общая формула предельных одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или ROH , где R — углеводородный радикал.

В гомологическом ряду спиртов имеют место два вида изомерии: *изомерия цепи* и *изомерия положения*. Начиная с пропилового спирта появляются изомеры, которые отличаются положением гидроксильной группы:



Изопропиловый спирт

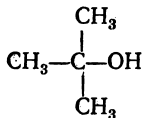
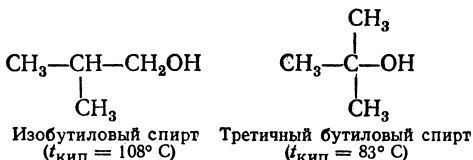
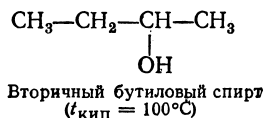
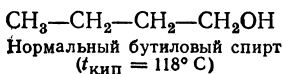
Углеродные атомы делятся на первичные, вторичные, третичные и четвертичные. Первичным называется углеродный атом, кото-

рый связан с другим углеродным атомом одной валентностью; вторичный углеродный атом связан с двумя другими углеродными атомами двумя валентностями, третичный — связан тремя валентностями, а четвертичный — четырьмя.

В зависимости от того, при каком углеродном атоме стоит гидроксильная группа, различают *первичные, вторичные и третичные* спирты.

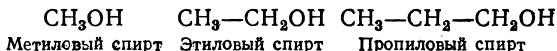
В первичных спиртах гидроксильная группа находится у первичного углеродного атома, во вторичных — у вторичного углеродного атома, а в третичных — у третичного углеродного атома.

Бутиловый спирт может существовать в виде четырех изомеров:



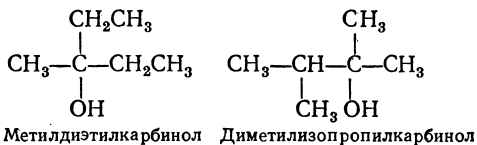
Название спиртов производится в соответствии с:

1) рациональной номенклатурой, согласно которой более сложные вещества рассматриваются как производные первого члена гомологического ряда или производятся от названия радикалов, например:

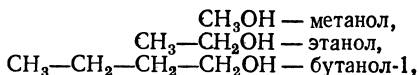


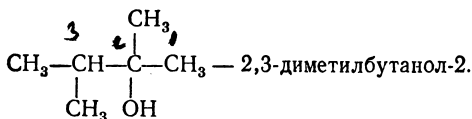
Простейшим спиртом является метиловый спирт, называемый также *карбинолом*.

В более сложных случаях спирты рассматриваются как производные карбинола, в котором один или несколько водородных атомов при углеродном атоме замещены на радикалы:



2) международной номенклатурой, в основу которой положены названия соответствующих углеводов с прибавлением окончания *-ол*, например:

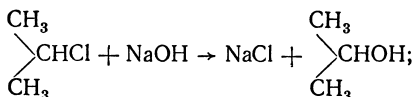




Общие способы получения спиртов. Спирты могут быть получены *синтетическими* и *биохимическими* методами.

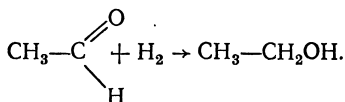
К *синтетическим* методам можно отнести:

1) гидролиз галогенпроизводных при действии водного раствора щелочи:



2) гидратацию непредельных соединений. Путем гидратации этилена получается этиловый спирт. Из других олефинов образуются вторичные и третичные спирты. При гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид, который путем восстановления может быть превращен в этиловый спирт;

3) восстановление альдегидов и кетонов:



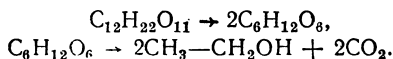
К *биохимическому* методу относится получение спиртов при брожении сахаристых веществ в присутствии дрожжей.

Исходными веществами для получения спиртов служат: сахар и продукты, содержащие сахар (виноград, различные плоды); природные продукты, содержащие крахмал (картофель, хлебные злаки — рожь, пшеница, кукуруза); древесина (древесина содержит полисахарид целлюлозу).

Перед брожением производят осахаривание продуктов, содержащих крахмал или целлюлозу. Для этого картофель или злаки измельчают и обрабатывают перегретым паром при температуре 140—150° С. Затем в охлажденную до 60° С массу добавляют солод (проросшие, высушенные и размолотые зерна ячменя), который содержит фермент диастазу. Под влиянием диастазы при температуре около 60° С крахмал превращается в солодовый сахар (мальтозу) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Осахаривание древесины проводят нагреванием ее с разбавленной серной кислотой под давлением. При этом целлюлоза древесины превращается в глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

К осахаренному раствору при температуре около 30° С прибавляют дрожжи. Под влиянием ферментов, которые содержатся в дрожжах, происходит брожение. Брожение заключается в гидролизе молекулы солодового сахара на две молекулы глюкозы и в распаде глюкозы на этиловый спирт и углекислый газ по схеме:



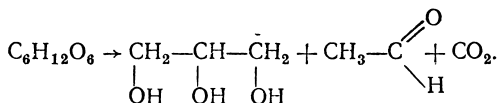
После брожения получается бражка — жидкость, содержащая около 18% этилового спирта, немного уксусного альдегида и некоторое количество высших спиртов. Последние образуются при распаде белковых веществ. Бражку подвергают перегонке. При этом вначале отгоняется уксусный альдегид, затем этиловый спирт-сырец (90—95%-ный), после чего перегоняется смесь высших спиртов, называемая *сивушным маслом*. Остаток после отгонки спиртов называется *бардой* и применяется в качестве корма для скота.

Спирт-сырец подвергают повторной перегонке (ректификации). При этом получают 95,5%-ный спирт-ректификат.

Из сивушного масла выделяют пропиловый, изобутиловый, изоамиловый и другие спирты. Из 1 т картофеля и 40 кг ячменя получают 130 л спирта и 90 кг углекислого газа. Из 1 т древесных опилок получают также около 130 л спирта.

Этиловый спирт, получаемый из древесных опилок (гидролизный спирт), обычно содержит некоторое количество метилового спирта, который очень ядовит, поэтому его применяют только для технических целей.

Если брожение сахаристых веществ проводить в присутствии сульфита натрия Na_2SO_3 , то процесс протекает иначе. В результате брожения получаются глицерин, уксусный альдегид и углекислый газ:

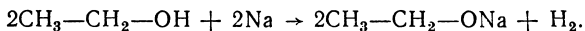


Физические свойства спиртов. Спирты, содержащие в молекуле до 15 углеродных атомов, являются жидкостями, более 15 — твердыми веществами. Все они легче воды. Низшие спирты, до пропилового $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ включительно, смешиваются с водой в любых соотношениях. С повышением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается. Высшие спирты практически не растворяются в воде.

Химические свойства спиртов определяются гидроксильной группой и органическим радикалом.

Спирты являются нейтральными веществами и не диссоциируют на ионы.

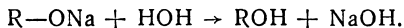
Реакция со щелочными металлами. При действии на спирты щелочными металлами происходит замещение водорода гидроксильной группы на атом металла. При этом получают *алкоголяты*:



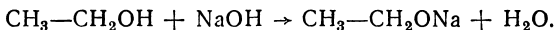
Алкоголяты, образуемые метиловым спиртом, называются метилатами, этиловым спиртом — этилатами, пропиловым — пропилатами и т. д.

Спирты могут взаимодействовать со щелочноземельными металлами, но менее энергично, чем со щелочными. Известны алкоголяты алюминия, магния и др.

Алкоголяты — твердые вещества, растворимые в спирте. Они нацело гидролизуются водой, образуя соответствующий спирт и щелочь:

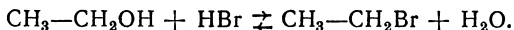


Реакция образования алкоголятов указывает на аналогию спирта с водой. Наиболее близкими к воде являются простейшие спирты — метиловый и этиловый. Они бурно реагируют с металлическим натрием. Последующие спирты (пропиловый, амиловые) реагируют слабее, а высшие реагируют лишь при нагревании. При образовании алкоголятов спирт проявляет свойства кислоты, хотя ионы водорода в спирте не обнаруживаются. Со щелочами спирты в обычных условиях алкоголятов не образуют. Однако в настоящее время в промышленности этилат натрия получают взаимодействием этилового спирта и едкого натра. При этом происходит обратимая реакция:

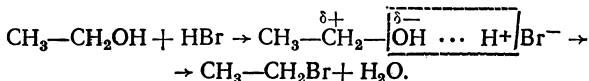


При определенных условиях (повышение температуры, удаление воды) химическое равновесие можно сместить в сторону образования этилата натрия.

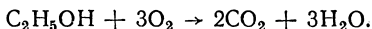
Реакция с галогеноводородными кислотами. Спирты взаимодействуют с концентрированными галогеноводородными кислотами. При этом получаются галогенопроизводные углеводородов. Реакция обратима:



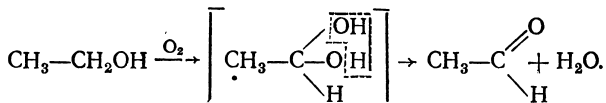
Эта реакция является реакцией нуклеофильного замещения гидроксильной группы. Механизм ее можно представить следующей схемой:



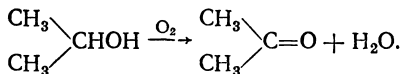
Окисление спиртов. Спирты горят:



Под действием окислителей (хромовой кислоты, хромовой смеси, перманганата калия и т. д.) образуются альдегиды или кетоны. При окислении первичных спиртов получают альдегиды:



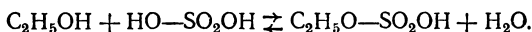
При окислении вторичных спиртов получают кетоны:



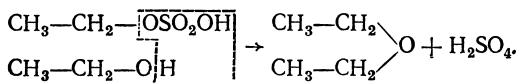
Дегидратация спиртов была уже рассмотрена при изложении методов получения непредельных углеводородов.

Дегидратация спиртов проводится при нагревании спиртов с водоотнимающими средствами (хлоридом цинка, серной кислотой и т. д.). В зависимости от условий могут получаться или непредельные углеводороды, или простые эфиры.

Простые эфиры образуются при проведении реакции при более низкой температуре и избытке спирта. С серной кислотой реакция обычно протекает в две стадии. Сначала образуется эфир серной кислоты, который затем реагирует с избытком спирта, если реакционную смесь подогреть до 140° С:

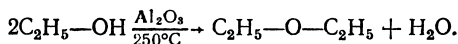


Этилсерная
кислота



Диэтиловый эфир

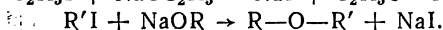
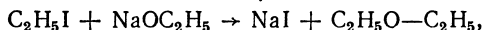
В промышленности диэтиловый эфир получают, пропуская пары спирта над оксидом алюминия при 250° С:



Простые эфиры — вещества нейтрального характера с малой реакционной способностью. Их молекулы состоят из углеводородных радикалов, соединенных через атом кислорода. Радикалы могут быть одинаковыми или различными. Диметилловый эфир и метиловый эфир — газы, а начиная с диэтилового эфира — это бесцветные жидкости с характерным «эфирным» запахом. Плохо растворяются в воде, легче воды.

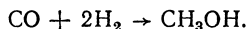
Диэтиловый эфир (или просто эфир) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ — очень летучая бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом и температурой кипения 34,6° С. Эфир легко воспламеняется, с воздухом пары эфира образуют взрывчатую смесь. Он применяется в качестве растворителя и в медицине как наркотическое средство.

Общим способом получения эфиров является действие галогенпроизводных углеводов на алкоголяты:



Метиловый спирт (метанол, древесный спирт) CH_3OH . Раньше его получали при сухой перегонке дерева, отсюда и название «древесный спирт». Метиловый спирт — бесцветная жидкость, кипящая при 64,7° С. Сильно ядовит. При принятии внутрь вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения, возможен смертельный исход.

В промышленности метиловый спирт получают из синтез-газа, образующегося в результате конверсии метана. Реакцию проводят при температуре 300—600° С и давлении 200—250 атм в присутствии оксида цинка и других катализаторов:



Метиловый спирт применяется в большом количестве в химической промышленности для синтеза различных органических веществ.

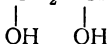
Этиловый спирт (этанол, винный спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Бесцветная жидкость, кипящая при температуре 78,3° С. Обычно в продажу поступает спирт-ректификат. Это смесь спирта с водой (4,5%), которая перегоняется при температуре 78,15° С, не

разделяясь на спирт и воду. Такая смесь называется азеотропной. Безводный (абсолютный) спирт получают, удаляя воду химическим путем — с помощью связывающих ее веществ, например с помощью безводного медного купороса или негашеной извести. Температура кипения абсолютного спирта $78,3^{\circ}\text{C}$. В промышленности этиловый спирт получают гидратацией этилена, гидратацией ацетилена с последующим восстановлением образующегося уксусного альдегида, а также при брожении веществ, содержащих углеводы.

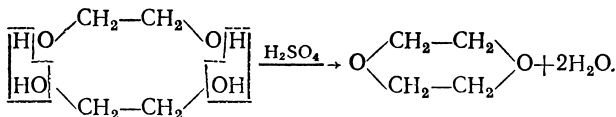
В водных растворах концентрацию этилового спирта иногда выражают в объемных процентах, которые называются *градусами*.

Этиловый спирт широко используется в народном хозяйстве страны. Он является одним из важнейших химических веществ, применяемых в органическом промышленном синтезе. Часть спирта используется в медицине и пищевой промышленности.

Этиленгликоль CH_2-CH_2 . Бесцветная жидкость



сладковатого вкуса. Температура кипения 197°C . Смешивается с водой и с низшими спиртами в любых соотношениях. Этиленгликоль, как и его высшие гомологи, вступает во все реакции, характерные для одноатомных спиртов. Промышленный способ получения — гидратацией этилена. Этиленгликоль применяют для приготовления низкотемпературной жидкости (антифриза), которую заливают в радиаторы автомашин, тракторов в зимних условиях; в промышленности органического синтеза и пластических масс. Циклический эфир диоксан получают путем перегонки этиленгликоля в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты:

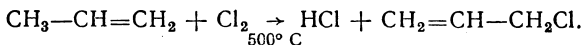


Этиленгликоль очень ядовит.

Глицерин $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Является простейшим представителем трехатомных спиртов. Это густая бесцветная сладкая на вкус жидкость, смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Тяжелее воды. Растворяется в спирте. Температура кипения глицерина 290°C .

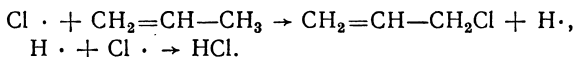
Глицерин вступает в реакции, характерные для спиртов.

До настоящего времени значительную часть глицерина получают расщеплением натуральных жиров, которые являются сложными эфирами высших жирных кислот и глицерина. В промышленности глицерин получают и синтетическими способами. В больших количествах для этого используют пропилен, который выделяют из газов крекинга нефти. Сначала пропилен превращают в хлористый аллил (радикал $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ называется аллилом) путем хлорирования при температуре около 500°C :



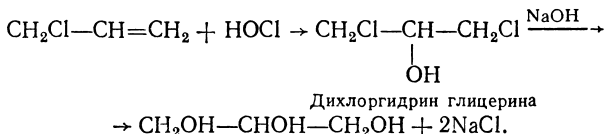
При высокой температуре хлор не присоединяется по кратной связи, а замещает водород у первичного атома углерода. Это про-

исходит потому, что в этих условиях молекула хлора распадается на радикалы $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$, которые реагируют с молекулами пропилена по следующей схеме:

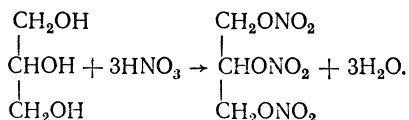


Присоединение хлора по двойной связи наблюдается при нормальной температуре и протекает по ионному механизму.

По одному из методов из хлористого аллила получают действием хлорноватистой кислоты дихлоргидрин глицерина, который затем при нагревании с водной щелочью превращают в глицерин:

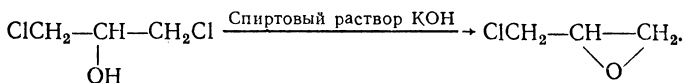


Глицерин широко применяют в народном хозяйстве как многоатомный спирт для получения пластических масс (путем конденсации глицерина с многососновными кислотами), в пищевой промышленности. Большое количество его идет на приготовление сложного эфира, образующегося в результате взаимодействия глицерина и азотной кислоты, так называемого *нитроглицерина*:



Н и т р о г л и ц е р и н. Густая маслянистая жидкость, обладающая сильными взрывчатыми свойствами (взрывается даже от легкого сотрясения). Применяется для приготовления динамита, который представляет собой пористую массу (инфузорную землю, опилки и др.), пропитанную нитроглицерином. Динамит более безопасен в работе и не взрывается от сотрясения или удара. Однопроцентный спиртовый раствор нитроглицерина является лекарственным препаратом при сердечных заболеваниях.

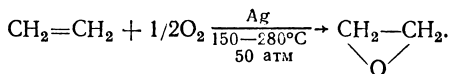
Дихлоргидрин глицерина в промышленности используют для получения эпихлоргидрина:



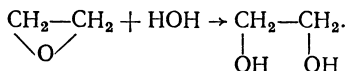
Эпихлоргидрин — жидкость с температурой кипения 115—117° С. Он является сырьем для получения эпоксидных смол. Эпоксидные смолы имеют большое практическое значение. Свое название они получили по эпоксигруппе $-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}-$. Эта группа вхо-

дит в состав эпихлоргидрина глицерина и других органических эпоксидных соединений. Простейшим эпоксидным соединением является оксид этилена $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$, который в промышленности

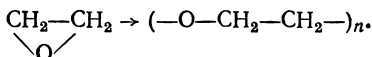
получают прямым окислением этилена кислородом воздуха, пропуская смесь, содержащую 3% этилена, над серебряным катализатором при температуре 150—280° С и давлении около 50 атм:



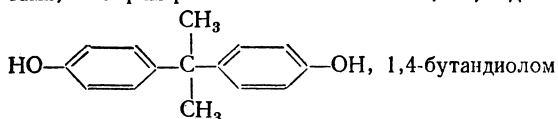
Оксид этилена — газ с температурой кипения 10,8° С, содержит неустойчивый трехчленный цикл, который легко разрывается. Поэтому оксид этилена легко полимеризуется и реагирует с различными веществами. Оксид этилена благодаря своей реакционной способности является ценным сырьем для получения полимеров и других важных в народном хозяйстве веществ, например этиленгликоля. Последний получается при нагревании оксида этилена с водой:



При полимеризации оксида этилена получается полиоксипропилен:

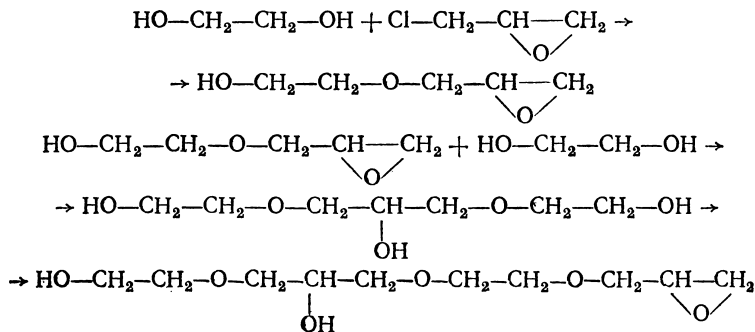


Эпихлоргидрин применяют для получения эпоксидных смол. Для этого эпихлоргидрин нагревают с двухатомными спиртами, например с этиленгликолем, 4,4'-диоксифенилпропаном



HO—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—OH и др.

При этом двухатомные спирты реагируют как с атомом хлора, так и с эпоксигруппой эпихлоргидрина:



и т. д.

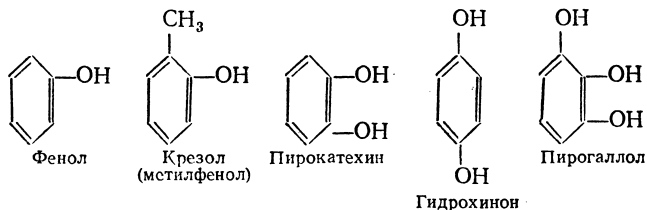
Получаются смолы с молекулярной массой около 2000. Это вязкие жидкости и твердые смолы с температурой плавления 40—90° С. Они применяются как клеевые материалы, для изготовления литьевых продуктов и слоистых пластиков (например, стеклопластиков).

При практическом применении эпоксидных смол их отверждают диаминами, карбоновыми кислотами и ангидридами дикарбоновых кислот. Отверждение проходит за счет реакций с эпоксидными гидроксильными группами, которые имеются в эпоксидных смолах. Отверждение происходит уже при комнатной температуре, при нагревании оно ускоряется.

В настоящее время выпускаются эпоксидные смолы различных марок, например, ЭД-5, ЭД-6 — вязкие жидкости светло-коричневого цвета, ЭД-Л, Э-41 — твердые смолы с температурой плавления 60—80° С и др.

Фенолы. Производные ароматических углеводородов, в молекулах которых имеются гидроксильные группы, связанные с ароматическим кольцом.

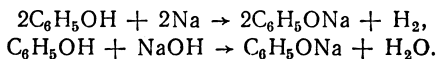
По числу гидроксильных групп в ароматическом кольце фенолы делятся на *одноатомные*, *двухатомные*, *трехатомные* и т. д. Большинство фенолов имеют тривиальные названия:



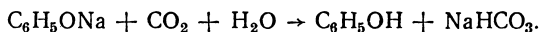
Одноатомные фенолы представляют собой кристаллические вещества с характерным запахом. Растворяются в органических растворителях. Обладают рядом химических свойств, сходных со свойствами спиртов. Общим химическим свойством спиртов и фенолов является образование простых и сложных эфиров.

Ряд свойств отличает фенолы от спиртов (это обусловлено взаимным влиянием ароматического ядра и гидроксильной группы). Под влиянием ароматического ядра гидроксильная группа приобретает кислые свойства. Фенол является кислотой более слабой, чем угольная (его называют еще карболовой кислотой).

Фенолы образуют *феноляты* при действии не только щелочных металлов, но и их гидроксидов:

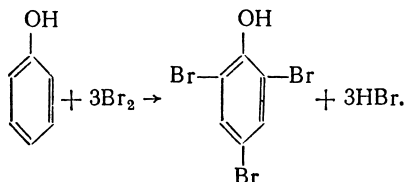


Феноляты легко разлагаются минеральными кислотами, в том числе и угольной:

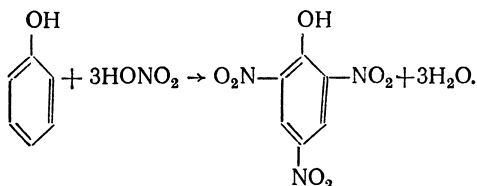


Гидроксильная группа также оказывает влияние на ароматическое ядро. Она является заместителем первого рода, поэтому водородные атомы в *орто*- и *пара*-положениях в ароматическом

ядре становятся более подвижными и легко замещаются другими атомами или группами. Например, фенол уже при действии бромной воды образует *трибромфенол*:



Фенол очень легко реагирует с азотной кислотой. При этом получается *тринитрофенол*, или *пикриновая кислота*:

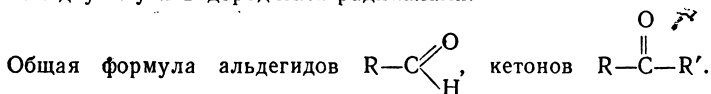


Фенол — кристаллическое вещество с температурой плавления 42°C и температурой кипения 182°C . Малорастворим в воде (6 г в 100 г воды). Весьма ядовит. При действии на кожу вызывает ожоги. Применяется как антисептик, для производства пластических масс, лекарственных и взрывчатых веществ, красителей и т. д. В промышленности фенол получают из каменноугольной смолы и синтетическим путем из бензола.

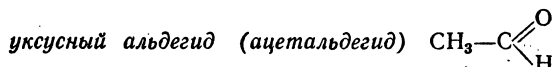
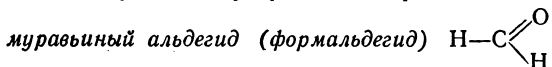
Гидроксильные производные нафталина называются *нафтолами*. Нафтолы широко используются для производства красителей.

§ 110. Альдегиды и кетоны

К альдегидам и кетонам принадлежат соединения, которые содержат *карбонильную группу* >C=O . В альдегидах карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом. В кетонах атом углерода карбонильной группы связан с двумя углеводородными радикалами.



Названия альдегидов происходят от названий предельных кислот, в которые они превращаются при окислении:



пропионовый альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

масляный альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

валериановый альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

Названия кетонов образуют, прибавляя к названиям радикалов, соединенных с карбонильной группой, окончание *-кетон*:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Диметилкетон (ацетон)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array}$
Метилэтилкетон

По международной номенклатуре альдегиды получают функциональное окончание *-аль*, т. е. к названию соответствующего углеводорода прибавляется это окончание:

$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
Этаналь

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
Пропаналь

Названия кетонов по международной номенклатуре производят, прибавляя к названию соответствующего углеводорода окончание *-он*. Место карбонильной группы указывают цифрой:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$
Пропанон-2

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$
Бутанон-2

Физические свойства альдегидов и кетонов. Первый член гомологического ряда альдегидов (муравьиный альдегид) — газ; следующие представители — жидкости; высшие альдегиды — твердые вещества. Низшие альдегиды обладают резким запахом. Простейший кетон — ацетон является жидкостью (температура кипения 56°C). Высшие кетоны — твердые вещества. Кетоны обладают слабым запахом, причем некоторые из них пахнут довольно приятно.

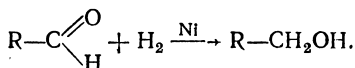
Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворяются в воде, с увеличением их молекулярной массы растворимость в воде быстро падает.

Химические свойства альдегидов и кетонов. Обусловлены наличием в их молекуле карбонильной группы. Для кратной связи карбонильной группы характерны различные реакции присоединения.

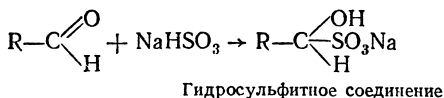
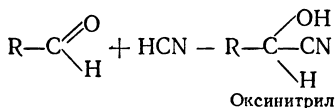
Электроотрицательный кислород вызывает поляризацию карбонильной группы:



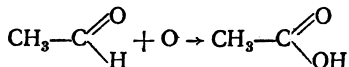
Вещества типа HX , где $\text{X} = \text{OR}$, CN , SO_3Na и другие присоединяются по кратной связи карбонильной группы таким образом, что атом водорода связывается с электроотрицательным кислородом, а остальная часть молекулы — с углеродом. Реакция гидрогенизации альдегидов и кетонов протекает при повышенной температуре и в присутствии катализаторов, например порошка никеля:



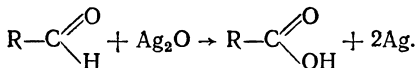
Альдегиды и кетоны присоединяют многие вещества, например синильную кислоту, гидросульфит натрия и другие соединения:



Альдегиды легко окисляются, при этом получают карбоновые кислоты:

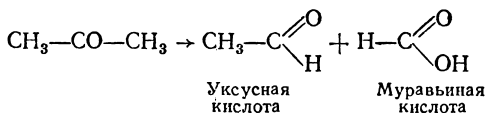


Альдегиды способны отнимать кислород от оксидов некоторых металлов. Например, при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра Ag_2O происходит окисление альдегида в карбоновую кислоту и восстановление оксида серебра до металла, который выделяется на стенках сосуда в виде серебряного зеркала:



Эту реакцию называют *реакцией серебряного зеркала* и применяют для качественного обнаружения альдегидной группы.

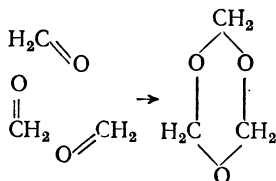
Кетоны не дают реакции серебряного зеркала. Они окисляются намного труднее. При энергичном окислении происходит разрушение молекулы кетона и образование двух кислот:



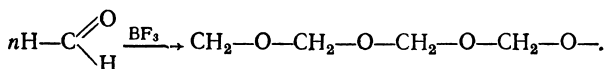
Альдегиды способны полимеризоваться за счет двойной связи карбонильной группы и принимать участие в реакциях *поликонденсации*.

Полимеризация формальдегида в зависимости от условий проведения реакции может сопровождаться образованием циклических продуктов или линейных полимеров.

Так, при действии небольшого количества серной кислоты на водный раствор формальдегида образуется кристаллическое вещество — триоксиметилен:



Линейный полиформальдегид получается при полимеризации формальдегида в присутствии катализатора (трифторида бора)

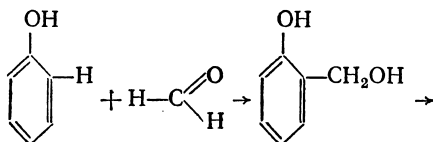


Высокомолекулярный полиформальдегид обладает низким коэффициентом трения по стали, поэтому из него изготавливают шестерни, зубчатые передачи, подшипники и т. д. Он идет также на изготовление очень прочных пленок.

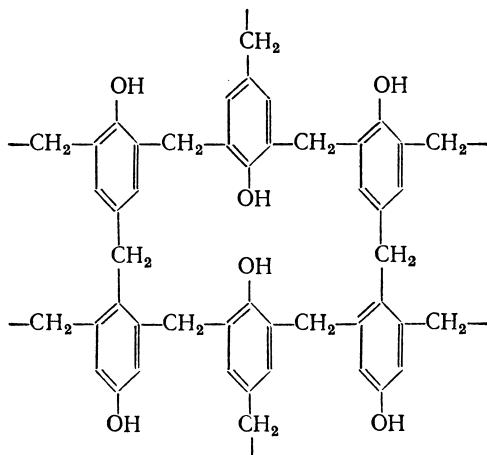
Реакцией поликонденсации называют процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, содержащих не менее двух функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

$-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ и галогены). При этом обычно выделяются побочные вещества (вода, аммиак, хлороводород, спирт и др.).

Примером реакции поликонденсации может служить получение феноло-альдегидных смол. Последние образуются при нагревании альдегидов с фенолом в присутствии кислот или щелочей в качестве катализаторов. Например, если фенол, взятый в избытке, нагревать с формалином (обычно 40%-ный раствор формальдегида в воде) в присутствии кислот, то образуется смола, которая получила название новолак. Новолак растворяется в спирте и имеет линейное строение. Реакция протекает следующим образом:



3) *Резитная стадия.* Резитолы при дальнейшем нагревании переходят в резиты. Это неплавкие, нерастворимые продукты с макромолекулой пространственного строения:

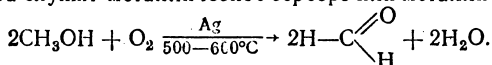


Феноло-альдегидные смолы являются *термореактивными*. В отличие от термопластических, они при нагревании утрачивают пластичность, переходят в неплавкое состояние и становятся нерастворимыми. Термопластические смолы, напротив, при охлаждении возвращаются в первоначальное состояние. К термопластическим смолам принадлежат: полиэтилен, полипропилен, полистирол, каучук и др.

Из феноло-альдегидных смол получают пластмассы, которые называются *фенолпастами* или *бакелитами*. Для приготовления изделий из бакелита обычно берут резольную или резитольную смолу, растирают в порошок, добавляют различные наполнители (древесную муку, асбест) и получают так называемые пресс-порошки. Из пресс-порошков методом горячего прессования изготовляют различные электро- и радиотехнические детали (для автомобилей и самолетов, телефонные аппараты и др.). При дальнейшей термической обработке смола из резольной или резитольной стадии переходит в резитную. Изделие становится неплавким и нерастворимым.

Муравьиный альдегид, формальдегид
 $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$. Бесцветный газ с резким специфическим запахом.

Хорошо растворяется в воде. Водный раствор формальдегида носит название формалина (обычно применяют 40%-ный раствор). Основным промышленным методом получения формальдегида является каталитическое окисление метанола. Метиловый спирт окисляют кислородом воздуха при температуре 500—600° С. В качестве катализатора служит металлическое серебро или металлическая медь:



Формальдегид широко применяют для производства полиформальдегида, феноло-формальдегидных, карбамидных и других смол. Формальдегид служит исходным веществом для производства красителей, фармацевтических препаратов, синтетического каучука, взрывчатых веществ и многих других органических соединений.

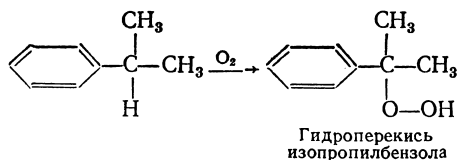
Формальдегид ядовит. Формалин нашел применение в медицине как антисептик.

Уксусный альдегид $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$. Это бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения 21°C . Хорошо растворяется в воде.

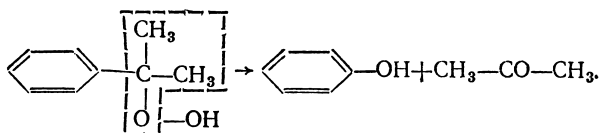
В промышленности его получают по реакции Кучерова гидратацией ацетилена: смесь ацетилена и водяного пара при температуре $90-100^\circ \text{C}$ пропускают в гидратор, в котором находится раствор сернокислой ртути в серной кислоте. При этом образуется уксусный альдегид (выход 95%). Уксусный альдегид является важнейшим исходным соединением для получения уксусной кислоты, пластических масс, в том числе фенопластов, лекарственных веществ и т. д. При действии кислот он легко полимеризуется.

Ацетон, диметилкетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$. Бесцветная жидкость с характерным запахом. Температура кипения 56°C . Хорошо растворяется в воде.

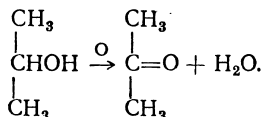
Основным промышленным методом получения ацетона является каталитическое окисление изопропилбензола кислородом воздуха:



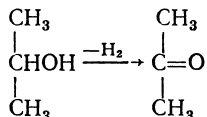
Гидроперекись изопропилбензола под действием серной кислоты расщепляется на ацетон и фенол (этот метод применяется также для получения фенола):



Ацетон можно получить, пропуская пары изопропилового спирта в смеси с воздухом над серебряным катализатором при $450-500^\circ \text{C}$:



При этом может протекать и процесс дегидрирования:



Ацетон применяют в промышленности как растворитель (в производстве искусственного волокна, бездымного пороха, киноплёнки, лекарственных препаратов, лаков и др.), а также в качестве исходного сырья в органическом синтезе.

§ 111. Органические, или карбоновые, кислоты

Органические кислоты содержат группу $\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$, называемую *карбоксильной группой* или *карбоксилем* и включающую карбонильную группу =C=O и гидроксил —OH . От сочетания названий этих двух групп произошло ее название.

Кислоты бывают *предельные* и *непредельные*, а в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле — *одноосновные*, *двуосновные*, *трехосновные* и т. д.

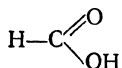
Общая формула предельных одноосновных кислот: $\text{R—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$,

где R — органический радикал. В непредельных кислотах в органическом радикале содержится кратная связь.

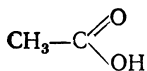
Остаток карбоновой кислоты $\text{R—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ называется *ацилом*, в частности, остаток муравьиной кислоты $\text{H—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ называется *формилом*, уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ — *ацетилом*, пропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ — *пропионилом*, масляной кислоты $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ — *бутирилом*, и т. д.

Для карбоновых кислот обычно применяют исторически возникшие названия, которые указывают на природный источник, из которого была впервые выделена кислота.

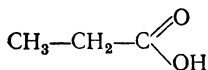
По международной номенклатуре названия кислот составляют путем прибавления окончания *-овая* и слова *кислота* к названиям углеводородов с тем же числом углеродных атомов, что и в молекуле кислоты. Например:



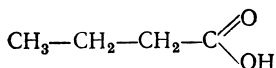
муравьиная, или метановая, кислота,



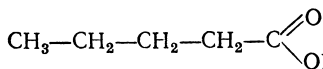
уксусная, или этановая, кислота,



пропионовая, или пропановая, кислота,



масляная, или бутановая, кислота,

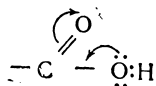


валериановая, или пентановая, кислота и т. д.

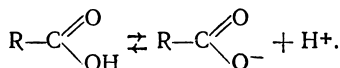
Свойства кислот. Первые представители гомологического ряда кислот являются жидкостями. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты обладают резким запахом, хорошо растворяются в воде. Последующие кислоты, начиная с масляной, имеют неприятный запах и ограниченно растворяются в воде. Высшие кислоты — твердые вещества, не растворимые в воде.

Органические кислоты, благодаря сильному влиянию карбонильной группы >C=O на гидроксил $-\text{OH}$, обладают, в отличие от спиртов, ярко выраженными кислотными свойствами.

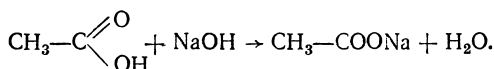
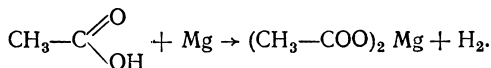
Отрицательный карбонильный кислород оттягивает электроны и понижает электронную плотность атома углерода. Это вызывает сдвиг электронов в карбоксильной группе, вследствие чего связь водородного атома с кислородом в гидроксигруппе ослабляется и появляется возможность отщепления иона водорода:



Карбоновые кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы:

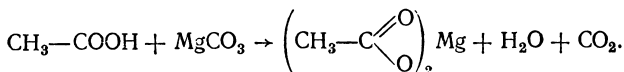


При взаимодействии с металлами и основаниями они образуют соли:

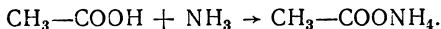


Водные растворы карбоновых кислот окрашивают лакмус в красный цвет.

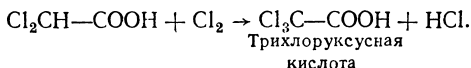
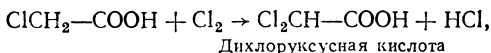
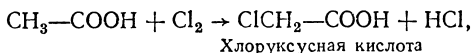
Органические кислоты взаимодействуют с карбонатами, вытесняя угольную кислоту:



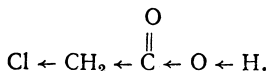
Они взаимодействуют с аммиаком, образуя соли, например ацетат аммония:



Кислотные свойства карбоновых кислот усиливаются при наличии в их радикалах заместителей с отрицательным индукционным эффектом. Например, при действии хлора на уксусную кислоту можно последовательно заменить все три атома водорода атомами хлора:

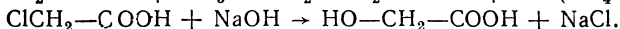
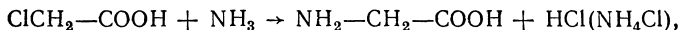


При этом резко возрастают кислотные свойства: хлоруксусная кислота в 80 раз, а трихлоруксусная кислота в 15000 раз сильнее уксусной. Причина этого в том, что заместители, обладающие отрицательным индукционным эффектом, увеличивают сдвиг электронов в карбоксильной группе. В хлоруксусной кислоте процесс оттяжки электронных пар можно представить следующим образом:

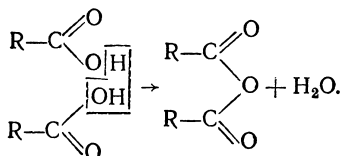


Смещение σ -электронов принято обозначать прямыми стрелками.

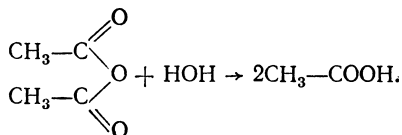
На атом хлора в хлоруксусной кислоте оказывает большое влияние отрицательная карбоксильная группа. Поэтому он более реакционноспособен, чем хлор в хлорпроизводных углеводородов и легко замещается на аминогруппу или на гидроксильную группу:



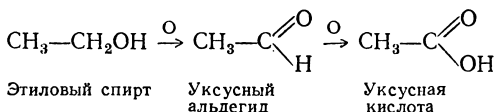
То же самое наблюдается в других галогензамещенных кислотах. Карбоновые кислоты при отщеплении воды от двух молекул кислоты образуют ангидриды:



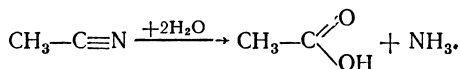
Практически ангидриды получают не путем отщепления воды от кислоты, а другими методами. При нагревании с водой ангидриды кислот реагируют с образованием кислот:



Карбоновые кислоты получают несколькими способами. Одним из них является окисление спиртов и альдегидов:

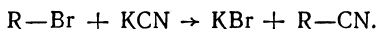


Общим способом получения кислот является гидролиз нитрилов кислот, который протекает при нагревании их с разбавленными минеральными кислотами:



Нитрил уксусной кислоты

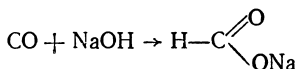
Нитрилы кислот образуются при действии цианида калия или натрия на галогенопроизводные предельных углеводородов:



Муравьиная кислота $\text{H}-\text{COOH}$. Бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения $100,5^\circ\text{C}$. Смешивается с водой в любых соотношениях. Это едкая жидкость, при попадании на кожу вызывает ожог. Боль от укусов муравьев и раздражающее действие крапивы вызываются муравьиной кислотой.

В муравьиной кислоте карбоксильная группа связана с водородом, из-за чего она проявляет особые свойства. Так, подобно альдегидам она обладает сильным восстановительным действием, поэтому в промышленности ее применяют в качестве восстановителя, протравы при крашении и др.

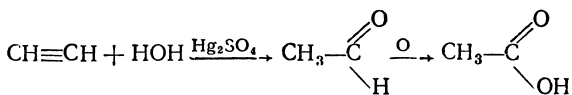
В технике муравьиную кислоту получают взаимодействием оксида углерода с нагретым едким натром под давлением 6—8 атм:



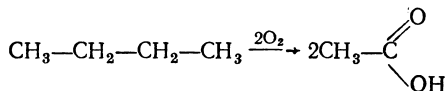
Полученную натриевую соль разлагают разбавленной серной кислотой и затем отгоняют муравьиную кислоту.

Уксусная кислота CH_3-COOH . Бесцветная жидкость с резким запахом, легко смешивается с водой. Безводная кислота имеет температуру кипения $118,5^\circ\text{C}$ и температуру плавления $16,6^\circ\text{C}$. При охлаждении она затвердевает в виде кристаллов,

похожих на лед, за что и получила название ледяной уксусной кислоты. В промышленности уксусная кислота получается окислением уксусного альдегида. Из 800 кг уксусного альдегида получается около 1 т уксусной кислоты:



В последнее время приобрел значение новый способ получения уксусной кислоты, основанный на жидкофазном окислении бутана кислородом воздуха при 150—170° С и давлении 50 атм:



Реакция протекает сложнее, чем следует из схемы. Кроме уксусной кислоты образуется ряд побочных продуктов.

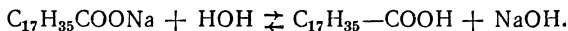
Уксусная кислота служит для получения пластических масс, искусственного волокна, красителей, киноплёнки и др. Соли уксусной кислоты являются протравами, служащими для закрепления красителей на волокне.

В пищевой промышленности уксусную кислоту применяют для консервирования продуктов и в виде уксуса, который представляет собой 3—5%-ный раствор уксусной кислоты. Ряд сложных эфиров уксусной кислоты используется в кондитерском производстве.

Высшие жирные кислоты. Из высших предельных кислот наибольшее значение имеют пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ и стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ кислоты. Они (а также непредельная олеиновая кислота) входят в состав жиров и образуются при их гидролизе. Это твердые вещества без запаха, нерастворимые в воде.

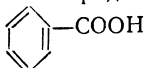
В настоящее время высшие карбоновые кислоты с числом углеродных атомов от 10 до 20 получают окислением парафина кислородом воздуха при температуре около 120—150° С и давлении 7—20 атм в присутствии солей кобальта, марганца или хрома как катализаторов.

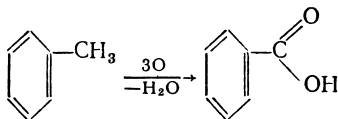
Соли высших жирных кислот называются *мылами*. В состав мыла могут входить катионы различных металлов. Мыла могут быть растворимыми и нерастворимыми в воде. К растворимым мылам принадлежат соли только щелочных металлов. Мыла, в состав которых входят катионы других металлов (магния, кальция, свинца и др.), не растворимы в воде (чем объясняются плохие моющие свойства мыла в жесткой воде). Натриевые соли высших жирных кислот — твердые мыла, калиевые соли — жидкие (медицинские) мыла. Обычно мыла получают омылением жиров с помощью едких щелочей. В водных растворах мыла подвергаются гидролизу, поэтому раствор приобретает щелочные свойства:



В настоящее время для изготовления мыла используют высшие карбоновые кислоты, полученные окислением парафина.

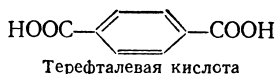
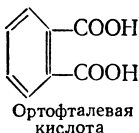
Ароматические кислоты. Являются производными ароматических углеводородов. Они могут быть, подобно алифатическим кислотам, одноосновными, двухосновными и т. д.

Одноосновная кислота ряда бензола со связанной с ядром карбоксильной группой  носит название *бензойной кислоты*. Ее получают окислением толуола перманганатом калия:

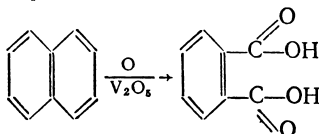


Бензойная кислота — кристаллическое вещество с температурой плавления 122°C , обладает антисептическими свойствами. Находит применение при консервировании продуктов питания, в медицине, органическом синтезе для получения различных органических веществ (красителей и др.).

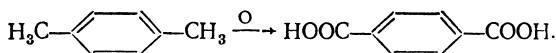
Из двухосновных ароматических кислот практическое значение имеют *фталевые кислоты* — *ортофталевая* и *терефталевая*:



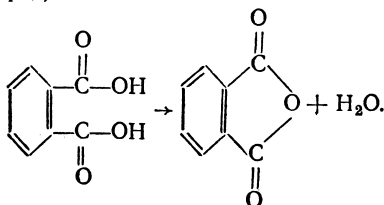
Ортофталевую кислоту получают окислением нафталина кислородом воздуха при температуре около 450°C в присутствии V_2O_5 как катализатора:



Терефталевую кислоту получают окислением *n*-ксилола:

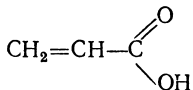


Фталевые кислоты — бесцветные кристаллические вещества. Ортофталевая кислота при нагревании легко образует ангидрид (фталевый ангидрид):

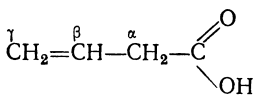


Простейшая кислота с двойной связью называется акриловой:

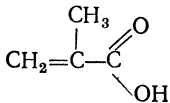
Простейшая кислота с двойной связью называется акриловой:



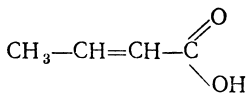
Следующая кислота этиленового ряда существует в виде трех структурных изомеров:



Винилуксусная кислота



Метакриловая кислота



Кротоновая кислота

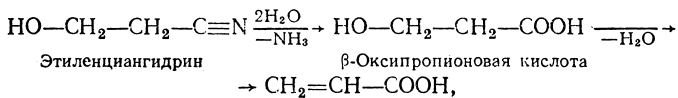
Таким образом, изомерия непредельных кислот зависит от разветвленности цепи углеродных атомов и положения двойной связи.

Положение двойной связи по отношению к карбоксильной группе обозначают буквами греческого алфавита. Акриловая, метакриловая и кротоновые кислоты — α -, β -ненасыщенные кислоты, а винилуксусная кислота является β -, γ -ненасыщенной кислотой.

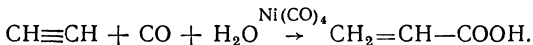
Из ненасыщенных кислот наибольшее значение имеют акриловая, метакриловая и олеиновая.

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Бесцветная жидкость с острым запахом, температурой кипения 141°C и температурой плавления 13°C .

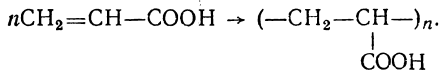
В промышленности акриловую кислоту получают нагреванием этиленциангидрина с разбавленной серной кислотой:



а также оксосинтезом, который состоит в действии на ацетилен окиси углерода и воды в присутствии карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

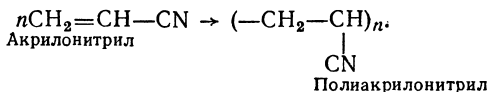


Акриловая кислота легко полимеризуется в полиакриловую кислоту:



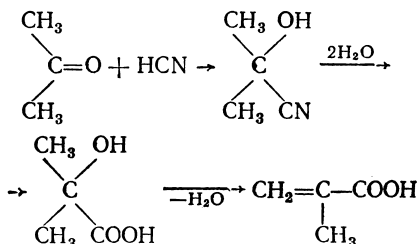
В промышленности получают преимущественно эфиры акриловой кислоты, которые также легко полимеризуются и применяются для получения пластмасс.

Большое значение имеет нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил). Эта жидкость с температурой кипения 78°C . При полимеризации акрилонитрила получается полиакрилонитрил, из которого готовят волокно *нитрон*, или *орлон*. Нитрон напоминает собой шерсть.



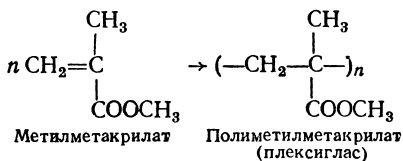
цветная жидкость с температурой кипения 161°C и температурой плавления 15°C .

В промышленности ее получают из ацетона:



Большое значение имеют эфиры метакриловой кислоты.

При полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) получают пластическую массу, которая называется *плексигласом* или *органическим стеклом*:

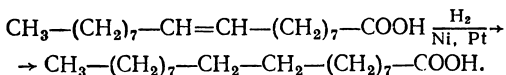


В технике широко применяют пластические массы на основе сополимеров метилметакрилата и акрилонитрила. Органическое стекло вставляют в иллюминаторы, окна автомашин, из него изготовляют многие изделия.

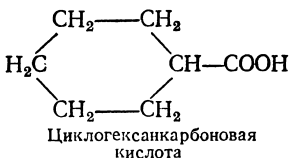
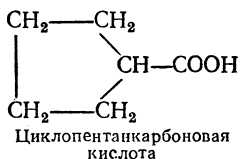
О л е и н о в а я к и с л о т а $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Маслянистая жидкость с температурой плавления 14°C . Вместе с пальмитиновой и стеариновой кислотами входит в состав

жиров. В особенно больших количествах входит в состав подсолнечного, оливкового, льняного и других растительных масел.

При гидрировании превращается в стеариновую кислоту:



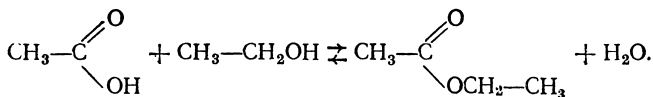
Нафтен о в ы е к и с л о т ы — карбоновые кислоты циклопарафинов, или нафтен о в. Наиболее устойчивыми являются циклопентан- и циклогексанкарбоновые кислоты, а также их гомологи. Они содержатся в бакинской нефти:



При очистке нефтяных продуктов щелочью образуются натриевые соли нафтен о в ы х к и с л о т. Эти соли обладают моющей способностью. Технический продукт известен под названием *мылонафта*.

С л о ж н ы е э ф и р ы к а р б о н о в ы х к и с л о т

$\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{matrix}$ получают при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами:



Реакция получения сложного эфира называется реакцией *этерификации*. Ускоряют реакцию этерификации ионы водорода, поэтому ее проводят в присутствии небольшого количества серной или соляной кислоты.

При нагревании сложного эфира с водой происходит разложение сложного эфира на кислоту и спирт. Эта реакция обратна реакции этерификации и называется реакцией *омыления* или *гидролиза*. Реакция омыления ускоряется ионами водорода и гидроксила. Особенно быстро омыление сложных эфиров протекает в щелочной среде.

Реакция образования сложных эфиров является обратимой и равновесной.

Сложные эфиры имеют большое практическое значение. Их применяют в промышленности в качестве растворителей и промежуточных продуктов при синтезе различных органических соединений. Они входят в состав различных эфирных масел и ряда природных продуктов.

Полиэтилентерефталат применяют также для изготовления прочных пленок, канатов, транспортировочных лент, парусов и др.

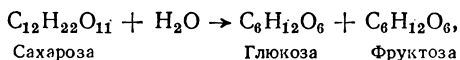
При нагревании ангидрида ортофталевой кислоты с многоатомными спиртами получают алкидные смолы. Некоторые алкидные смолы имеют тривиальные названия, по которым можно определить, из какого исходного сырья эти смолы получены. Например, алкидные смолы, получаемые на основе фталевого ангидрида и глицерина, называются глифталевыми, а из фталевого ангидрида и пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$ — пенталевыми. Алкидные смолы применяют в лакокрасочной промышленности.

Глава XIX. УГЛЕВОДЫ

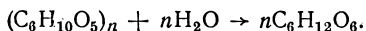
§ 112. Моносахариды, дисахариды и полисахариды

Углеводы состоят из углерода, водорода и кислорода, причем водород и кислород находятся в том же соотношении, что и в воде. Общая формула углеводов $C_n(H_2O)_m$. Они как бы состоят из углерода и воды, чем и объясняется их название. Однако известны углеводы, в которых не соблюдается указанное соотношение. Известны также органические соединения, состав которых можно выразить приведенной выше формулой, но которые не принадлежат к классу углеводов (уксусная кислота $C_2H_4O_2$, формальдегид CH_2O).

Углеводы делят на три группы: 1) *моносахариды*, или *монозы* (глюкоза, фруктоза); 2) *дисахариды*, или *диозы*, дающие при гидролизе две молекулы моносахаридов (сахароза, или тростниковый сахар, при гидролизе образует глюкозу и фруктозу):



3) *полисахариды*, или *полиозы*, — высокомолекулярные вещества, растворимые в воде и при полном гидролизе распадающиеся на n молекул моносахаридов. Например, *крахмал* и *клетчатка* (*целлюлоза*) гидролизуют по схеме:



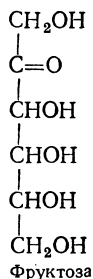
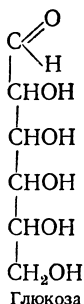
Моносахариды принадлежат к альдегидо- и кетонспиртам. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называют *альдозами*, а моносахариды, содержащие кетонную группу, — *кетозами*.

В зависимости от числа кислородных атомов в молекуле различают *биозы*, *триозы*, *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы*, *гептозы* и т. д.

Углеводы в большом количестве содержатся в растительных и животных организмах. В природе большей частью распространены пентозы и гексозы.

Глюкоза и фруктоза принадлежат к гексозам. Глюкоза — это альдегидоспирт, фруктоза — кетонспирт. Немецкий химик Э. Фи-

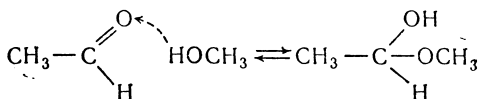
шер на основе изучения их химических свойств вывел следующие формулы:



Позже было показано, что приведенные формулы не в полной мере выражают строение указанных углеводов. Некоторые химические реакции моносахаридов не согласуются с этими формулами. Так, моносахариды не реагируют с гидросульфитом натрия; в инфракрасных спектрах моносахаридов отсутствуют полосы поглощения, характерные для альдегидов и кетонов.

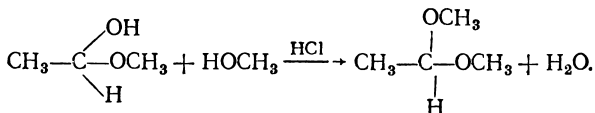
За счет одного из гидроксильных легко образуются эфиры, которые очень распространены в живой природе и получили название *гликозидов*.

Известно, что альдегиды и кетоны реагируют со спиртами, образуя соединения, которые называются *полуацетальми*:



Метилацеталь
уксусного альдегида

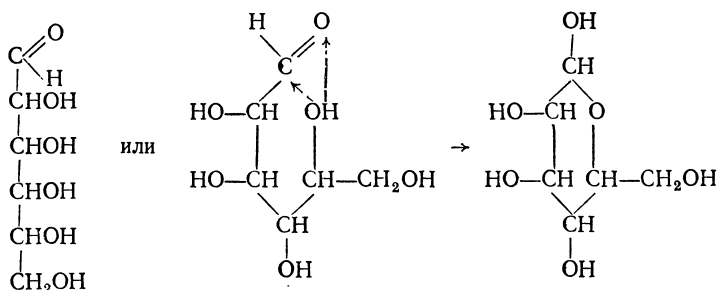
В полуацетальных гидроксил, называемый полуацетальным, имеет иные свойства, чем спиртовый гидроксил. Он легко реагирует со спиртами в присутствии катализаторов, например кислот, и дает ацетали:



Диметилацеталь
уксусного альдегида

Аналогично внутри молекулы моносахарида может происходить взаимодействие спиртовой группы с альдегидной или кетонной

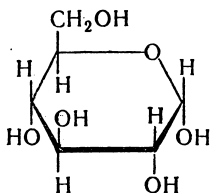
группой. Схематически это можно изобразить следующим образом:



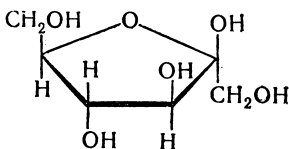
Получается *циклический полуацеталь*. Циклические полуацетали моносахаридов могут быть шестичленными или пятичленными. Пятичленные и шестичленные циклы наиболее устойчивы. Полуацетальный гидроксил здесь называется *гликозидным гидроксилом*. За счет этого гидроксила образуются гликозиды.

* * *

Английский ученый В. Н. Хеурс предложил для наглядного изображения моносахаридов как циклических полуацеталей *перспективные формулы*. В этих формулах полуацетальные кольца изображены в виде проекций пяти- или шестиугольников, распложенных перпендикулярно плоскости чертежа. Атомы водорода и гидроксильные группы записаны по обе стороны кольца. Три передние связи обозначаются жирными линиями. В формулах моносахаридов углерод, с которым связан полуацетальный гидроксил, обычно располагают в правом углу от наблюдателя, кислородный атом в кольце — за плоскостью чертежа. В формулах дисахаридов и полисахаридов расположение этих атомов может быть иным. В перспективных формулах Хеурса обычно углеродные атомы в кольцах не пишут:



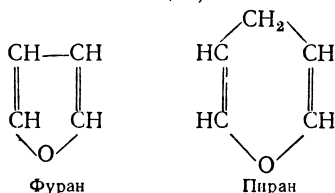
Глюкоза



Фруктоза

В. Н. Хеурс предложил и новую номенклатуру углеводов. Полуацетальные формы моносахаридов с шестичленным кольцом он назвал пиранозными формами или пиранозами, а содержащие пятичленное кольцо — фуранозными формами или фуранозами. Эти названия происходят от наименований кислородсодержащих

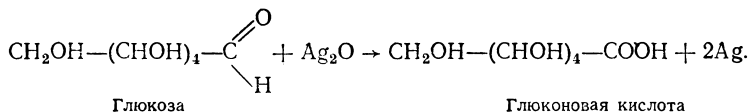
гетероциклических соединений: фурана (с пятичленным кольцом) и пирана (с шестиленным кольцом):



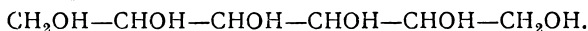
Согласно номенклатуре Хеурса, полуацетальная форма глюкозы с шестиленным кольцом называется глюкопиранозой, а полуацетальная форма фруктозы с пятичленным кольцом — фруктофуранозой.

Моносахариды в кристаллическом состоянии являются циклическими полуацеталами, а их водные растворы образуют равновесную смесь полуацетальной и альдегидной или кетонной форм моносахарида. Как спирты, моносахариды образуют сложные и простые эфиры; с металлами они дают алкоголяты (сахараты).

При образовании сложных эфиров моносахаридов расходуется пять молекул органической кислоты. Так, уксуснокислые эфиры глюкозы и фруктозы имеют состав $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OCO}-\text{CH}_3)_5$. Следовательно, и глюкоза и фруктоза содержат по пять гидроксильных групп. В то же время водные растворы моносахаридов дают некоторые реакции, характерные для альдегидов или кетонов. Например, глюкоза с аммиачным раствором окиси серебра образует *серебряное зеркало*:



При восстановлении глюкозы и фруктозы получается шестиатомный спирт — *сорбит*:



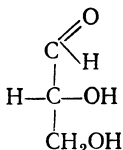
Среди углеводов распространено явление оптической изомерии. Все углеводы являются оптически активными. Например, в альдегидной форме альдогексоз имеется четыре, а в полуацетальной циклической форме — пять асимметрических атомов углерода. Значит, число оптических активных изомеров альдогексоз для альдегидной формы $2^4 = 16$, а для полуацетальной формы $2^5 = 32$. Половина изомеров принадлежит к ряду D, а вторая половина — к ряду L.

Принадлежность к тому или иному ряду обусловлена строением четвертого (если рассматривать альдегидную форму) асимметрического атома углерода, наиболее удаленного от альдегидной группы.

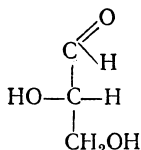
Каждый изомер имеет свой антипод, остальные по отношению к нему являются диастереомерами.

В качестве эталона для определения принадлежности к правому или левому ряду принят глицериновый альдегид, который

имеет один асимметрический атом углерода, а поэтому — два оптических изомера. Условно для правого (D)-изомера глицеринового альдегида приписана конфигурация асимметрического углеродного атома, в которой водородный атом слева, а гидроксильная группа справа; для левого (L)-изомера — наоборот:



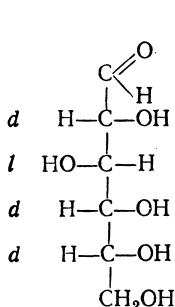
D(+)-Глицериновый альдегид



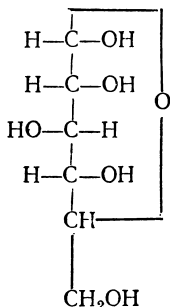
L(-)-Глицериновый альдегид

Немецкий химик Э. Фишер, исходя из глицеринового альдегида, осуществил синтез всех 16 альдегексоз. Он сначала синтезировал тетрозы, затем пентозы и, наконец, гексозы, идентичные с природными. Глюкоза, являясь изомером альдогексоз, получила конфигурацию *d*, *d*, *l*, *d*.

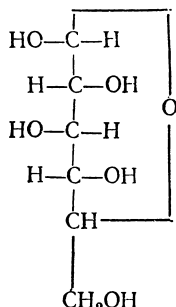
Переход альдегидной формы глюкозы в циклическую полуацетальную сопровождается появлением пятого асимметрического атома углерода и двух оптических изомеров: α (полуацетальный (гликозидный) гидроксил справа, а атом водорода слева) и β (гликозидный гидроксил слева, а атом водорода справа):



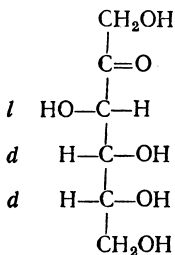
D(+)-Глюкоза



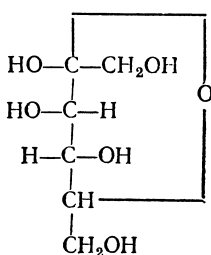
α , D(+)-Глюкоза



β , D(+)-Глюкоза



D(-)-Фруктоза



β , D(-)-Фруктоза

В формулах Хеурса (если кислород кольца размещен за плоскостью чертежа) в правых (и α) конфигурациях асимметрического атома углерода гидроксил находится снизу, а в левых (и β) гидроксил находится сверху.

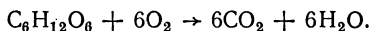
Знаки «+» и «—» здесь обозначают отклонение плоскости колебаний поляризованного света молекул соответственно вправо или влево.

При наличии нескольких асимметрических атомов в молекуле знак вращения плоскости поляризованного света может не совпадать с названием ряда, например, природная β -фруктоза принадлежит к D-ряду, а имеет сильное левое вращение, поэтому ее еще называют левулезой.

Г л ю к о з а (в и н о г р а д н ы й с а х а р) $C_6H_{12}O_6$. Представляет собой бесцветное вещество с температурой плавления $146^\circ C$. Она широко распространена в природе: в свободном виде содержится в растениях, меде, в небольших количествах — в животных организмах, входит в состав многих полисахаридов.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала под действием минеральных кислот. Разработан также метод получения глюкозы из древесины.

Глюкоза является ценным питательным веществом. При ее окислении в организме выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности:



Глюкозу применяют в медицине, а также в качестве восстановителя при крашении.

Ф р у к т о з а (п л о д о в ы й с а х а р) $C_6H_{12}O_6$. Представляет собой твердое вещество с температурой плавления $102-104^\circ C$. Она содержится вместе с глюкозой в некоторых фруктах и в меде. Входит в состав ряда полисахаридов. Фруктоза обладает значительно более сладким вкусом, чем глюкоза и сахароза. Сильный сладкий вкус меда обусловлен присутствием в нем фруктозы.

Фруктозу получают гидролизом полисахарида *инулина*, который содержится в большом количестве в клубнях георгин и земляной груши, в корнях цикория.

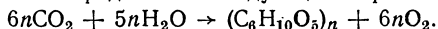
С а х а р о з а (с в е к л о в и ч н ы й , и л и т р о с т н и к о в ы й , с а х а р) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления $160^\circ C$. Хорошо растворяется в воде. В значительном количестве содержится в сахарной свекле и в стеблях сахарного тростника, а также во многих плодах и овощах. Получают сахарозу из сахарной свеклы или сахарного тростника. Сахароза не дает реакций, характерных для альдегидов (серебряного зеркала), не является восстановителем.

Сахароза имеет правое вращение плоскости колебаний поляризованного луча. При гидролизе, например при нагревании с водным раствором кислоты, сахароза распадается на α ,D-глюкозу и β ,D-фруктозу. Поскольку β ,D-фруктоза обладает сильным левым вращением, то весь раствор приобретает левое вращение. Гидролизованная сахароза называется инвертным сахаром.

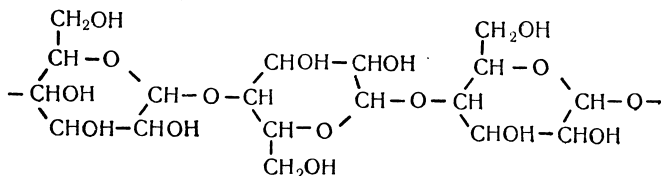
В сахарозе α ,D-глюкоза и β ,D-фруктоза соединены кислородным мостиком за счет обоих гликозидных гидроксильных групп.

К р а х м а л ($C_6H_{10}O_5$)_n. Белый аморфный порошок, нерастворим в воде. В горячей воде набухает и образует коллоидный раствор.

Крахмал образуется в зеленых листьях в результате *фотосинтеза* под действием солнечной энергии. В общем виде реакцию фотосинтеза можно представить следующим образом:



Молекулы крахмала состоят из остатков глюкозы, соединенных между собой в длинную цепь. Молекулярная масса крахмала достигает 100000. Ниже приведена часть цепи молекулы крахмала:



Крахмал откладывается в клубнях и других частях растений. Его получают из клубней картофеля и из зерна (кукурузы, пшеницы) путем разрушения клеток и вымывания водой. При гидролизе крахмала нагреванием его с разбавленными кислотами образуется глюкоза. Характерной реакцией на крахмал является действие йода. При этом появляется синяя окраска.

Крахмал — основной углевод в пище человека (хлеб, картофель, крупы и др.). Он находит применение в технике, медицине. В результате брожения из него образуется спирт.

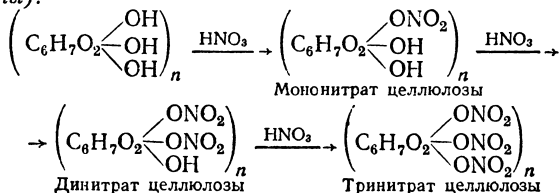
К л е т ч а т к а (целлюлоза) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ является основной составной частью стенок растительных клеток. В состав древесины входит от 50 до 70%, а в состав хлопка — до 90% целлюлозы. Целлюлоза представляет собой очень длинные цепи остатков глюкозы (формула подобна формуле крахмала).

Целлюлоза не растворяется в воде и в обычных органических растворителях, но растворяется в аммиачном растворе гидроксида меди — *реактиве Швейцера*. Из этого раствора она осаждается при добавлении кислоты.

При гидролизе целлюлозы путем нагревания с разбавленными кислотами образуется глюкоза.

Как и крахмал, целлюлоза не дает реакций, характерных для карбонильных соединений, но дает реакции, характерные для спиртов. Она образует сложные и простые эфиры.

В элементарной ячейке целлюлозы, как и в крахмале, содержатся три гидроксильные группы, поэтому существуют как полные, так и неполные эфиры целлюлозы. Некоторые эфиры целлюлозы применяются для производства искусственных волокон и пластмасс. При реакции целлюлозы с азотной кислотой в присутствии серной кислоты получают азотнокислые эфиры целлюлозы (*нитраты*):



Смесь моно- и динитратов целлюлозы называется *коллоксилином*. Его применяют для изготовления основы киноплёнки и нитролаков. Из коллоксилина, камфоры и спирта вырабатывают целлулоид, из которого производят различные изделия. Тринитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ называется *пироксилином*. Это взрывчатое вещество применяется для изготовления бездымного пороха.

Большое значение имеют сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты (*ацетаты*). При обработке целлюлозы уксусным ангидридом и уксусной кислотой в присутствии катализатора — серной кислоты получается *триацетат целлюлозы*, или *триацетилцеллюлоза* $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$.

Триацетат целлюлозы (первичный ацетат) плохо растворяется в органических растворителях, поэтому частичным омылением его обычно превращают в так называемый *вторичный ацетат* $[C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)_2]_n$, представляющий собой *диацетат целлюлозы*. Диацетат целлюлозы растворим в органических растворителях. Он применяется при производстве ацетатного волокна. Прядильную массу (раствор диацетата целлюлозы в смеси ацетона с этиловым спиртом) продавливают через фильеры. Ацетон и спирт удаляют нагретым воздухом, а образовавшиеся тонкие волокна скручивают в одно общее волокно.

Диацетат целлюлозы применяют также для получения основы киноплёнки. Такая плёнка неогнеопасна.

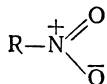
В последнее время для получения волокна и киноплёнки начали применять триацетат целлюлозы. Он хорошо растворяется в смеси хлористого метилена CH_2Cl_2 и этилового спирта (или ацетона). Триацетат целлюлозы менее гигроскопичен, чем вторичный ацетат, и изделия из него обладают лучшими механическими свойствами.

В производстве лаков и пластмасс нашли практическое применение метиловые, этиловые и бензиловые эфиры целлюлозы.

Глава XX. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

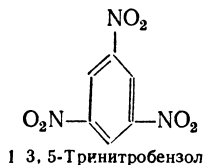
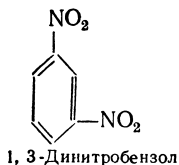
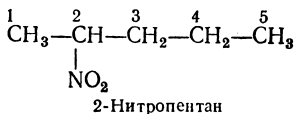
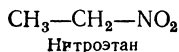
§ 113. Нитросоединения

Нитросоединения — производные углеводородов, у которых водородный атом замещен на *нитрогруппу*, причем углерод непосредственно связан с азотом. Общая формула нитросоединений: $R-NO_2$. Азот в нитрогруппе является четырехвалентным, структурная формула нитросоединений:

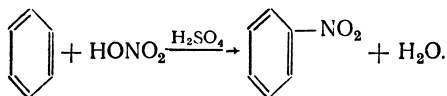


В нитрогруппе одна связь является электровалентной. Сочетание электровалентной связи с ковалентной называется *семиполярной* связью. Нитросоединения могут содержать в своих молекулах одну или несколько нитрогрупп.

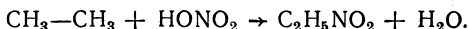
Названия нитросоединений производятся от названий исходных углеводов с добавлением приставки *нитро* (одна нитрогруппа), *динитро* (две нитрогруппы) и т. д.:



Нитросоединения обычно получают действием азотной кислоты на углеводороды. Этот процесс называется *реакцией нитрования*. Нитрование ароматических углеводов проводят с помощью *нитрующей смеси*, состоящей из азотной и серной кислот:



Предельные углеводороды нитруют по методу Коновалова: в газообразном состоянии, парами 10—15%-ной азотной кислоты, при температуре 140—175° С:



Н и т р о м е т а н CH_3NO_2 . Жидкость с температурой кипения 101° С. Применяется в качестве растворителя органических веществ. Нитросоединения служат для получения первичных аминов и других органических соединений.

§ 114. Амины, амиды кислот, мочевины, аминокислоты, белки и нуклеиновые кислоты

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в которых один или несколько водородных атомов замещены углеводородными радикалами.

Различают *первичные* (замещен один водородный атом), *вторичные* (замещены два водородных атома) и *третичные* (замещены все водородные атомы) *амины*:



Первичный амин

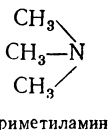
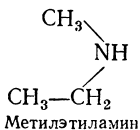
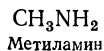


Вторичный амин

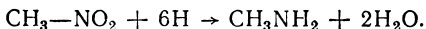


Третичный амин

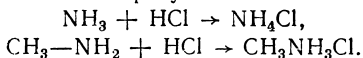
Названия аминов производятся от названий радикалов с прибавлением окончания *-амин*:



Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:



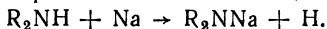
Амины как производные аммиака обладают основными свойствами. С кислотами они образуют соли:



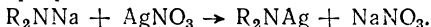
Основные свойства аминов обусловлены способностью свободных (неподеленных) электронов атома азота присоединять протон. При этом возникает координационная связь.

Основность аминов выше, чем аммиака, потому что положительный индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота. При переходе от первичных к вторичным и третичным аминам основные свойства усиливаются.

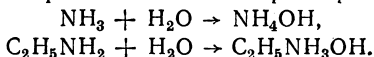
Амины проявляют и очень слабые кислотные свойства, обладая способностью образовывать соли со щелочными металлами:



В таких солях натрия при действии нитрата серебра можно заменить на серебро:

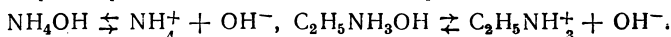


Простейшие алифатические амины хорошо растворяются в воде:



Их водные растворы имеют щелочную реакцию и окрашивают, подобно растворам аммиака, лакмус в синий цвет.

В растворах эти основания диссоциированы на ионы:

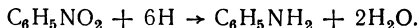


Ароматические амины плохо растворяются в воде. Основные свойства их ослаблены влиянием бензольного ядра.

А н и л и н $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Простейший ароматический амин. Анилин также образует соли с кислотами, но не изменяет окраски лакмуса.

Впервые анилин был получен в 1826 г. при перегонке индиго с известью (по-испански *anil* — индиго).

В настоящее время анилин получают восстановлением нитробензола водородом:



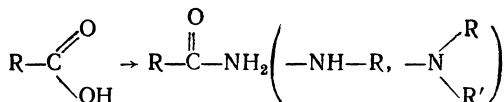
Реакцию восстановления нитробензола в анилин открыл в 1842 г. профессор Казанского университета Н. Н. Зинин. Реакция

Зиннина в настоящее время применяется для получения многих ароматических аминов. Она имеет большое практическое значение. Анилин и многие ароматические амины являются основным сырьем анилинокрасочной промышленности и для синтеза разнообразных органических соединений.

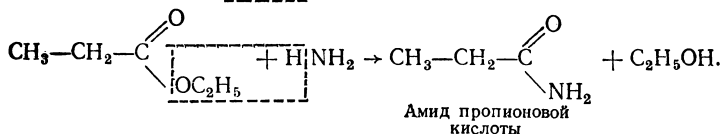
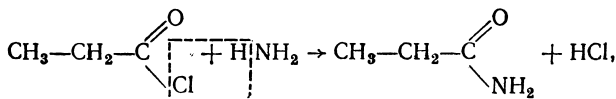
Анилин — бесцветная жидкость с температурой кипения 184°C , на воздухе постепенно буреет вследствие окисления.

Если водородный атом в аммиаке заменить на ацильный остаток $\left(\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\right)$ карбоновой кислоты, то получится *амид* кислоты.

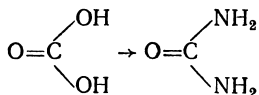
Амиды кислот можно рассматривать также как продукты замены гидроксильной группы в кислотах на аминогруппу:



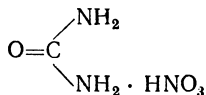
Амиды кислот получают действием аммиака или аминов на хлорангидриды кислот или сложные эфиры:



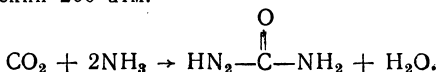
Амид муравьиной кислоты представляет собой жидкость, остальные амиды — твердые вещества. Полный амид угольной кислоты называется *карбамидом* или *мочвиной*:



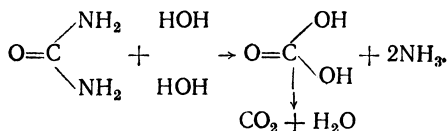
К а р б а м и д — кристаллическое вещество с температурой плавления 133°C , хорошо растворяется в воде и спирте, имеет свойства слабого основания и с кислотами образует соли, например:



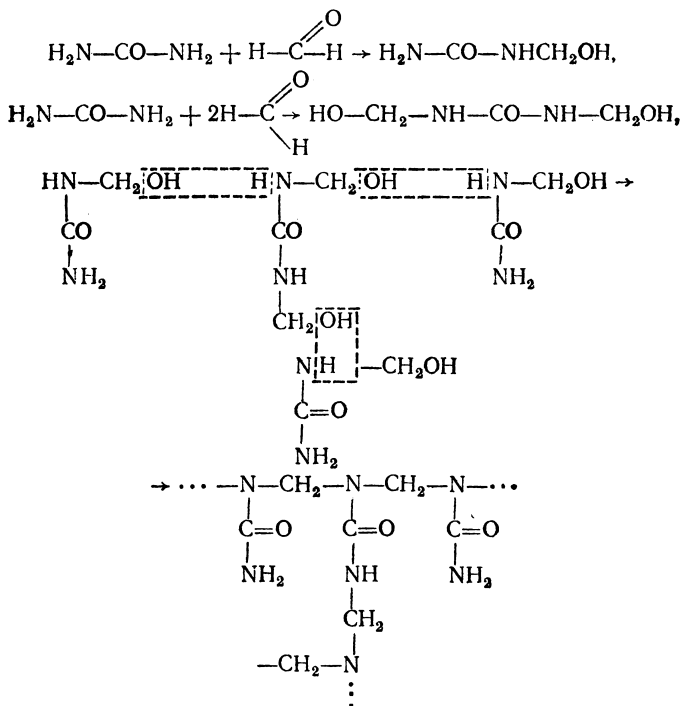
В промышленности карбамид получают в результате взаимодействия аммиака и диоксида углерода при температуре $180-200^{\circ}\text{C}$ и давлении 200 атм:



Карбамид применяют в сельском хозяйстве в качестве концентрированного азотного удобрения (содержит 46% азота). В почве под влиянием микроорганизмов он распадается, выделяя аммиак. Реакция гидролиза карбамида протекает также при нагревании его с растворами кислот или щелочей:



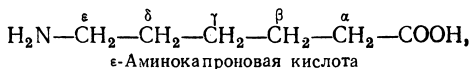
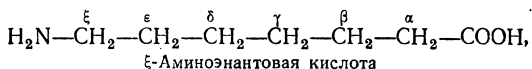
Карбамид в большом количестве применяется в промышленности для получения мочевиноальдегидных смол. Эти смолы получают при нагревании водного раствора мочевины с формалином в нейтральной среде или в присутствии кислоты или щелочи. При этом получается смола линейного или пространственного строения. Схематически образование мочевиноформальдегидной смолы можно представить следующим образом:



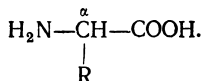
Пластмассы, получаемые на основе мочевиноальдегидных смол, применяют для изготовления предметов широкого потребления, пористых материалов, клея и др.

В органической химии известны соединения, содержащие несколько различных функциональных групп. Так, вещества, содержащие одновременно amino- и карбоксильную группы, называются *аминокислотами*.

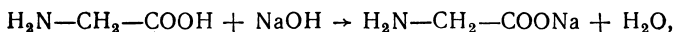
В аминокислотах аминогруппа связана с органическим радикалом, положение ее обозначается греческими буквами:



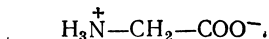
Общая формула α-аминокислот:



Аминокислоты представляют собой кристаллические вещества сладковатого вкуса, растворимые в воде. Они являются амфотерными соединениями и способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями:

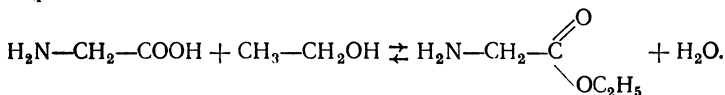


Благодаря наличию в аминокислотах и основной и карбоксильной групп, которые способны реагировать между собой с образованием соли, аминокислоты можно рассматривать как биполярные ионы:

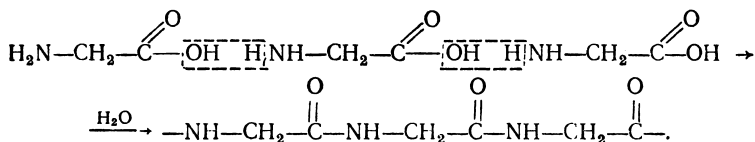


Существованием такого типа биполярных ионов, по-видимому, можно объяснить высокие температуры плавления аминокислот.

Аминокислоты образуют сложные эфиры, хлорангидриды и др.:



Молекулы аминокислот способны реагировать друг с другом:

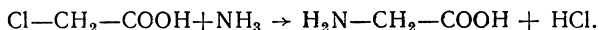


Полученные соединения называются *полипептидами*. Если реагируют между собой только две молекулы аминокислоты, получается *дипептид*, три — *трипептид*, четыре — *тетрапептид* и т. д.

Полипептиды характеризуются наличием связи $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, которая называется *пептидной связью*.

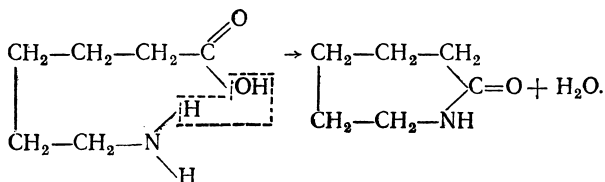
Полипептиды играют важную роль в построении молекул *белков*. При гидролизе белков получаются смеси α -аминокислот, из которых выделено более 20 различных аминокислот.

Синтетические аминокислоты можно получить, действуя на галогенопроизводные кислот аммиаком или аминами:



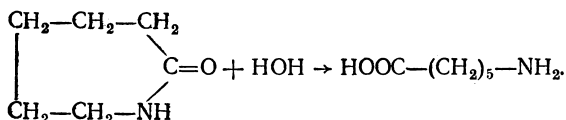
В последнее время некоторые из аминокислот применяют для производства синтетических волокон (капрона, энанта). Эти волокна принадлежат к группе полиамидных волокон.

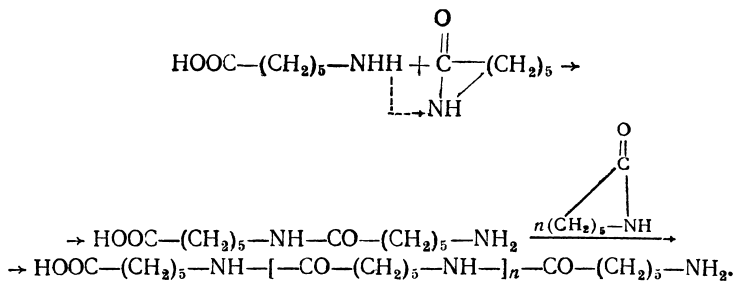
Капроны получают из капролактама. Это внутренний циклический амид, образующийся за счет карбоксильной группы и аминогруппы ϵ -аминокапроновой кислоты:



При гидролизе капролактама получают ϵ -аминокапроновую кислоту. Капролактамы получают в большом количестве из фенола, циклогексана, ацетилена и др. Капролактамы — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления $69-71^\circ\text{C}$. В капроне капролактамы превращают путем его полимеризации в автоклаве. Для этого к капролактаму добавляют небольшое количество воды (1—4% общей массы капролактама), служащей инициатором процесса полимеризации, а также уксусной или адипиновой кислоты, служащей стабилизатором процесса. Затем расплавленную массу выдерживают в атмосфере азота (для предотвращения окисления) при температуре $240-270^\circ\text{C}$ и давлении 15—20 атм в течение 10—16 ч. После полимеризации получается капрон с температурой плавления 215°C . Из капрона изготавливаются детали технического назначения, волокно.

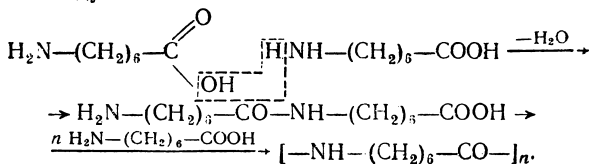
В настоящее время реакцию полимеризации капролактама представляют следующим образом:





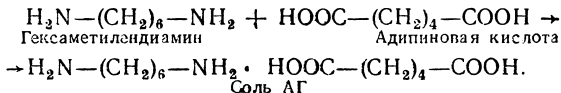
Энант получают путем поликонденсации аминокислоты, которую добывают из этилена по методу А. Н. Несмеева и Р. Х. Фрейдлиной. Процесс поликонденсации φ -аминоэнантовой кислоты протекает при температуре 250—260°С в атмосфере азота в течение 8—10 ч. В качестве стабилизатора берется уксусная или адипиновая кислота. Энант плавится при температуре 225°С. Из него изготавливают волокно и различные изделия. Волокно энант отличается большей эластичностью и прочностью по сравнению с капроном и нейлоном.

Реакция поликонденсации φ -аминоэнантовой кислоты протекает по следующей схеме:

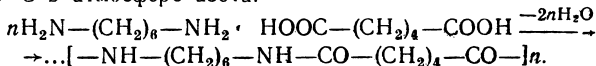


К полиамидным волокнам принадлежит также волокно **найлон** (анид).

Найлон получают путем поликонденсации так называемой соли АГ (техническое название соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты). Соль АГ образуется в результате взаимодействия адипиновой кислоты с гексаметилендиамином в метиловом спирте:



Поликонденсацию проводят в автоклаве при температуре 275—280°С в атмосфере азота:



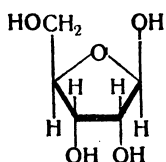
Температура плавления **найлона** 250—255°С. Из **найлона** изготавливают волокно и изделия технического назначения.

Белки Это природные вещества сложного строения. Они являются важнейшей составной частью животных и растительных организмов. Наряду с жирами и углеводами они составляют основу пищи. Волосы, шерсть, шелк, кожа, рога, копыта в основном со-

мы в виде соединений с белковыми молекулами. Такие соединения называются нуклеопротеидами. Подобно белкам нуклеиновые кислоты — природные высокомолекулярные соединения с молекулярной массой от сотен тысяч до миллионов. Поэтому их называют также полинуклеотидами. При осторожном гидролизе нуклеиновые кислоты расщепляются, образуя нуклеотиды.

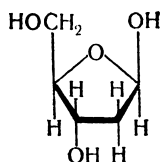
Нуклеотиды имеют также сложный состав, при дальнейшем гидролизе они образуют фосфорную кислоту и нуклеозиды, которые в свою очередь распадаются на гетероциклическое пиримидиновое или пуриновое основание и моносахарид альдопентозу: рибозу или дезоксирибозу.

Различают два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые кислоты (РНК) и дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), в зависимости от того, какой из моносахаридов они содержат — рибозу или дезоксирибозу:



Рибоза

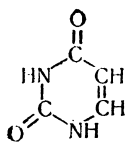
(β-D-рибофураноза)



Дезоксирибоза

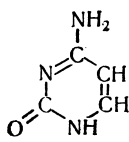
(2-дезоксид-β-D-рибофураноза)

Кроме того, в их состав входят гетероциклические основания: в РНК — урацил, цитозин, аденин и гуанин, а в ДНК — тимин, цитозин, аденин и гуанин:



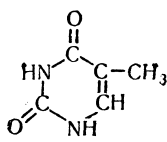
Урацил

(У)



Цитозин

(Ц)



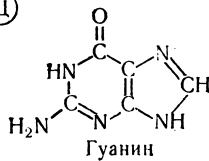
Тимин

(Т)



Аденин

(А)

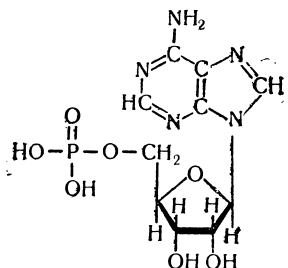


Гуанин

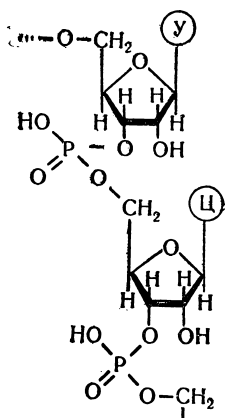
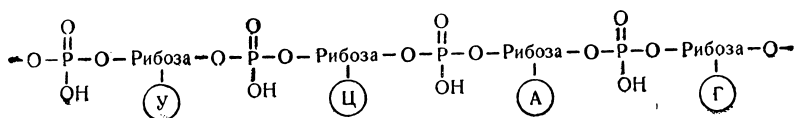
(Г)

Эти гетероциклические основания связаны в молекуле нуклеиновой кислоты с помощью альдопентозы и фосфорной кислоты. Например, нуклеотид (мономерное звено), который называется

адениловой кислотой, состоит из аденина, рибозы и фосфорной кислоты и имеет следующее строение:



Из нуклеотидов составлены молекулы нуклеиновых кислот в строго определенном порядке. Например, часть цепи РНК:



В дезоксирибонуклеиновых кислотах вместо урацила содержится тимин.

Вопросами химического состава живой клетки, изучением химических закономерностей для всех форм жизни, выяснением пути возникновения жизни и ее развития занимается биохимия.

Примеры решения типовых задач

Задача. Найти молекулярную формулу вещества, при полном сгорании 13,8 г которого получилось 26,4 г углекислого газа и 16,2 г воды. Плотность пара этого вещества по водороду равна 23.

Решение. Выразим формулу вещества как $C_xH_yO_z$. Найдем количества углерода и водорода, содержащихся в веществе:

12 г углерода образуют 44 г CO_2
 x г » » 26,4 г CO_2

$$x = \frac{12 \cdot 26,4}{44} = 7,2 \text{ г};$$

2 г водорода образуют 18 г H_2O
 y г » » 16,2 г H_2O

$$y = \frac{2 \cdot 16,2}{18} = 1,8 \text{ г}.$$

Количество кислорода, содержащееся в веществе, определяем по разности:

$$13,8 \text{ г} - 7,2 \text{ г} - 1,8 \text{ г} = 4,8 \text{ г}.$$

Найдем соотношение между числами атомов в молекуле вещества:

$$x : y : z = \frac{7,2}{12} : \frac{1,8}{1} : \frac{4,8}{16} = 0,6 : 1,8 : 0,3 = 2 : 6 : 1.$$

Следовательно, простейшая формула вещества — C_2H_6O . Находим его молекулярную массу:

$$M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 23 = 46,$$

что соответствует найденной молекулярной формуле. Значит, молекулярная формула вещества — $C_2H_6O(CH_3-CH_2OH)$.

Задачу можно решить и другим способом. Определим грамм-молекулярные и грамм-атомные массы:

26,4 г CO_2 составляют $\frac{26,4}{44} = 0,6$ моля CO_2 ,

16,2 г H_2O » $\frac{16,2}{18} = 0,9$ моля H_2O ;

в 0,6 моля CO_2 содержится 0,6 г-атома С,
 в 0,9 моля H_2O » 1,8 г-атома Н.

Содержание кислорода в веществе определяем по разности:

$$12 \cdot 0,6 + 1 \cdot 1,8 = 9,$$

$$13,8 \text{ г} - 9 \text{ г} = 4,8 \text{ г}.$$

4,8 г кислорода составляют $\frac{4,8}{16} = 0,3$ г-атома О. Следовательно,

$$x : y : z = 0,6 : 1,8 : 0,3; \quad x : y : z = 2 : 6 : 1.$$

Формула вещества: C_2H_6O .

Задача. При сжигании 112 мл газа было получено 448 мл углекислого газа и 0,45 г воды. Плотность газа по водороду состав-

ляет 29 (условия нормальные). Найти молекулярную формулу газа.

Решение. Определяем молекулярную массу газа:

$$M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 29 = 58.$$

Находим массу 112 мл газа:

$$\begin{array}{lcl} \text{объем 58 г газа составляет} & 22\,400 \text{ мл} & \\ \text{» } x \text{ г »} & 112 \text{ мл} & \end{array}$$

$$x = \frac{58 \cdot 112}{22400} = 0,29 \text{ г.}$$

Определяем количество углерода и водорода в 112 мл исходного газа:

$$\begin{array}{lcl} 12 \text{ г углерода образуют} & 22\,400 \text{ мл углекислого газа} & \\ x \text{ г »} & 448 \text{ мл »} & \end{array}$$

$$x = \frac{12 \cdot 448}{22400} = 0,24 \text{ г.}$$

$$\begin{array}{lcl} 2 \text{ г водорода образуют} & 18 \text{ г } H_2O & \\ y \text{ г »} & 0,45 \text{ г } H_2O & \end{array}$$

$$y = \frac{2 \cdot 0,45}{18} = 0,05 \text{ г.}$$

Сумма масс углерода и водорода в сожженном газе составляет $0,24 \text{ г} + 0,05 \text{ г} = 0,29 \text{ г}$. Значит, газ состоит только из С и Н. Формула газа: C_xH_y .

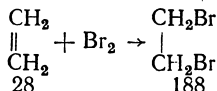
$$x : y = \frac{0,24}{12} : \frac{0,05}{1},$$

$$x : y = 0,02 : 0,05 = 1 : 2,5.$$

Простейшая формула $CH_{2,5}$ ($M = 14,5$). Молекулярная масса исходного газа 58. Истинная формула газа: $(CH_{2,5})_4 = C_4H_{10}$ (бутан).

Задача. При пропускании 20 л смеси воздуха с этиленом (при нормальных условиях) через бром масса реакционной смеси увеличилась на 21 г. Назвать вещества, полученные в результате реакции и найти их количества. Определить процентное содержание этилена в газовой смеси.

Решение. В реакцию с бромом вступит только этилен:



В результате реакции получится бромистый этилен. Определим его количество. Увеличение массы реакционной смеси соответствует количеству поглощенного из смеси этилена.

$$\begin{array}{lcl} 28 \text{ г этилена образуют} & 188 \text{ г бромистого этилена} & \\ 21 \text{ г »} & x \text{ г »} & \end{array}$$

$$x = \frac{21 \cdot 188}{28} = 141 \text{ г.}$$

Масса образовавшегося бромистого этилена — 141 г.
Объем поглощенного этилена определим из пропорции:

28 г занимают объем 22,4 л
21 г » » х л

$$x = \frac{21 \cdot 22,4}{28} = 16,3 \text{ л.}$$

Находим объемное содержание этилена в воздушной смеси:

20 л составляют 100%
16,3 л » у %

$$y = \frac{16,3}{20} \cdot 100 = 81,5\%.$$

З а д а ч а. Сколько литров кислорода необходимо для полного сгорания 3 л смеси метана и этана, плотность которой по воздуху равняется 0,6.

Р е ш е н и е. Определим среднюю молекулярную массу смеси:

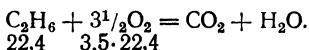
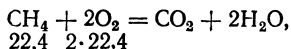
$$M = 29 \cdot 0,6 = 17,4.$$

Определим молярные доли метана и этана в смеси. Обозначим молярную долю метана через x , тогда молярная доля этана будет $1 - x$. Составим уравнение:

$$16x + 30(1 - x) = 17,4,$$

где 16 — молекулярная масса метана, а 30 — молекулярная масса этана. Решив это уравнение, получаем $x = 0,9$. Значит, в смеси содержится 0,9 моля метана и 0,1 моля этана.

В 3 л смеси соответственно будет 2,7 л метана и 0,3 л этана. Запишем уравнения реакций горения составляющих смесь газов:



Определим количество кислорода, необходимое для сжигания этой смеси:

для сжигания 22,4 л метана необходимо 44,8 л O_2
» » 2,7 л » » х л O_2

$$x = \frac{2,7 \cdot 44,8}{22,4} = 5,4 \text{ л;}$$

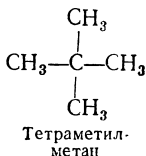
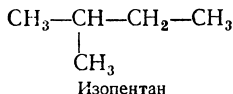
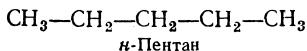
для сжигания 22,4 л этана необходимо 78,4 л O_2
» » 0,3 л » » у л O_2

$$y = \frac{78,4 \cdot 0,3}{22,4} = 10,5 \text{ л.}$$

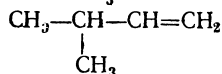
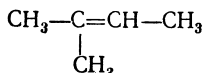
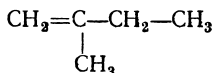
Таким образом, для сжигания 3 л смеси метана и этана необходимо 15,9 л кислорода.

З а д а ч а. Написать структурные формулы изомеров олефина, имеющего молекулярную формулу C_5H_{10} .

Решение. Структурные формулы изомеров непредельных углеводородов лучше всего выводить из изомеров соответствующих насыщенных углеводородов. Возможны три изомера пентана:

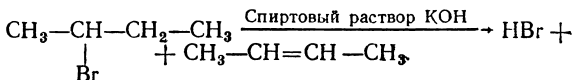
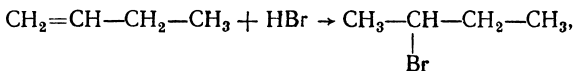


Тетраметилметан не может быть превращен в непредельный углеводород. Для вывода формулы изомеров олефина C_5H_{10} пригодны только формулы *n*-пентана и изопентана. Существует пять изомеров олефина C_5H_{10} :



Задача. Как превратить этилэтилен в диметилэтилен $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)$?

Решение. Вспомним свойства непредельных углеводородов. Здесь могут оказать услугу реакции присоединения и отщепления галогеноводородов. Присоединение галогеноводородов к непредельным углеводородам происходит согласно правилу Марковникова, а отщепление галогеноводородов от галогенопроизводных протекает по правилу Зайцева:



Задачи для самостоятельного решения

1. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75% углерода и 6,25% водорода, если плотность его паров по воздуху равна 4,41.

О т в е т: C_{10}H_8 .

2. Найти молекулярную формулу вещества, состоящего из 54,40% углерода, 36,40% кислорода, 9,10% водорода, если плотность его паров по водороду равна 44.

О т в е т: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

3. Найти молекулярную формулу вещества, если в результате сжигания 3,2 г его образовалось 9,9 г углекислого газа и 4,5 г воды. Плотность пара данного вещества по водороду составляет 64.
О т в е т: C_9H_{20} .
4. При сжигании 2,3 г вещества образуется 4,4 г углекислого газа и 2,7 г воды. Плотность пара этого вещества по воздуху 1,59. Найти его молекулярную формулу.
О т в е т: C_2H_6O .
5. Вывести структурные формулы всех изомеров пентана и гексана.
6. Какой объем воздуха необходим для сжигания 10 кг гептана? Объем воздуха взят при нормальных условиях.
О т в е т: 118 м³.
7. Сколько литров воздуха, взятого при нормальных условиях, потребуется для полного сжигания смеси, состоящей из 10 молей этана, 32 г метана и 40 л пропана?
О т в е т: 5368 л.
8. 92 г этилового спирта пропустили над нагретым оксидом алюминия, в результате чего получено 40 л этилена при нормальных условиях. Каков выход этилена в процентах от теоретического количества?
О т в е т: 89,2%.
9. Для удаления воды из технического этилового спирта его кипятят с карбидом кальция. Сколько граммов CaC_2 необходимо внести в колбу, если в ней содержится 50 мл 96%-ного технического этилового спирта, имеющего плотность 0,8 г/мл?
О т в е т: 28,4 г.
10. Как из метана через ряд химических промежуточных стадий получить этиленгликоль?
11. Сколько килограммов 40%-ного формалина и 25%-ного раствора аммиака следует загрузить в реактор для получения фенолформальдегидной смолы из 94 кг фенола, если в производстве фенол, формальдегид и аммиак берут в отношении 1 : 1 : 13?
О т в е т: 75 кг формалина, 884 кг 25%-ного раствора аммиака.
12. Сколько кубических метров ацетилена и воды потребуется для получения 45 т 98%-ного уксусного альдегида по реакции Кучерова?
О т в е т: 22451 м³ ацетилена, 18,04 м³ воды.
13. Как из метана через ряд химических промежуточных превращений получить ацетон?
14. Сколько тонн ледяной уксусной кислоты можно получить из 100 т технического карбида кальция, содержащего 4% примесей?
О т в е т: 90 т.
15. 18 г глюкозы подвергли брожению, после чего весь выделившийся углекислый газ поглотили прозрачной известковой водой, содержащей 7,4 г $Ca(OH)_2$. Останется ли поглощающий раствор прозрачным или в нем появится осадок?
О т в е т: останется прозрачным.
16. Как из метана через ряд превращений получить полистирол?
17. Как получить из первичного изобутилового спирта третичный? Написать схему происходящего при этом процесса.

18. Как из этилена получить этиловый эфир пропионовой кислоты?
19. Написать формулу метилэтилизопропилметана и назвать его по международной номенклатуре.
20. Напишите уравнение реакции между изобутиленом и бромоводородом. Как объяснить правило Марковникова?
21. Даны растворы четырех органических веществ: крахмала, глюкозы, белка и уксусной кислоты. Какими характерными реакциями определить каждое вещество?
22. Как из неорганических веществ получить этиловый эфир уксусной кислоты?
23. Напишите формулу углеводорода, при сгорании которого образуется в 3 раза больше (по объему) углекислого газа, чем при горении метана.
24. Какой объем кислорода тратится на сжигание 1 кг гептана?
О т в е т: 2464 л.
25. Напишите структурные формулы галогенпроизводных, состав которых C_4H_9Cl , $C_5H_{10}Cl_2$.
26. Напишите структурную формулу углеводорода, имеющего плотность по водороду 27. Он присоединяет бром. Напишите эту реакцию.
27. Как из метана получить бромистый этил?
28. Действием избытка натрия на раствор пропилового спирта в толуоле выделили 112 мл водорода (условия нормальные). Сколько граммов пропилового спирта было в растворе?
О т в е т: 0,6 г.
29. Как получить этиловый эфир аминоксусной кислоты из карбида кальция?
30. При брожении глюкозы получено 230 г спирта. Сколько углекислого газа выделилось при этом? Какой объем он занимает при нормальных условиях?
О т в е т: 112 л.
31. К аминоксусной кислоте прибавили избыток соляной кислоты и раствор выпарили досуха. Остаток растворили в воде и прибавили избыток раствора едкого натра. Какие превращения происходили при этом с аминоксусной кислотой?
32. Назовите известные вам природные и синтетические полимеры. Напишите структурные формулы их элементарных ячеек.
33. Какую реакцию (нейтральную, кислую или щелочную) имеют водные растворы β -аминопропионовой и α -аминоянтарной кислот? Почему?
34. Можно ли из метана получить бутадиеновый каучук? Если можно, то напишите схему реакции.
35. Как отличить растительное масло от минерального?
36. Как получить хлористый винил из этилена? Напишите реакцию полимеризации хлористого винила.
37. Как из 1,4-бутандиола получить 1,4-дибромбутен-2?
38. Напишите уравнение реакции между метиламином и уксусной кислотой, а затем между полученным продуктом и щелочью.
39. Как разделить смесь бензола, фенола и анилина, не перегоняя ее?
40. К водному раствору фенола прибавили избыток бромной воды. При этом выпало 6,62 г белого осадка. Сколько фенола содержалось в растворе?
О т в е т: 1,88 г.

Конкурсные задачи

1. Найти эквивалент ртути, зная, что из 1 г ее оксида при нагревании выделяется 51,7 мл кислорода.
О т в е т: 100,3.
2. Хлорид металла содержит 31% металла. Атомная масса металла 47,9. Определить валентность металла.
О т в е т: 3.
3. Оксид шестивалентного элемента содержит 48% кислорода. Рассчитайте атомную массу элемента.
О т в е т: 52.
4. Из 3,21 г оксида некоторого металла можно получить 5,91 г его нитрата. Найти эквивалент металла.
О т в е т: 56,2.
5. На нейтрализацию 10,5 г азотной кислоты потребовалось 25 г гидроксида металла. Определить эквивалент гидроксида металла.
О т в е т: 150.
6. При нормальных условиях 200 мл газа имеют массу 0,678 г. Найти плотность газа по водороду и его молекулярную массу.
О т в е т: $D_{H_2} = 38$, $M = 76$.
7. Найти плотность по водороду газовой смеси, содержащей 79% азота и 21% кислорода.
О т в е т: 14,42.
8. 1 г сплава магния с цинком обработали избытком гидроксида натрия. Осадок отфильтровали и растворили в азотной кислоте, соль выделили и прокалили. Вес остатка после прокаливания составил 0,4 г. Каков процентный состав сплава?
О т в е т: 24% магния, 76% цинка.
9. Объем смеси монооксида углерода и кислорода составляет 100 мл. После сжигания монооксида углерода за счет находящегося в смеси кислорода объем стал 75 мл. Найти объемный состав полученной смеси.
О т в е т: 50 мл CO_2 и 25 мл O_2 .
10. С каким количеством молекул воды кристаллизуется хлорид кальция, если 2,22 г безводной соли образуют с водой 4,38 г кристаллогидрата?
О т в е т: 6.
11. Какова масса 1 м³ диоксида серы при температуре 27° С и давлении 3 атм?
О т в е т: 7,8 кг.
12. К 110 мл смеси метана, водорода и азота прибавили 180 мл кислорода. После реакции объем составил 104 мл. При пропускании продуктов реакции через раствор гидроксида натрия объем уменьшился до 32 мл. Каков объемный состав исходной газовой смеси?
О т в е т: метана — 72 мл, водорода — 28 мл, азота — 10 мл.
13. В реакцию вступило 7,4 г гидроксида кальция и 3,96 г диоксида углерода. Сколько образовалось осадка?
О т в е т: 9 г.
14. При растворении некоторого количества сплава магния с алюминием в серной кислоте выделилось 3,36 л водорода. При обработке такого же количества сплава избытком гидроксида

натрия выделилось 1,12 л водорода. Определите процентный состав сплава.

О т в е т: 27,27% алюминия, 72,73% магния.

15. Для превращения 1 г смеси гидроксида натрия и карбоната натрия в хлорид натрия было израсходовано 0,7334 г хлороводорода. Сколько граммов карбоната натрия было в смеси?

О т в е т: 0,8 г.

16. При прохождении смеси равных объемов водорода и азота через контактный аппарат 75% водорода превращается в аммиак. Определить в процентах объемный состав газовой смеси, которая выходит из контактного аппарата.

О т в е т: NH_3 — 33,3%; H_2 — 16,7%; N_2 — 50%.

17. Через горячий раствор гидроксида калия пропускали хлор. Сколько потребуется гидроксида калия для взаимодействия с 11,36 л хлора, взятого при температуре 11°C и давлении 780 мм рт. ст., если одним из продуктов реакции является KClO_3 .

О т в е т: 5,6 г.

18. Определить эквивалент азота в кислородных соединениях следующего состава: а) N_2O ; б) NO ; в) N_2O_3 ; г) NO_2 ; д) N_2O_5 .

О т в е т: а) 14; б) 7; в) 4,67; г) 3,5; д) 2,8.

19. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 1,35 г хлорида некоторого металла, образуется 0,96 г его сульфида. Найти эквивалент металла.

О т в е т: 32.

20. Смесь хлоридов натрия и калия весила 1,585 г. После превращения хлоридов в сульфаты масса увеличивалась до 1,878 г. Определить количество хлорида натрия в исходной смеси.

О т в е т: 0,585 г.

21. Определить эквивалент металла, из 1,85 г гидроксида которого получается 2,5 г карбоната.

О т в е т: 20.

22. К 100 мл смеси ацетилен, диоксида углерода и азота прибавили 200 мл кислорода. После реакции объем смеси составил 210 мл. При пропускании продуктов реакции через раствор гидроксида натрия объем уменьшился до 60 мл. Каков объемный состав исходной газовой смеси?

О т в е т: ацетилен — 60 мл, диоксида углерода — 30 мл, азота — 10 мл.

23. Найти истинную формулу вещества, содержащего 59,66% хлора, 26,89% серы, 13,45% кислорода. Плотность по водороду составляет 59,5.

О т в е т: SOCl_2 .

24. Железная пластинка массой 40 г была опущена в раствор сульфата меди. Когда она покрылась медью, масса ее стала 43 г. Сколько граммов железа перешло в раствор?

О т в е т: 21 г.

25. В закрытом сосуде при 150°C находится смесь одного объема ацетилен и двух объемов кислорода. Как изменится давление в сосуде, если ацетилен сжечь за счет кислорода и сосуд привести к начальной температуре?

О т в е т: уменьшится на 13,3%.

26. Найти объемный состав смеси водорода с кислородом, если плотность смеси по водороду равна 7.

- О т в е т: 60% водорода, 40% кислорода.
27. На нейтрализацию 9 г кислоты идет 8 г гидроксида натрия. Определить эквивалент кислоты.
О т в е т: 45.
28. Определить эквивалент золота, зная, что 0,5 г некоторого металла вытесняет из раствора хлорида золота (III) 1,01 г золота, а из серной кислоты — 172,3 мл водорода (измеренного при нормальных условиях).
О т в е т: 65,7.
29. Раствор, содержащий 3,7 г гидроксида кальция, поглотил 2,64 г диоксида углерода. Сколько образовалось осадка?
О т в е т: 4 г.
30. 1 г сплава меди с алюминием обработали избытком гидроксида калия. При этом выделилось 1,12 л водорода. Каков процентный состав сплава?
О т в е т: 90% алюминия; 10% меди.
31. Определить количество оксида натрия, которое нужно растворить в 507 г воды, чтобы получить 20%-ный раствор едкого натра.
О т в е т: 93 г.
32. Определить количество воды, в котором нужно растворить 161 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 7,1%-ный раствор сульфата натрия.
О т в е т: 839 г.
33. При растворении пероксида калия K_2O_2 в воде образуется едкое кали (гидроксид калия) и выделяется кислород. Определить количество воды, в котором нужно растворить 71 г пероксида калия, чтобы получить 22,4%-ный раствор едкого кали.
О т в е т: 203 г.
34. Определить количество воды, к которому нужно прибавить 150 г 60%-ного раствора серной кислоты, чтобы получился 20%-ный раствор.
О т в е т: 300 г.
35. Определить процентную концентрацию сульфата меди в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса в 750 г воды.
О т в е т: 4%.
36. Определить молярную концентрацию раствора серной кислоты, полученного при смешивании 25 мл 10М раствора серной кислоты и 225 мл воды.
О т в е т: 1М.
37. Определить процентную концентрацию гидроксида аммония в растворе, полученном при растворении 44,8 л (условия нормальные) аммиака в 330 г 15,91%-ного раствора гидроксида аммония.
О т в е т: 33,65%.
38. Определить процентную концентрацию раствора сульфата меди, полученного при растворении 25 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 125 г 6,4%-ного раствора сульфата меди.
О т в е т: 16%.
39. Определить объемы 10М раствора соляной кислоты и воды, необходимые для приготовления 400 мл 2М раствора.
О т в е т: 80 мл 10М раствора и 320 мл воды.

40. Определить молярную концентрацию 18%-ного раствора соляной кислоты, плотность которого равна $1,089 \text{ г/см}^3$.
О т в е т: $5,34 \text{ М}$.
41. Определить молярную концентрацию 56,68%-ного раствора азотной кислоты, плотность которого равна $1,356 \text{ г/см}^3$.
О т в е т: $12,2 \text{ М}$.
42. Определить процентную концентрацию 8М раствора серной кислоты, плотность которого равна $1,44 \text{ г/см}^3$.
О т в е т: $54,44\%$.
43. Определить молярную концентрацию 73,8%-ного раствора серной кислоты, плотность которого равна $1,655 \text{ г/см}^3$.
О т в е т: $12,46 \text{ М}$.
44. Определить процентную концентрацию 9н. раствора фосфорной кислоты, плотность которого равна $1,15 \text{ г/см}^3$.
О т в е т: $25,57\%$.
45. Определить нормальную концентрацию 59,24%-ного раствора серной кислоты, плотность которого равна $1,49 \text{ г/см}^3$.
О т в е т: 18н.
46. Определить количество иодида калия, которое выкристаллизуется при охлаждении 438 г насыщенного при 80°С раствора до 20°С (растворимость иодида калия при 80°С 192 г, а при 20°С — 144 г).
О т в е т: 72 г.
47. Определить объем аммиака, который выделится при нагревании 285,43 г насыщенного при 10°С раствора до 50°С (условия нормальные; растворимость аммиака при 50°С равна 22,9 г, а при 10°С — 67,9 г).
О т в е т: 100,8 л.
48. Определить количество кристаллогидрата хлорида лития $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое выкристаллизуется при охлаждении 430 г насыщенного при 80°С раствора до 10°С (растворимость хлорида лития при 80°С равна 115 г, а при 10°С — 72 г).
О т в е т: 176 г.
49. Определить общую жесткость воды, в 10 л которой содержится 1,9 г хлорида магния, 4,44 г хлорида кальция, 1,46 г гидрокарбоната магния и 4,86 г гидрокарбоната кальция.
О т в е т: 20 мг-экв/л.
50. Карбонатная жесткость воды равна 20 мг-экв/л. На осаждение смеси карбоната кальция и гидроксида магния из 10 л воды израсходовано 9,6 г едкого натра. Определить содержание гидрокарбонатов кальция и магния в 10 л воды.
О т в е т: 12,96 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и 2,92 г $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.
51. Карбонатная жесткость воды равна 28 мг-экв/л. При действии на 10 л воды 16 г едкого натра выделилось 11,48 г смеси карбоната кальция и гидроксида магния. Определить состав осадка.
О т в е т: 8 г CaCO_3 и 3,48 г $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
52. Через сернокислый раствор, содержащий 1,264 г перманганата калия, пропустили 2 л газа, содержащего сернистый газ (условия нормальные). Определить процентное (по объему) содержание сернистого газа в смеси, если прореагировал весь перманганат калия.
О т в е т: 22,4%

53. Определить количество воды, в котором нужно растворить 93 г оксида натрия, чтобы получить 20%-ный раствор едкого натра.
О т в е т: 507 г.
54. Определить объем аммиака, который нужно растворить в 622,5 г воды, чтобы получить 17%-ный раствор (условия нормальные).
О т в е т: 168 л.
55. Определить объем кислорода, содержащего 8% озона, необходимый для сжигания 16 л бутана.
О т в е т: 100 л.
56. Определить объем хлора, выделившегося при обработке концентрированной соляной кислотой 40 г перманганата калия, содержащего 1,25% не реагирующих с соляной кислотой примесей (условия нормальные, растворимость хлора в соляной кислоте во внимание не принимается).
О т в е т: 14 л.
57. Определить объем озono-кислородной смеси, плотность по водороду которой равна 18,56, необходимой для сжигания 3 л этана.
О т в е т: 9 л.
58. К раствору, содержащему 49,8 г иодида калия, прибавили 250 г раствора брома в воде. Выделившийся иод удалили, а раствор выпарили. Масса сухого остатка оказалась равной 45,1 г. Определить процентную концентрацию брома в воде и состав сухого остатка.
О т в е т: 3,2%; 33,2 г KI; 11,9 г KBr.
59. Определить состав смеси, полученной при сплавлении 14 г железных опилок и 12 г порошкообразной серы.
О т в е т: 22 г сульфида железа и 4 г серы.
60. При окислении аммиака в присутствии платинового катализатора и поглощении нитрозных газов теряется около 1,75% азота. Определить объем аммиака, необходимого для получения 250 кг 63%-ного раствора азотной кислоты (условия нормальные).
О т в е т: 57 м³.
61. Определить объем 70%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,617 г/см³), необходимого для получения простого суперфосфата из 4200 кг апатита, содержащего 4% не реагирующих с серной кислотой примесей.
О т в е т: 2,424 м³.
62. При обработке 4 г плавикового шпата (фторида кальция) концентрированной серной кислотой образовалось такое количество фтороводорода, при взаимодействии которого с диоксидом кремния получается 280 мл тетрафторида кремния (условия нормальные). Определить, сколько процентов плавикового шпата прореагировало.
О т в е т: 48,75%.
63. На растворение 2,6 г сплава железа и сульфида железа израсходовали 350 мл 0,2М раствора соляной кислоты. Определить процентное содержание сульфида железа в сплаве.
О т в е т: 67,7%.
64. В закрытом сосуде сожгли 120 мл смеси метана и кислорода.

После поглощения воды и углекислого газа и приведения оставшегося газа к первоначальным условиям объем газа, в котором вспыхивает тлеющая лучина, оказался равным 30 мл. Определить процентный состав взятой смеси.

О т в е т: 25% метана и 75% кислорода.

65. В закрытом сосуде смешали 60 мл смеси метана и этана с 240 мл кислорода. После сжигания, поглощения углекислого газа и воды и приведения к первоначальным условиям объем газа, в котором вспыхивает тлеющая лучина, оказался равным 60 мл. Определить состав взятой смеси метана и этана.

О т в е т: 20 мл метана и 40 мл этана.

66. При растворении 27,2 г смеси карбидов кальция и алюминия в соляной кислоте получилось 11,2 л смеси ацетилена и метана (условия нормальные). Определить содержание карбидов в смеси.

О т в е т: 14,4 г Al_4C_3 и 12,8 г CaC_2 .

67. При сжигании 11,2 л измеренной при нормальных условиях смеси метана и этана и пропускании полученных газов через раствор едкого натра образовалось 250 мл 2,6 М раствора соды. Определить процентный состав смеси метана и этана.

О т в е т: 70% метана и 30% этана.

68. При прокаливании 36,4 г смеси нитратов калия и натрия выделилось 4,48 л кислорода (условия нормальные). Определить состав взятой смеси.

О т в е т: 15,15 г KNO_3 и 21,25 г $NaNO_3$.

69. При нагревании 27,04 г смеси карбоната и гидрокарбоната калия образовалось 1,792 л углекислого газа (условия нормальные). Определить состав смеси.

О т в е т: 11,04 г K_2CO_3 и 16 г $KHCO_3$.

70. При сплавлении 142 г смеси диоксида кремния и соды масса ее уменьшилась до 115,6 г. Определить состав взятой и полученной смесей, если при действии на полученную смесь соляной кислотой выделяется углекислый газ.

О т в е т: 36 г SiO_2 и 106 г Na_2CO_3 ; 73,2 г Na_2SiO_3 и 42,4 г Na_2CO_3 .

71. Для нейтрализации 0,5 л 0,2н. раствора соляной кислоты израсходовали 8,8 г смеси гидрокарбонатов калия и натрия. Определить состав смеси.

О т в е т: 2,5 г $KHCO_3$ и 6,3 г $NaHCO_3$.

72. При растворении в соляной кислоте 35,3 г сплава кальция и фосфора получили 11,2 л газа, плотность по водороду которого равна 10,6. Определить состав смеси до и после сплавления.

О т в е т: 73,65% Ca и 26,35% P; 22,66% Ca и 77,34% Ca_3P_2 .

73. С 200 кг едкого натра прореагировало 89,6 м³ монооксида углерода (условия нормальные). Определить процентный состав полученной смеси.

О т в е т: 87,18% $HCOONa$ и 12,82% $NaOH$.

74. При обработке 9,28 г смеси карбоната и гидрокарбоната натрия серной кислотой получили 9,94 г безводного сульфата натрия. Определить состав взятой смеси.

О т в е т: 4,24 г Na_2CO_3 и 5,04 г $NaHCO_3$.

75. Определить процентный состав смеси, полученной при сплавлении 3 г магния с 12 г диоксида кремния.

О т в е т: 55% SiO_2 , 33,3% MgO , 11,7% Si.

76. При обработке 22,2 г смеси карбоната и гидрокарбоната кальция серной кислотой образовалось 21,76 г сульфата кальция. Определить состав взятой смеси.
О т в е т: 6 г CaCO_3 и 16,2 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
77. К раствору, содержащему 29,4 г фосфорной кислоты, прибавили раствор, содержащий 22,4 г едкого кали. Определить, какие соли и в каком количестве образовались.
О т в е т: 17,4 г K_2HPO_4 и 27,2 г KH_2PO_4 .
78. При обработке 4,15 г хлоридов калия и натрия получили 4,90 г сульфатов калия и натрия. Определить состав взятой и полученной смесей.
О т в е т: 2,98 г KCl и 1,17 г NaCl ; 3,48 г K_2SO_4 и 1,42 г Na_2SO_4 .
79. При сплавлении 6,33 г смеси оксида алюминия с избытком соды образовалось 6 г сплава. Определить его процентный состав.
О т в е т: 20,5% NaAlO_2 и 79,5% Na_2CO_3 .
80. К раствору, содержащему 4,42 г смеси сульфатов железа и алюминия, прибавили избыток раствора едкого натра. Осадок отфильтровали и прокалили. Масса его оказалась равной 0,4 г. Определить содержание сульфатов алюминия и железа во взятом растворе.
О т в е т: 1 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 3,42 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Открытие химических элементов

Атомный номер	Название элемента		Символ	Год открытия	Кто открыл элемент	Страна, в которой открыт элемент
	русское	международное				

I группа

1	Водород	Hydrogenium	H	1745	М. В. Ломоносов	Россия
3	Литий	Lithium	Li	1817	Г. Кавендиш	Англия
11	Натрий	Natrium	Na	1807	А. Арфведсон	Швеция
19	Калий	Kalium	K	1807	Г. Дэви	Англия
37	Рубидий	Rubidium	Rb	1861	Г. Дэви	Англия
					Р. Бунзен и Г. Кирхгоф	Германия
55	Цезий	Cesium	Cs	1860	Р. Бунзен	Германия
87	Франций	Francium	Fr	1939	М. Перей	Франция
29	Медь	Cuprum	Cu	В древности		
47	Серебро	Argentum	Ag	То же		
79	Золото	Aurum	Au	» »		

II группа

4	Бериллий	Beryllium	Be	1798	Н. Вокелен	Франция
12	Магний	Magnesium	Mg	1808	Г. Дэви	Англия
20	Кальций	Calcium	Ca	1808	Г. Дэви	Англия
38	Стронций	Strontium	Sr	1808	Г. Дэви	Англия
56	Барий	Barium	Ba	1774	К. Шееле	Швеция
				1808	Г. Дэви	Англия
88	Радий	Radium	Ra	1898	М. и П. Кюри	Франция
30	Цинк	Zincum	Zn	В древности		

Атомный номер	Название элемента		Символ	Год открытия	Кто открыл элемент	Страна, в которой открыт элемент
	русское	международное				
48	Кадмий	Cadmium	Cd	1817	Ф. Штротмeyer	Германия
80	Ртуть	Hydrargyrum	Hg	В древности		

III группа

5	Бор	Borum	B	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар	Франция
13	Алюминий	Aluminium	Al	1827	Ф. Велер	Германия
31	Галлий	Gallium	Ga	1875	П. Э. Лекок де Буабодран	Франция
49	Индий	Indium	In	1863	А. Рихтер и Ф. Райх	Германия
81	Таллий	Thallium	Tl	1861	В. Крукс	Англия
21	Скандий	Scandium	Sc	1879	Л. Нильсон	Швеция
39	Иттрий	Yttrium	Y	1794	И. Гадолин	Финляндия
57	Лантан	Lanthanum	La	1839	К. Мосандер	Швеция
58	Церий	Cerium	Ce	1803	М. Клапрот	Германия
				1814	И. Берцелиус	Швеция
59	Празеодим	Praseodymium	Pr	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Германия
60	Неодим	Neodymium	Nd	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Германия
61	Прометий	Promethium	Pm	1947	Д. Маринский, А. Гленденин	США
62	Самарий	Samarium	Sm	1879	П. Э. Лекок де Буабодран	Франция
63	Европий	Europium	Eu	1901	Е. Демарсей	Франция
64	Гадолиний	Gadolinium	Gd	1880	Ж. Мариньяк	Швейцария
65	Тербий	Terbium	Tb	1843	К. Мосандер	Швеция
66	Диспрозий	Dysprosium	Dy	1886	П. Э. Лекок де Буабодран	Франция
67	Гольмий	Holmium	Ho	1879	П. Клеве	Швеция
68	Эрбий	Erbium	Er	1843	К. Мосандер	Швеция
69	Тулий	Thulium	Tm	1879	П. Клеве	Швеция
70	Иттербий	Ytterbium	Yb	1878	Ж. Мариньяк	Швейцария
71	Лютеций	Lutetium	Lu	1907	Ж. Урбен К. Ауэр фон Вельсбах	Франция Германия

Атомный номер	Название элемента		Символ	Год открытия	Кто открыл элемент	Страна, в которой открыт элемент
	русское	международное				
89	Актиний	Actinium	Ac	1899	А. Деберн	Франция Германия США
92	Уран	Uranium	U	1789	М. Клапрот	
93	Нептуний	Neptunium	Np	1940	Э. Мак-Миллан, Ф. Абельсон	
94	Плутоний	Plutonium	Pu	1940	Э. Мак-Миллан, Г. Сиборг, Д. Валь, Г. Кеннеди	США
95	Америций	Americium	Am	1944	Г. Сиборг, Г. Джемс, Г. Морген	США
96	Кюрий	Curium	Cm	1944	Г. Сиборг, Г. Джемс, А. Гиорсо	США
97	Берклий	Berkelium	Bk	1949	Г. Сиборг, А. Гиорсо, С. Томпсон	США
98	Калифорний	Californium	Cf	1940	С. Томпсон, Д. Стрит, А. Гиорсо, Г. Сиборг	США
99	Эйнштейний	Einsteinium	Es	1953	А. Гиорсо, С. Томпсон, К. Хиггинс, Г. Сиборг	США
100	Фермий	Fermium	Fm	1953	А. Гиорсо, С. Томпсон, К. Хиггинс, Г. Сиборг	США
101	Менделевий	Mendelevium	Md	1955	А. Гиорсо, А. Гарвей, А. Чоппин, С. Томпсон, Г. Сиборг	США
102	(Нобелий*)	Nobelium	No	1958	А. Гиорсо и Г. Сиборг с сотрудниками, Г. Н. Флеров с со- трудниками	США, СССР

* Название оспаривается, так как открытие элемента Нобелевским институтом физики не подтвердилось.

Атомный номер	Название элемента		Символ	Год открытия	Кто открыл элемент	Страна, в которой открыт элемент
	русское	международное				
103	Лоуренсий	Lowrenesium	Lw	1961	А. Гиорсо, К. Сиккеланд, Д. Ларш, Р. Латтимер	США

IV группа

6	Углерод	Carboneum	C	В древности		
14	Кремний	Silicium	Si	1811	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар	Франция
32	Германий	Germanium	Ge	1886	К. Винклер	Германия
50	Олово	Stannum	Sn	В древности		
82	Свинец	Plumbum	Pb	То же		
22	Титан	Titanium	Ti	1791	Д. Мак-Грегор	Англия
40	Цирконий	Zirconium	Zr	1824	И. Берцелиус	Швеция
72	Гафний	Hafnium	Hf	1922	Д. Костер, Г. Хевеши	Дания
90	Торий	Thorium	Th	1828	И. Берцелиус	Швеция
104	Курчатовий	Kurtchato-vium	Ku	1964	Г. Н. Флеров с со-трудниками	СССР

V группа

7	Азот	Nitroge-nium	N	1772	Д. Петер-форд	Англия
15	Фосфор	Phosphorus	P	1669	Х. Бранд	Германия
33	Мышьяк	Arsenicum	As	В средние века		
51	Сурьма	Stibium	Sb	То же		
83	Висмут	Bismuthum	Bi	1529	Г. Агрикола	Германия
23	Ванадий	Vanadium	V	1830	Г. Сефстрем, И. Берцелиус	Швеция
41	Ниобий	Niobium	Nb	1801	Н. Хетчет	Англия
73	Тантал	Tantalum	Ta	1802	А. Экеберг	Швеция
91	Протакти-ний	Protacti-nium	Pa	1917	О. Ган, Л. Мейтнер	Германия

Атомный номер	Название элемента		Символ	Год открытия	Кто открыл элемент	Страна, в которой открыт элемент
	русское	международное				

VI группа

8	Кислород	Oxygenium	O	1772 1774	К. Шееле Дж. Пристли	Швеция Англия
16	Сера	Sulfur	S	В древности		
34	Селен	Selenium	Se	1817	И. Берцелиус	Швеция
52	Теллур	Tellurium	Te	1782	Ф. Мюллер фон Рейхенштейн	Германия
84	Полоний	Polonium	Po	1898	М. и П. Кюри	Франция
24	Хром	Chromium	Cr	1797	Н. Вокелен	Франция
42	Молибден	Molybdenum	Mo	1778	К. Шееле	Швеция
74	Вольфрам	Wolfram	W	1781	К. Шееле	Швеция

VII группа

9	Фтор	Fluorum	F	1886	А. Муассан	Франция
17	Хлор	Chlorum	Cl	1774	К. Шееле	Швеция
35	Бром	Bromum	Br	1826	А. Балар	Франция
53	Иод	Iodum	I	1811	Б. Куртуа	Франция
85	Астат	Astatine	At	1940	Э. Серге, Д. Корсен, К. Меккензи	США
25	Марганец	Manganum	Mn	1774	К. Шееле, Ю. Ган	Швеция
43	Технеций	Technetium	Tc	1939	Э. Серге, К. Перье	США
75	Рений	Rhenium	Re	1925	В. и И. Ноддак	Германия

Атомный номер	Название элемента		Символ	Год открытия	Кто открыл элемент	Страна, в ко- торой открыт элемент
	русское	международ- ное				

VIII группа

2	Гелий*	Helium	He	1895	В. Рамзай, П. Клеве	Англия
10	Неон	Neon	Ne	1898	В. Рамзай, М. Траверс	Англия
18	Аргон	Argon	Ar	1894	В. Рамзай, Р. Рэлей	Англия
36	Криптон	Krypton	Kr	1898	В. Рамзай, М. Траверс	Англия
54	Ксенон	Xenon	Xe	1898	В. Рамзай, М. Траверс	Англия
86	Радон	Radon	Rn	1900	Э. Резер- форд, А. Дебьерн, Ф. Содди	Англия
26	Железо	Ferrum	Fe	В древ- ности		
27	Кобальт	Cobaltum	Co	1735	Г. Брандт	Швеция
28	Никель	Nickolum	Ni	1751	А. Крон- шtedт	Германия
44	Рутений	Ruthenium	Ru	1843	К. К. Клаус	Россия
45	Родий	Rhodium	Rh	1804	В. Воллас- тон	Англия
46	Палладий	Palladium	Pd	1803	В. Воллас- тон	Англия
76	Осмий	Osmium	Os	1804	С. Теннант	Англия
77	Иридий	Iridium	Ir	1804	С. Теннант	Англия
78	Платина	Platinum	Pt	В сред- ние века		

* В 1868 г. открыт спектроскопически на Солнце, в 1895 г. выделен из ми-
нерала клевенита.

Величина	Единица измерения	Сокращенное обозначение единицы	Размер единицы
Основные единицы			
Длина	Метр	м	
Масса	Килограмм	кг	
Время	Секунда	с	
Сила электрического тока	Ампер	А	
Термодинамическая температура	Кельвин	К	
Сила света	Свеча	св	
Дополнительные единицы			
Плоский угол	Радан	рад	
Телесный угол	Стерadian	стер	
Производные единицы*			
Площадь	Квадратный метр	м ²	(1 м) · (1 м)
Объем	Кубический метр	м ³	(1 м) · (1 м) · (1 м)
Плотность (объемная масса)	Килограмм на кубический метр	кг/м ³	(1 кг) : (1 м ³)
Сила (в частности, сила тяжести — вес)	Ньютон	Н	(1 кг) · (1 м) : (1 с ²)
Удельный вес	Ньютон на кубический метр	Н/м ³	(1 Н) : (1 м ³)

Работа; энергия	Джоуль	Дж	$(1 \text{ Н}) : (1 \text{ м})$
Мощность	Ватт	Вт	$(1 \text{ Дж}) : (1 \text{ с})$
Давление	Ньютон на квадратный метр	$\text{Н}/\text{м}^2$	$(1 \text{ Н}) : (1 \text{ м}^2)$
Количество теплоты, термодинамический потенциал (внутренняя энергия, энтальпия и др.)	Джоуль	Дж	$(1 \text{ Н}) \cdot (1 \text{ м})$
Удельная теплота (химической реакции, фазового превращения), удельная внутренняя энергия, удельная энтальпия	Джоуль на килограмм	Дж/кг	$(1 \text{ Дж}) : (1 \text{ кг})$
Теплоемкость системы	Джоуль на кельвин	Дж/К	$(1 \text{ Дж}) : (1 \text{ К})$
Газовая постоянная	Джоуль на килограмм-кельвин	$\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$(1 \text{ Дж}) : (1 \text{ кг}) \cdot (1 \text{ К})$
Поглощенная доза излучения (энергия, поглощенная единицей массы облучаемого вещества)	Джоуль на килограмм	Дж/кг	$(1 \text{ Дж}) : (1 \text{ кг})$
Интенсивность ионизирующего излучения	Ватт на квадратный метр	$\text{Вт}/\text{м}^2$	$(1 \text{ Вт}) : (1 \text{ м}^2)$
Активность радиоактивного препарата (число актов распада в единицу времени)	Секунда в минус первой степени	1/с	$1 : (1 \text{ с})$
Внешнее излучение радиоактивного препарата (число частиц или квантов в единицу времени)	Секунда в минус первой степени	1/с	$1 : (1 \text{ с})$

* Приведены некоторые единицы, используемые в химии.

Катион

Распространенность элементов в земной коре (в вес. % (кларках)
по А. П. Виноградову)

Эле- мент	Кларки	Эле- мент	Кларки	Эле- мент	Кларки	Эле- мент	Кларки
O	47,2	Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	U	$3 \cdot 10^{-4}$	Pa	$1 \cdot 10^{-10}$
Si	27,6	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	Yb	$3 \cdot 10^{-4}$	Po	$2 \cdot 10^{-14}$
Al	8,80	Ce	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Ta	$2 \cdot 10^{-4}$	Rn	$7 \cdot 10^{-13}$
Fe	5,1	Sn	$4 \cdot 10^{-3}$	Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Fr	—
Ca	3,6	Co	$3 \cdot 10^{-3}$	Tb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Pm	—
Na	2,64	Y	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Np	—
K	2,60	Nd	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Pu	—
Mg	2,10	La	$1,8 \cdot 10^{-3}$	W	$1 \cdot 10^{-4}$	Am	—
Ti	0,6	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Lu	$1 \cdot 10^{-4}$	Cm	—
H	0,15	Ga	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Tm	$8 \cdot 10^{-5}$	Bk	—
C	0,1	Gd	$1 \cdot 10^{-3}$	Se	$6 \cdot 10^{-5}$	Cf	—
Mn	0,09	Nb	$1 \cdot 10^{-3}$	Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	Es	—
P	0,08	Th	$8 \cdot 10^{-4}$	I	$3 \cdot 10^{-5}$	Fm	—
S	0,05	Pr	$7 \cdot 10^{-4}$	Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	Md	—
Ba	0,05	Cs	$7 \cdot 10^{-4}$	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	No	—
Cl	0,045	Sm	$7 \cdot 10^{-4}$	In	$1 \cdot 10^{-5}$	Lw	—
Sr	0,04	Be	$6 \cdot 10^{-4}$	Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	At	—
Rb	0,03	Ac	$6 \cdot 10^{-4}$	Os	$5 \cdot 10^{-6}$	Tc	—
F	0,027	Sc	$6 \cdot 10^{-4}$	Te	$1 \cdot 10^{-6}$	He	—
Cr	0,02	As	$5 \cdot 10^{-4}$	Pd	$1 \cdot 10^{-6}$	Ne	—
Zr	0,02	Dy	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Ir	$1 \cdot 10^{-6}$	Ar	—
V	0,015	Er	$4 \cdot 10^{-4}$	Au	$5 \cdot 10^{-7}$	Kr	—
N	0,01	Sb	$4 \cdot 10^{-4}$	Pt	$5 \cdot 10^{-7}$	Xe	—
Cu	0,01	Hf	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Ru	$5 \cdot 10^{-7}$		
Ni	$8 \cdot 10^{-3}$	B	$3 \cdot 10^{-4}$	Re	$1 \cdot 10^{-7}$		
Ge	$7 \cdot 10^{-3}$	Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	Rh	$1 \cdot 10^{-7}$		
		Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	Ra	$1 \cdot 10^{-10}$		

Растворимость некоторых веществ в воде (в граммах безводного вещества в 100 г воды)

Вещество	Число молекул воды*	Температура, °C							
		10	20	30	40	50	60	80	100
AgNO ₃	—	170	222	300	376	455	525	669	952
Ag ₂ SO ₄	—	0,69	0,79	0,88	0,98	1,08	1,15	1,30	1,41
AlCl ₃	6H ₂ O	44,9	45,9	46,6	47,3	—	48,1	48,6	49,0
Al(NO ₃) ₃	9H ₂ O	67	75,4	81	89	96	108	—	—
BaBr ₂	2H ₂ O	101	104	109	114	118	123	135	149
BaCl ₂	2H ₂ O	33,3	35,2	38,2	40,7	43,6	46,4	52,4	58,8
Ba(NO ₃) ₂	—	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	27,0	34,2
BeSO ₄	4H ₂ O	—	39,9	43,8	46,7	—	55,5	—	100
Ca(NO ₃) ₂	4H ₂ O	115,3	129,3	152,6	196,0	—	—	—	—
Ca(OH) ₂	—	0,176	0,165	0,153	0,141	0,128	0,116	0,094	0,077
CdCl ₂	H ₂ O	135,1	134,5	—	135,3	—	136,5	140,5	147,0
CuCl ₂	2H ₂ O	—	72,7	77,3	80,8	84,2	87,6	96,1	110,0
CuSO ₄	5H ₂ O	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	55,0	75,4
FeBr ₂	6H ₂ O	—	115,0	122,3	128,3	—	143,9	159,7	177,8
FeCl ₂	4H ₂ O	64,5	—	73,0	77,3	82,5	88,7	100,0	—
FeSO ₄	7H ₂ O	20,5	26,5	32,9	40,2	48,6	—	—	—
HCl	—	—	—	67,3	63,3	59,6	56,1	—	—
HgCl ₂	—	5,6	6,6	8,3	9,2	11,1	14,9	24,2	63,6

KBr	—	59,5	65,5	70,6	75,5	80,2	85,1	95,0	104,0
KCl	—	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	51,1	56,7
KNO ₃	—	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	169	246
K ₂ SO ₄	—	9,22	11,1	13,0	14,8	16,6	18,2	21,4	24,1
MgCl ₂	6H ₂ O	53,5	54,5	—	57,5	—	61,0	66,0	73,0
MgBr ₂	6H ₂ O	94,5	96,5	99,2	101,6	104,1	107,5	113,7	120,2
Mg(NO ₃) ₂	6H ₂ O	—	70,1	74,8	78,9	84,5	91,2	106,2	—
MgSO ₄	6H ₂ O	42,3	44,5	45,4	—	50,4	55,0	64,2	73,9
NH ₃	—	67,9	52,6	40,3	30,7	22,9	—	—	—
NH ₄ Br	—	68,0	75,5	83,2	91,1	99,2	107,8	126,0	145,6
NH ₄ Cl	—	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	65,6	77,3
NH ₄ NO ₃	—	—	192,0	241,8	297,0	344,0	421,0	580,0	871,0
Na ₂ CO ₃	H ₂ O	12,5	21,5	38,8	—	—	—	—	—
NaCl	—	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	38,4	39,8
NaBr	2H ₂ O	—	90,5	97,5	105,8	116,0	—	—	—
NaNO ₃	—	80,0	88	96	104	114	124	148	180
Na ₃ PO ₄	12H ₂ O	4,1	11	20	31	43	55	81	108
NiBr ₂	3H ₂ O	122,3	130,9	138,1	144,5	150,0	152,5	153,8	155,1
ZnCl ₂	3H ₂ O	—	—	—	592,6	—	618,4	644,6	672,0

* Число молекул воды в кристаллогидрате, находящемся в равновесии с насыщенным раствором.

Плотность водных растворов кислот и щелочей различной концентрации при температуре 18° С, г/см³

Концентрация, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
4	1,027	1,022	1,019	1,133	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,089	1,156	1,203	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	

Концентрация, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
52	1.419	1.328		1.564	1.530	
54	1.439	1.340		1.590	1.580	
56	1.460	1.351		1.616	1.601	
58	1.482	1.362			1.622	
60	1.503	1.373			1.643	
62	1.525	1.384				
64	1.547	1.394				
66	1.571	1.403				
68	1.594	1.412				
70	1.617	1.421				
72	1.640	1.429				
74	1.664	1.437				
76	1.687	1.445				
78	1.710	1.453				
80	1.732	1.460				
82	1.755	1.467				
84	1.776	1.474				
86	1.793	1.480				
88	1.808	1.486				
90	1.819	1.491				
92	1.830	1.496				
94	1.837	1.500				
96	1.840	1.504				
98	1.841	1.510				
100	1.838	1.522				

Название	Химический символ	Атомная масса	Агрегатное состояние при обычных условиях	Цвет	Плотность при н. у., г/см ³ (для газов г/л)	t _{пл} , °C	t _{кип} , °C	Оксиды	Гидроксиды	Гидриды	Сульфиды	Галогениды
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

I группа

Водород	H	1,01	Газ	Бесцветный	0,0899	—259	—253	H ₂ O H ₂ O ₂			H ₂ S	HF HCl HBr HI LiCl
Литий	Li	6,94	Тв.	Серебристый	0,534	186	1370	Li ₂ O	LiOH	LiH	Li ₂ S	
Натрий	Na	22,99	»	»	0,97	97,8	900	Na ₂ O Na ₂ O ₂	NaOH	NaH	Na ₂ S	NaCl NaBr NaI
Калий	K	39,10	»	»	0,86	62,3	760	K ₂ O	KOH	KH	K ₂ S	KCl KBr KI
Рубидий	Rb	85,47	»	»	1,53	38,5	700	Rb ₂ O	RbOH	RbH		RbCl RbBr RbI
Цезий	Cs	32,91	»	»	1,90	28,5	670	Cs ₂ O	CsOH	CsH		CsCl CsBr CsI
Франций Медь	Fr Cu	(223) 63,54	Тв.	Красный	8,92	1083	2877	Cu ₂ O	CuOH		Cu ₂ S	CuF

Серебро	Ag	107.87	»	Серебристый	10.5	960.8	2163	CuO	Cu(OH) ₂	CuS	CuF ₃ CuCl CuCl ₂ CuBr CuBr ₂ Cu ₂ I ₂ AgCl AgBr AgI AuF AuCl AuCl ₃ AuBr AuBr ₃
Золото	Au	196.97	»	Желтый	19.3	1063	2600	Au ₂ O Au ₂ O ₃	AgOH Au(OH) ₃	Ag ₂ S Au ₂ S ₃	

II группа

Бериллий	Be	9.01	Тв.	Светло-серый	1.85	1350	1500	BeO	Be(OH) ₂	BeS	BeCl ₂
Магний	Mg	24.31	»	Серебристый	1.74	651	1100	MgO	Mg(OH) ₂	MgS	MgCl ₂
Кальций	Ca	40.08	»	»	1.55	850	1482	CaO	Ca(OH) ₂	CaS	CaCl ₂
Стронций	Sr	87.62	»	»	2.6	752	1150	SrO	Sr(OH) ₂	SrS	SrCl ₂
Барий	Ba	137.34	»	»	3.5	850	(1140)	BaO	Ba(OH) ₂	BaS	BaCl ₂
Радий	Ra	(226)	»	»	(5.0)	960	1140	RaO	Ra(OH) ₂		RaCl ₂
Цинк	Zn	65.37	»	Голубовато-белый	7.14	419.5	913	ZnO	Zn(OH) ₂	ZnS	ZnCl ₂
Кадмий	Cd	112.40	»	Серый	8.64	320.9	767	CdO	Cd(OH) ₂	CdS	CdCl ₂

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ртуть	Hg	200.59	Ж.	Серебристый	13.55	-38.84	356.95	HgO	Hg(OH) ₂	HgH ₂	HgS	Hg ₂ Cl ₂ Hg ₂ I ₂ HgCl ₂

III группа

Бор	B	10.81	Тв.	Коричневый или желтый	2.32	2300	2550	B ₂ O ₃	B(OH) ₃	B ₂ H ₆ B ₄ H ₁₀	B ₂ S ₃	BF ₃ BCl ₃ BI AlF ₃ AlCl ₃ AlI ₃ GaF ₃ GaCl ₂ GaI ₃ InF ₃ InCl ₃ InBr ₃ InI ₃ TlF TlCl TlBr TlCl ₃ TlBr ₃ TlI ₃
Алюминий	Al	26.98	»	Серебристый	2.7	660	1800	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	AlH ₃	Al ₂ S ₃	
Галлий	Ga	69.72	»	»	5.91	29.8	2000	Ga ₂ O ₃ Ga ₂ O	HGaO ₂	Ga ₂ H ₆	Ga ₂ S ₃ GaS	
Индий	In	114.82	»	»	7.3	155	>1450	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	[InH ₃] _x	In ₂ S ₃	
Таллий	Tl	204.37	»	»	11.85	302.5	1475	Tl ₂ O Tl ₂ O ₃	TlOH Tl ₂ O ₃ · · H ₂ O		Tl ₂ S	

Скандий	Sc	44.96	»	»	2.5	1200	2400	Sc ₂ O ₃	Sc(OH) ₃		Sc ₂ S ₃	ScCl ₃ ScI ₃ ScBr ₃
Иттрий	Y	88.91	»	Серый	5.51	1490	(2500)	Y ₂ O ₃	Y(OH) ₃		Y ₂ S ₃	YCl ₂ YCl ₃ YBr ₂
Лантан	La	138.91	»	Серебристый	6.15	826	1800	La ₂ O ₃	La(OH) ₃	LaH ₃	La ₂ S ₃	YI ₂ LaCl ₃ LaBr ₃ LaI ₃
Церий	Ce	140.12	»	Серый	6.90	640	1400	Ce ₂ O ₃ CeO ₂			CeS Ce ₂ S ₃	CeF ₄ CeCl ₃
Прозеодим	Pr	140.91	»	Светло-желтый	6.5	940	3127	Pr ₂ O ₃ PrO ₂				
Неодим	Nd	144.24	»	То же	6.9	840	3027	Nd ₂ O ₃				
Прометий	Pm	[145]	»			1035	2730					
Самарий	Sm	150.35	Тв.	Светло-серый	7.7	1300—1400	1900	Sm ₂ O ₃				
Европий	Eu	151.96	»	Серо-стальной	5.3	1200	1439	Eu ₂ O ₃				EuCl ₃
Гадолиний	Gd	157.25	»	Серый с металл. блеском	7.90	1312	3000	Gd ₂ O ₃				
Тербий	Tb	158.92	»	То же	8.3	1356	2800	Tb ₂ O ₃				
Диспрозий	Dy	162.50	»	»	8.5	1407	2600	Dy ₂ O ₃				
Гольмий	Ho	164.93	»	»	8.8	1461	2600	Ho ₂ O ₃				
Эрбий	Er	167.26	»	»	9.16	1497	2900	Er ₂ O ₃				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Тулий	Tu	168.93	Тв.	Серый с металл. блеском	9.3	1545	1727	Tu ₂ O ₃	Ac(OH) ₃		Ac ₂ S ₃	AcF ₃ AcCl ₃ AcBr ₃
Иттербий	Yb	173.04	»	То же	7.0	224	1427	Yb ₂ O ₃				
Лютеций	Lu	174.97	»	»	9.7	1652	3327	Lu ₂ O ₃			ThS	ThCl ₂
Активный	Ac	[227]				1050	3300	Ac ₂ O ₃			ThS ₃ ThS ₂	ThCl ₃ ThCl ₄
Торий	Th	232.04	Тв.	Серый	11.2	1845	>3000	ThO ₂	Th(OH) ₄			PaF ₄ PaF ₅ PaCl ₅
Протакти- ний	Pa	[231]	»	Серебристый				PaO ₂ Pa ₂ O ₅				UF ₄ UF ₆ UCl ₄ UCl ₆
Уран	U	238.03	»	Серый	18.7	1130	3813	UO, UO ₂ U ₃ O ₈ UO ₃		UH ₃		
Нептуний	Np	[237]						NpO NpO ₂ Np ₂ O ₈	Np(OH) ₄ Np(OH) ₅		Np ₂ S ₃	NpF ₃ NpF ₄
Плутоний	Pu	[242]				639.5	3235	Pu ₂ O ₃ PuO ₂ PuO ₄		PuH ₃	Pu ₂ S ₃	PuF ₃ PuF ₄ PuF ₆ PuCl PuBr ₃

Америций	Am	[243]					AmO AmO ₂ Cm ₂ O ₃	Am(OH) ₃ Cm(OH) ₃	AmF ₃ CmF ₃
Кюрий	Cm	[247]							
Берклий	Bk	[247]							
Калифорний	Cf	[249]							
Эйнштейний	Es	[254]							
Фермий	Fm	[253]							
Менделевий	Md	[257]							
Нобелий	No	[255]							
Лоуренсий	Lr	[256]							

IV группа

Углерод	C	12.01	Тв.	Прозрачный (алмаз) Серый (графит)	3,51 2,25 (возг.)	4830 3600 420	CO CO ₂	CH ₃ COOH H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ CO ₃	CH ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ C ₂ H ₂ и т. д. SiH ₄ Si ₂ H ₆ GeH ₄	CS CS ₂	CF ₄ CCl ₄ CBr ₄ Cl ₄
Кремний	Si	28.09	»	Серый или черный	2,4	1420	SiO ₂	H ₂ SiO ₃	SiH ₄ GeH ₄	SiS ₂	SiCl ₄
Германий	Ge	72.59	»	Светло- серый	5,36	958,5	GeO GeO ₂	H ₂ GeO ₂ H ₂ GeO ₃	GeH ₄	GeS GeS ₂	GeCl ₂ GeCl ₄
Олово	Sn	118.69	»	Беловато- серый	7,28 5,75	231,85	SnO SnO ₂	Sn(OH) ₂ H ₄ SnO ₄	SnH ₄	SnS SnS ₂	SnCl ₂ SnCl ₄
Свинец	Pb	207.19	»	Серый Серебристый	10,3	327,4	PbO PbO ₂	Pb(OH) ₂ Pb(OH) ₄	PbH ₄	PbS PbS ₂	PbCl ₂ PbCl ₄
Титан	Ti	47.90	»	»	4,5	1800 >3000	TiO ₂	Ti(OH) ₄		Ti ₂ S ₃ TiS ₂	TiCl ₃ TiCl ₄

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Цирконий	Zr	91.22	Тв.	Серебристый	6.4	1900	>2900	ZrO ₂	Zr(OH) ₄			ZrCl ₄
Гафний	Hf	178.49	»	Серый	13.31	2230	>3200	HfO ₂	Hf(OH) ₄			HfF ₄
V группа												
Азот	N	14.01	Газ	Бесцветный	1.25	-209.86°	-195.8	NO NO ₂ N ₂ O ₅	HNO ₂ HNO ₃	NH ₃		NF ₃ NCl ₃
Фосфор	P	30.97	Тв.	Белый, красный	1.82 2.20	44.1 590	275	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	H ₃ PO ₃ H ₃ PO ₄	PH ₃		PCl ₃ PCl ₅
Мышьяк	As	74.92	»	Серый	5.73	814	615 (возг.)	As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	H ₃ AsO ₃ H ₃ AsO ₄	AsH ₃	As ₂ S ₃ As ₂ S ₅	AsCl ₃ AsCl ₅
Сурьма	Sb	121.75	»	Серебристый	6.68	630	1380	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	H ₃ SbO ₃ H ₃ SbO ₄	SbH ₃	Sb ₂ S ₃ Sb ₂ S ₅	SbCl ₃ SbCl ₅
Висмут	Bi	208.98	»	Белый или красно- тый	9.80	271	1470	Bi ₂ O ₃	Bi(OH) ₃ HBiO ₃	BiH ₃	Bi ₂ S ₃	BiCl ₃
Ванадий	V	50.94	»	Светло- серый	5.87	1720	3000	VO ₂ V ₂ O ₅	V(OH) ₅		V ₂ S ₃ V ₂ S ₅	VF ₅ VCl ₄
Ниобий	Nb	92.91	»	То же	8.4	[2500]	3700	Nb ₂ O ₅	Nb(OH) ₅			NbCl ₅

Тантал	Та	180.95	»	Серебристый	16.6	3000	[4100]	Ta ₂ O ₅	Ta(OH) ₃ Ta(OH) ₅	TaCl ₅
--------	----	--------	---	-------------	------	------	--------	--------------------------------	--	-------------------

VI группа

Кислород	О	16.0	Газ	Бесцветный	1.43	-219.0	-183.0			SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂
Сера	S	32.06	Тв.	Желт. мн.	2.07	112.8	444.6	SO ₂ SO ₃ SeO ₂	H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄	H ₂ O H ₂ O ₂	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂
Селен	Se	78.96	»	Серый, красный	1.96 4.80	119.25 220	688			H ₂ S H ₂ Se	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂
Теллур	Te	127.60	»	Светло- серый	4.50 6.24 6.00	452	1390	TeO ₂		H ₂ Te	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂
Полоний Хром	Po Cr	[210] 52.00	Тв.	Серый	6.92	1903	2570	Cr ₂ O ₃ CrO ₃	Cr(OH) ₃ H ₂ Cr ₂ O ₇ H ₂ CrO ₄	Cr ₂ S ₃	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂
Молибден	Mo	95.94	»	Серебрис- тый	10.2	2625	3700	MoO ₃ MoO ₂	H ₂ MoO ₄	MoS ₂ MoS ₃	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂
Вольфрам	W	183.85	»	Серый	19.3	3370	5900	WO ₂ WO ₃	H ₂ WO ₄	WS ₂ WS ₃	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇ S ₂ Cl ₄ S ₂ Cl ₂ SeCl ₂

VII группа

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Фтор	F	19.00	Газ	Бледно-желтый	1.70	-219	-181.1	OF ₂				ClF ClF ₃ BrF BrF ₃ BrF ₅ IF ₅ IF ₇ ClF ClF ₃ BrCl ICl ICl ₃ BrCl BrF BrF ₃ BrF ₅ BrI IF ₅ IF ₇ ICl ICl ₃ IBr MnCl ₂
Хлор	Cl	35.45	*	Желто-зеленый	3.24	-101	-34.0	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇	HClO HClO ₂ HClO ₃ HClO ₄	HCl		
Бром	Br	79.91	Ж.	Буро-красный	3.12	-7.3	58.8	Br ₂ O BrO ₂ BrO ₃	HBrO HBrO ₃	HBr		
Иод	I	126.90	Тв.	Фиолетово-черный с металл. блеском	4.93	114	183	I ₂ O ₅	HIO HIO ₃	HI	}	
Астат Марганец	At Mn	[210] 54.94	Тв.	Серебристый	7.2	1260	2120	MnO MnO ₂ Mn ₂ O ₄	HMnO ₄		MnS	

Технеций	Tc	[99]							Tc_2S_7	
Рений	Re	186.2	Тв.	Серебристый	20,53	3170	5900	TcO_2 Tc_2O_7 Re_2O_3 ReO_2 ReO_3	HReO ₄	ReS ₂ Re ₂ S ₇ ReF ₆

VIII группа

Железо	Fe	55.85	Тв.	Серебристый	7,86	1539	3000	FeO Fe ₃ O ₃ Fe ₃ O ₄ CoO Co ₂ O ₃	Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃	FeS Fe ₂ S ₃ FeCl ₂ FeCl ₃
Кобальт	Co	58.93	»	»	8,9	1490	2900	CoO Co ₂ O ₃	Co(OH) ₂ Co(OH) ₃	CoS CoCl ₂
Никель	Ni	58.71	»	»	8,9	1452	2900	NiO Ni ₂ O ₃	Ni(OH) ₂ Ni(OH) ₃	NiS NiCl ₂
Рутений	Ru	101.07	»	Серый	12,2	>1950	[2700]	RuO ₂ RuO ₄		RuS ₂ RuF ₅ RuCl ₄ RhCl ₃
Родий	Rh	102.91	»	Серебристый	12,5	1966	>2500	Rh ₂ O ₃ RhO ₂	Rh(OH) ₄	Rh ₂ S ₃
Палладий	Pd	106.4	»	»	11,97	1555	>2200	PdO		PdS PdS ₂ PdCl ₂
Осмий	Os	190.2	»	Светло-голубой	22,48	2700	>5300	OsO ₂ OsO ₄		OsF ₄ OsF ₆ OsF ₈ OsCl ₃

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Иридий	Ir	192,2	Тв.	Серебристый	22,42	2450	4400	Ir ₂ O ₃ IrO ₂	Ir(OH) ₃ Ir(OH) ₄		Ir ₂ S ₃ IrS ₂	IrF ₄ IrCl ₃
Платина	Pt	195,09	»	Серебристо-серый	21,45	1773,5	4300	PtO PtO ₂	Pt(OH) ₂ Pt(OH) ₄		PtS PtS ₂	PtCl ₂ PtCl ₄
Гелий	He	4,01	Газ	Бесцветный	0,18	—272,2	—268,9					
Неон	Ne	20,183	»	»	0,90	—248,67	—245,9					
Аргон	Ar	39,95	»	»	1,78	—189,2	—185,7					
Криптон	Kr	83,80	»	»	3,74	—157	—152,9					KrF ₂
Ксенон	Xe	131,30	»	»	5,89	—112	—108,1	XeO ₃ XeO ₄ XeO ₆				XeF ₂ XeF ₄ XeF ₆
Радон	Rn	[222]	»	»	9,73	—71	—61,8					

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютный спирт 452
Авогадро число 16
Автол 440
Агат 293
Агрегатное состояние 101
Адипиновая кислота 487
Адсорбция 110, 287
Азот 271
Азотирование стали 332
Азотной кислоты ангидрид 275
Азотистой кислоты ангидрид 274
Азотная кислота 276
Азотной кислоты ангидрид 275
Азурит 320
Аккумуляторы свинцовые 299
Акриловая кислота 469
Акрилонитрил 470
Активные молекулы 108
Актиноиды 301, 57, 66
Акцептор 99
Алебастр 266
Алитирование 304, 332
Алкидные смолы 473
Алкоголяты 449
Аллилхлорид 452, 453
Аллотропия 14, 254
Алмаз 285, 14
Альбит 292
Альдегиды и кетоны 456
Алюмель 337
Алюминаты 305
Алюминий 302
Алюмотермия 303
Алюмосиликаты 302
Амальгамы 313
Аметист 293
Амиды 483
Аминокислоты 485
Амины 481, 482
Аммиак 272
Аммиакаты 130
Аммиачная вода 272
Аммонийные соли 272, 99
Аммофосы 283
Аморфное состояние 102
Амфотерные гидроксиды 124
Ангидрид 118, 123
Ангидрит 266
Анилин 482
Анортит 292
Антифрикционные сплавы 296
Апатит 279
Аргон 332
Ароматические углеводороды 426
— кислоты 468
Атом 7, 14
Атомная масса 15
Атомное ядро 75
Аффинаж 323
Ацеталь 474
Ацетаты целлюлозы 480
Ацетилен 417
Ацетон 462
Баббиты 296, 338
Бакелит 461
Барий 306
Белильная известь 242
Белки 487, 488
Бензин 439, 440
Бензойная кислота 468
Бензол 428
Бериллий 306
Бертолетова соль 243
Бетон 295
Боксит 302
Бор 300
Борнит 320

Брожение сахаристых веществ 448, 449
Бром 244
Броматы 246
Бромиды 246
Бромоводород 245
Бромоводородная кислота 245
Бронза 296, 337
Бура 301
Бутадиенстирольный каучук 438

Валентность 10, 89
Валентные электроны 71
Ванадий 270
Веселящий газ 273
Взвеси 145
— суспензии 145
— эмульсии 145
Винилацетилен 419
Винилхлорид 444
Висмут 270
Влажность воздуха 140
— относительная 140
Вода 139
— давление паров 140
— диссоциация 164
— жесткость 152
— — временная 153
— — выражение 153
— — кальциевая 153
— — магниевая 153
— — методы устранения 154
— — общая 153
— — постоянная 153
— ионное произведение 165
— константа диссоциации 164
— молекул ассоциация 100, 142
— образование 140
— плотность, аномалии 141
— распространение в природе 139
— состав 140
— теплоемкость 141
— тяжелая 77, 144
— физические свойства 78, 140
— химические свойства 144
— энергия водородной связи 100, 143
— — образования водяных паров 141
Водород 236
Водородная связь 99, 143
Водородный показатель 165
Водяной газ 291
Воздух 255

Вольфрам 253
Внутренняя сфера 130
Вулканизация каучука 423
Высшие жирные кислоты 467
Газгольдеры 291
Газификация 291, 439
Газогенератор 291
Галлий 301
Галмей 310
Галогенангидриды 293
Галогензамещенные карбоновые кислоты 465
Галогенпроизводные углеводов 442
Галогены 235
Гальванические пары 336
Гафний 285
Гашеная известь 310
Гексаметилендиамин 437
Гексахлоран 434
Гексахлорциклогексан 434
Гелий 332
Генераторный газ 291
Германий 284
Гибридизированные орбитали 94
— —, σ -связь 95
Гидраты 147
Гидриды 237
Гидрогенизация жиров 472
Гидрокарбонаты 289
Гидроксильная группа 157, 396, 446
Гидролиз 167
— белков 488
Гидролизный спирт 449
Гидрометаллургия 311, 337
Гидроформинг нефти 435
Гипс 256, 266
Главное квантовое число 46
Глауберова соль 256, 265, 316
Глина 295
Глинозем 304
Глифталы 473
Глицерин 449, 452
Глюконовая кислота 476
Гомологический ряд предельных углеводов 399
Горение 256
Грамм-атом 16
Грамм-молекула 16
— — объем 17
Грамм-эквивалент 16
Граничная поверхность 48
Графит 285, 14

- Двойная связь 404
 ДДТ 446
 Дейтерий 77, 142, 236
 Денатурация белка 488
 Дефект массы 80
 Диеновые углеводороды 419
 Динас 295
 Диоксан 452
 Дипольный момент 96
 Дисахариды 473, 478
 Диссоциация 155
 — константа 159
 — — ступенчатая 157
 — степень 159
 — электролитическая 155
 Диффузия 7
 Дихлорэтан 444
 Диэтиловый эфир 451
 Длина связи 88
 Доломит 285, 306
 Доменная печь 328
 Доменный процесс 328
 Донор 99
 Дюралюминий 308, 338
- Едкие щелочи 318
 Едкий натр 318
 Едкое кали 318
- Жавелевая вода 240
 Железный купорос 266, 327
 Железняк бурый 326
 — красный 326
 — магнитный 326
 — шпатовый 285
 Железо 325
 Железобетон 295
 Жиры 472
- Закалка стали 331
 Закон Авогадро 13
 — Гесса 105
 — действия масс 107
 — кратных отношений 13
 — объемных отношений 13
 — периодический 55, 71
 — постоянства состава 9
 — сохранения массы 8
 — суммы тепловых эффектов 105
 — Фарадея первый 178
 — — второй 178
 — эквивалентов 10
 Заместители первого рода 431
 — второго рода 432
- Зейгерование 296
 Золото 315
- Известняк 285
 Известь 310
 Известковая вода 310
 Известковый раствор 310
 Изобары 77
 Изомерия 386
 — ароматических углеводов 427
 — положения 390
 Изопреновый каучук 424
 Изотопы 76
 Ингибиторы 109
 Индий 301
 Индикаторы 165
 — интервал перехода 166
 — кислотно-основные 165
 — — двухцветные 166
 — — одноцветные 166
 — — сильные 166
 — — слабые 166
 — — универсальные 167
 Инсектициды 434, 446
 Индукционный эффект 436
 Инертные газы 332
 Иод 246
 Иодиды 247
 Иодоводород 247
 Иодоводородная кислота 247
 Ионизационный потенциал 72
 Иониты 154
 — аниониты 154
 — катиониты 154
 Ионная связь 84
 — механизм полимеризации 408, 409
 Иридий 325
 Исландский шпат 309
 Истинная формула 20
 Иттрий 301
- Кадмий 306
 Казеин 488
 Кайнит 306, 316
 Калий 316
 Калийные удобрения 319
 Каломель 313
 Кальций 308
 Каменноугольная смола 291, 440
 Каменный уголь 291, 440
 Каолин 292, 302
 Капролактam 486

- Капрон 486
 Капроновая кислота 486
 Карбиды 286
 Карбин 285, 14
 Карбоксильная группа 463
 Карбонаты 289
 Карбонильная группа 456
 Карбоновые кислоты 463
 Карборунд 286, 293
 Карналлит 239, 306, 316
 Касситерит 295
 Катализ 108
 — гетерогенный 109
 — гомогенный 109
 Катодные лучи 40
 Каустификация соды 318
 Каустическая сода 318
 Каучук 422
 Квант 44
 Квантовые числа 46
 Кварц 293
 Кварцевое стекло 294
 Квасцы 266
 Керамика 295
 Керосин 440
 Киноварь 256, 313
 Кирпич 295
 Кислород 253
 Кислота 122
 Кларк 58
 Классы органических веществ 394
 Клинкер цементный 295
 Коагуляция 145
 Кобальт 325
 Ковалентная связь 87
 Кокс 291, 440
 Комплексное соединение 130
 Комплексный ион 130
 Конверторный процесс 330
 Константа
 — диссоциации 159
 — нестойкости комплекса 160
 — равновесия 111
 — ступенчатая 160
 Константан 337
 Концентрация 148
 — молярная 149
 — нормальная 149
 — пересчет нормальности на титр 151
 — по отношению объемов 149
 — процентная 149
 Координационная связь 98
 Координационное число 85, 130
 Корпускула 6
 Коррозия 182
 Корунд 302, 304
 Крахмал 478, 479
 Крекинг нефти 435, 440
 Кремневая кислота 294
 Кремневый ангидрид 293
 Кремний 292
 Криолит 302
 Криптон 332
 Кристаллизация 148
 Кристаллическая решетка 102
 Кристаллическое состояние 101
 Критическая масса 302
 Кротоновая кислота 469
 Ксенон 332
 Купелирование 323
 Куприт 320
 Лавсан 472
 Лантан 301, 57
 Лантанониды 57, 66, 69
 Латунь 337
 Легирующие элементы 331
 Лиганд 130
 Литий 315
 Литопон 312
 Лужение 296
 Ляпис 324
 Магнезит 285, 306
 Магний 306
 Магнитное квантовое число 47
 Мазут 440
 Малахит 285, 320
 Марганец 249
 Мартеновский процесс 331
 Массовое число 75
 Медный блеск 320
 — колчедан 320
 — купорос 266
 Медь 320
 Мезомерный эффект 436
 Мел 285
 Мельхиор 337
 Метакриловая кислота 470
 Металлы 334
 Металлотермия 337
 Метан 399
 Метиловый спирт 451
 Меченые атомы 79
 Миграционная полимеризация 419

- Модели Стюарта — Бриглеба 22, 389
 Молекула 7, 14
 Молекулярная масса 15
 Молибден 253
 Моль 16
 Молярный объем 16, 17
 Моносахариды 473
 Мочевина 483
 Мочевиноальдегидные смолы 484
 Мочевиноформальдегидная смола 484
 Мрамор 285
 Муравьиная кислота 466
 Муравьиный альдегид 461
 Мыла 467
 Мышьяк 270

 Найлон 487
 Напряжений ряд 336
 Натрий 316
 Натрийбутадиеновый каучук 424
 Нафтенновые кислоты 471
 Нашатырный спирт 272
 Нейтрон 75
 Неон 332
 Непредельные кислоты 469
 — углеводороды 404
 Нефть 439
 Никель 325
 Ниобий 270
 Нитраты 278
 Нитраты целлюлозы 479
 Нитрилы 466
 Нитриты 275
 Нитробензол 429
 Нитроглицерин 453
 Нитрогруппа 396, 480
 Нитрозилсерная кислота 265
 Нитрометан 481
 Нитрон 470
 Нитросоединения 480
 Нихром 267, 325, 337
 Новолак 459
 Номенклатура ароматических углеводородов 427
 — органических соединений 397
 — — — женевская 397
 — — — историческая 397
 — — — льежская 398
 — — — рациональная 397
 — — — ЮПАК 399
 — спиртов 447
 Нуклон 75
 Нулевая точка шкалы Цельсия 141
 Обжиговой газ 263
 Озон 255
 Окисление парафина 467
 Оксиды 117
 Олеиновая кислота 470
 Олеум 261
 Олово 295
 Оловянная чума 296
 Орбита 46
 Орбиталь 46
 Органический синтез 386
 Органических соединений классификация 394
 Органическое вещество 385
 — — — особенности 385
 Ортоклаз 292
 Ортофталевая кислота 468
 Осмий 325
 Основания 121
 Относительная влажность 140
 Отпуск стали 332
 Очистка вещества перекристаллизацией 148

 Палладий 325
 Пальмитиновая кислота 467
 Парафины 399
 Парциальное давление 140
 Переходные элементы 66
 Перманганатометрия 252
 Перманганаты 251
 Пероксид 120
 — водорода 317
 — металлов 317
 Перхлораты 243
 Пирит 256, 326
 Пироксилин 480
 Пирролизит 249
 Пирометаллургия 311, 337
 Плавиновая кислота 248
 Плавиновый шпат 248
 Планетарная модель атома 43
 Платина 325
 Платформинг нефти 435
 Плотность газа 18
 — воды 142
 — льда 141
 Плутоний 301
 Плюмбаты 299
 Плюмбиты 299
 Побочное квантовое число 47
 Поваренная соль 316
 Подземная газификация угля 291

- Позитрон 79
 Полиакриловая кислота 469
 Поливинилхлорид 444
 Полиметилметакрилат 470
 Полипептиды 486
 Полипропилен 415
 Полисахариды 473
 Полиэтилен 414
 Полиэтилентерефталат 472
 Полоний 41
 Полуацетали 474
 Полярная связь 96
 Полярные молекулы 96
 Постоянная Планка 45
 Поташ 316
 Потенциал окислительно-восстановительный 210
 Правило Гунда 61
 — Зайцева 410
 — Ключковского 52
 — Марковникова 407
 Правила замещения в бензольном ядре 431
 Предельные углеводороды 399
 Преципитат 283
 Принцип Ле-Шателье 112
 — наименьшего запаса энергии 52
 — Паули 52
 Припой 296
 Природные источники углеводородов 402, 439
 — и попутные газы 402, 439
 Простейшая формула 20
 Простое вещество 14
 Пространственная модель 22
 — решетка 102
 Простые эфиры 396, 451
 — — целлюлозы 480
 Протеиды 488
 Протеины 488
 Протекторная защита 184
 Протий 77, 142, 236
 Протон 75
 Процессы
 — анодные 177
 — восстановления 184
 — катодные 177
 — окисления 184
 Пушонка 242, 310

 Радий 41, 306
 Радикальный механизм полимеризации 480
 Радиоактивность 41
 Радон 332
 Раствор 145
 — агрегатное состояние 145
 — децимолярный 149
 — истинный 145
 — коллоидный 145
 — концентрированный 148
 — миллимолярный 149
 — насыщенный 146
 — ненасыщенный 146
 — пересыщенный 146
 — разбавленный 149
 — сантимольный 149
 — титрованный 150
 — физическая природа 147
 — химическая природа 147
 Растворение 146
 — процессы 146
 — теплота 146
 Растворимость 146
 — влияние температуры 148
 Рафинирование 321
 Реагенты электрофильные 394
 — нуклеофильные 394
 Реакции двойного обмена 104
 — замещения 103
 — Кучерова 418, 462
 — нейтрализации 128
 — нуклеофильного замещения 394
 — окисления — восстановления 184
 — — — восстановитель 191
 — — — окислитель 191
 — — — степень окисления 187
 — — — — водорода 189
 — — — — кислорода 189
 — омыления 413, 471
 — поликонденсации 459
 — полимеризации 408
 — полиморфного превращения 104
 — присоединения к кратной связи 407
 — разложения 103
 — соединения 103
 — экзотермические 104
 — электрофильного замещения 394
 — эндотермические 104
 — этерификации 413, 471
 Резитолы 460
 Резиты 461
 Резольные смолы 460
 Рений 236
 Рентгеновские лучи 41
 Риформинг нефти 435

- Родий 325
 Ртуть 313
 Рубидий 315
 Рубин 304
 Руда 327
 Рутений 325
 Ряд напряжений 336
- Сажа 286, 287
 Сапфир 304
 Сахароза 478
 Свинец 298
 Свинцовый блеск 298
 Свободные радикалы 394
 Седиментация 145
 Селен 252
 Селитры 278
 Сера 256
 Серебро 322
 Серная кислота 261
 Сернистая кислота 260
 Сернистый ангидрид 259
 Серный ангидрид 260
 Сероводород 258
 Сероводородная кислота 258
 Серпентин 292
 Сивушное масло 449
 Сидерит 285, 326
 Силан 293
 Силикагель 294
 Силикаты 294
 Силициды 293
 Силумин 338
 Сильвинит 239, 316
 Синтез-газ 404
 Система
 — гомогенная 146
 — дисперсная 145
 — — свойства 145
 Скандий 301
 Склерон 315
 Скорость химической реакции 106
 Сложное вещество 14
 Сложные эфиры 413, 471
 — — целлюлозы 479, 480
 Сода 290, 316
 — кальцинированная 290
 — каустическая 318
 — питьевая 290
 Соли 125
 Соль АГ 487
 Сольваты 147
 Соляная кислота 240
 Сорбит 476
- Спектр 44
 Спин 47
 Спирт-сырец 449
 Спирты 446
 — способы получения 448
 — физические свойства 449
 — химические свойства 449
 Сплавы 337
 Сродство к электрону 72, 86
 Станнаты 297
 Станниты 297
 Сталь 330, 337
 Стеариновая кислота 467
 Стекло 294
 Stereoизомерия 390
 Стирол 438
 Стронций 306
 Структурная изомерия 390
 Структурная формула 21
 Структурный символ 76
 Сулема 313
 Сульфаты 261
 Сульфиты 260
 Суперфосфат 282
 Сурьма 270
 Сырье для органического синтеза 386
- Таллий 301
 Тальк 292
 Тантал 270
 Теллур 252
 Теория строения Бутлерова 386
 — электролитической диссоциации 155
 — — — неэлектролиты 155
 — — — электролиты 155
 — — — сильные 156
 — — — — слабые 156
 Теплота образования 105
 Теревталевая кислота 468
 Термит 303
 Термопластические смолы 461
 Терморезистивные смолы 461
 Титан 284
 Тиосульфиды 297
 Типы химических реакций 103
 Титр 150
 Титрование 150
 Тление 256
 Толуол 436
 Томасшлак 283
 Торий 301
 Тринитротолуол 437

Тритий 77, 236
Тяжелая вода 77

Угарный газ 288
Углеводороды 396, 399
Углеводы 473
Углекислый газ 288
Углерод 285
Углеродная единица 15
Уголь активированный 287
Угольная кислота 288
Удобрения минеральные 282
Уксусная кислота 466
Уксусный альдегид 462
Уравнение Клапейрона—Менделеева 19
— термохимическое 105
Уран 301

Фарфор 295
Фаянс 295
Фенолы 455
Фенолаты 455
Ферриты 327
Ферросилиций 293
Ферросплавы 331
Флюорит 248
Флюсы 328
Формальдегид 461
Формула бензола Кекуле 429
— органических веществ 387
— углеводов Хеуорса 475
— эмпирическая 387
Фосген 288
Фосфаты 282
Фосфиды 280
Фосфин 280
Фосфогипс 282
Фосфор 279
Фосфористая кислота 281
Фосфористый ангидрид 281
Фосфорит 279
Фосфорная кислота 281
Фосфорный ангидрид 281
Фотон 44
Франций 80
Фреон 444
Фруктоза 474, 475
Фталевые кислоты 468
Фтор 248
Фтороводород 248
Фтороводородная кислота 248
Функциональные группы 395, 396

Халькопирит 320
Химическая активность 108
Химическая связь 84
— формула 20
— энергия 104
Химический эквивалент 9
— элемент 77
Химическое равновесие 111
— соединение 9
— уравнение 22
Хлор 239
Хлорангидриды 279
Хлораты 243
Хлориды 241, 242
Хлорная вода 239
— известь 242
— кислота 243, 244
Хлорноватистая кислота 242
Хлороводород 240
Хлороводородная кислота 240
Хлоропеновый каучук 425
Хлороформ 444
Хлоруксусная кислота 465
Хром 266
Хроматометрия 269
Хроматы 268
Хромель 337
Хромирование 267
Хромиты 268
Хромовая кислота 268
— смесь 269
Хромовые квасцы 268
Хромовый ангидрид 268
Хромпик 269
Хрусталь горный 293

Царская водка 277
Цезий 315
Целлюлоза 479
Цемент 295
Цементация стали 332
Центральный атом 130
Церий 301
Циклопарафины 425
Цинк 310
Цинкаты 312
Цинковая обманка 256, 310
— шпинель 310
Цирконий 285

Чилийская селитра 271
Число Авогадро 16
Чугун 328, 337

- Шамот 295
 Шихта 294, 328
 Шлаки 320
 Штейн 320
 Щелочи 318
 Щелочноземельные металлы 305
 Щелочные металлы 316
- Эквивалент 9
 — в реакциях окисления —
 восстановления 209
- Электролиз 177
 — раствора бромида натрия 180
 — — сульфата калия 181
 — — хлорида цинка 180
- Электрон 40
 Электронная конфигурация 53
 — пара 87
 — природа связей в органиче-
 ских молекулах 391
- Электронное облако 46
- строение атома углерода 62, 89
 — — молекулы метана 388
 — — кратных связей 404
- Электронный газ 335
 — слой 46
- Электроотрицательность 97
- Энанти 487
- Энантиовая кислота 485
- Энергетический уровень 46
- Энергия активации 108
 — ионизации 86
 — решетки 103
 — связи 93, 100
- Этилбензол 438
- Этилен 411
- Этиленгликоль 452
- Этиловый спирт 451
- Этилхлорид 442
- Эффект сопряжения 420, 421
- Ядерные силы 75
- Яшма 293

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Часть I. Общая химия	5
Глава I. <i>Основные понятия и законы химии</i>	6
§ 1. Атомно-молекулярное учение	6
§ 2. Закон сохранения массы веществ	8
§ 3. Закон постоянства состава	9
§ 4. Закон эквивалентов	9
§ 5. Закон кратных отношений	12
§ 6. Закон Авогадро	13
§ 7. Основные химические понятия	14
§ 8. Атомная масса. Молекулярная масса	15
§ 9. Определение молекулярной массы	17
§ 10. Химические формулы	20
§ 11. Химические уравнения	22
Примеры решения типовых задач	24
Задачи для самостоятельного решения	33
Глава II. <i>Строение атома и периодический закон Д. И. Менделеева</i>	40
§ 12. Сложность строения атомов	40
§ 13. Планетарная модель атома Резерфорда	42
§ 14. Строение атома по Бору	44
§ 15. Современные представления о строении атома	46
§ 16. Форма электронных облаков	47
§ 17. Структура электронной оболочки многоэлектронного атома	50
§ 18. Периодический закон Д. И. Менделеева	54
§ 19. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	56
§ 20. Строение атома и периодическая система элементов	59
§ 21. Строение атома и периодический закон	70
§ 22. Значение периодического закона	74
§ 23. Атомное ядро	75
§ 24. Изотопы	76
§ 25. Искусственное превращение элементов	78
§ 26. Энергия атомного ядра	80
Примеры решения типовых задач	81
Контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения	82

Глава III. <i>Химическая связь и строение молекул</i>	84
§ 27. Ионная связь	84
§ 28. Ковалентная связь	87
§ 29. Образование общей электронной пары	88
§ 30. Направленность ковалентной связи	93
§ 31. Полярные молекулы	96
§ 32. Координационная и водородная связи	98
§ 33. Состояния вещества	101
§ 34. Кристаллические решетки	102
Глава IV. <i>Химические реакции</i>	103
§ 35. Типы химических реакций	103
§ 36. Тепловой эффект химических реакций	104
§ 37. Скорость химических реакций	106
§ 38. Катализ	108
§ 39. Химическое равновесие	110
§ 40. Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье	112
Примеры решения типовых задач	114
Задачи для самостоятельного решения	115
Глава V. <i>Классы неорганических соединений</i>	117
§ 41. Оксиды	117
§ 42. Основания (гидроксиды)	121
§ 43. Кислоты	122
§ 44. Амфотерные гидроксиды	124
§ 45. Соли	125
§ 46. Комплексные соединения	130
Примеры решения типовых задач	133
Контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения	137
Глава VI. <i>Растворы</i>	139
§ 47. Вода	139
§ 48. Дисперсные системы	145
§ 49. Истинные растворы	145
§ 50. Растворимость веществ	147
§ 51. Способы выражения концентрации растворов	148
§ 52. Жесткость воды и методы ее устранения	152
§ 53. Теория электролитической диссоциации	155
§ 54. Степень диссоциации. Константа диссоциации	159
§ 55. Направление реакций	162
§ 56. Реакция воды. Водородный показатель	164
§ 57. Гидролиз	167
§ 58. Основы электрохимических процессов	169
§ 59. Электролиз	177
§ 60. Коррозия	182
§ 61. Реакции окисления—восстановления	184
§ 62. Эквивалент вещества в реакциях окисления—вос- становления	209
§ 63. Окислительно-восстановительный потенциал	210
Примеры решения типовых задач	215
Задачи для самостоятельного решения	231

Глава VII. <i>Седьмая группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	235
§ 64. Общая характеристика элементов VII группы . . .	235
§ 65. Водород	236
§ 66. Хлор	239
§ 67. Бром	244
§ 68. Иод	246
§ 69. Фтор	248
§ 70. Марганец	249

Глава VIII. <i>Шестая группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	252
§ 71. Общая характеристика элементов VI группы . . .	252
§ 72. Кислород	253
§ 73. Сера	256
§ 74. Хром	266

Глава IX. <i>Пятая группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	270
§ 75. Общая характеристика элементов V группы . . .	270
§ 76. Азот	271
§ 77. Фосфор	279

Глава X. <i>Четвертая группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	284
§ 78. Общая характеристика элементов IV группы . . .	284
§ 79. Углерод	285
§ 80. Кремний	292
§ 81. Олово	295
§ 82. Свинец	298

Глава XI. <i>Третья группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	300
§ 83. Общая характеристика элементов III группы . . .	300
§ 84. Алюминий	302

Глава XII. <i>Вторая группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	305
§ 85. Общая характеристика элементов II группы . . .	305
§ 86. Магний	306
§ 87. Кальций	309
§ 88. Цинк	310
§ 89. Ртуть	313

Глава XIII. <i>Первая группа периодической системы элементов</i> <i>Д. И. Менделеева</i>	315
§ 90. Общая характеристика элементов I группы . . .	315
§ 91. Натрий и калий	316
§ 92. Медь	320
§ 93. Серебро	322

Глава XIV. <i>Восьмая группа периодической системы элементов Д. И. Менделеева</i>	324
§ 94. Общая характеристика элементов VIII группы	324
§ 95. Железо	325
§ 96. Инертные газы	332
Глава XV. <i>Металлы</i>	334
§ 97. Общие свойства металлов	334
Примеры решения типовых задач	338
Задачи для самостоятельного решения	377
Часть III. Органическая химия	384
Глава XVI. <i>Природа органических соединений, их классификация и номенклатура</i>	384
§ 98. Предмет органической химии	384
§ 99. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова. Изомерия	386
§ 100. Электронная природа связей атомов в органических молекулах	391
§ 101. Классификация органических соединений	394
§ 102. Номенклатура органических соединений	397
Глава XVII. <i>Углеводороды</i>	399
§ 103. Предельные углеводороды	399
§ 104. Непредельные углеводороды	404
§ 105. Циклопарафины	425
§ 106. Ароматические углеводороды	426
§ 107. Природные источники углеводородов	439
§ 108. Галогенпроизводные углеводородов	442
Глава XVIII. <i>Кислородсодержащие органические соединения</i>	446
§ 109. Спирты и фенолы	446
§ 110. Альдегиды и кетоны	456
§ 111. Органические, или карбоновые, кислоты	463
Глава XIX. <i>Углеводы</i>	473
§ 112. Моносахариды, дисахариды и полисахариды	473
Глава XX. <i>Азотсодержащие органические соединения</i>	480
§ 113. Нитросоединения	480
§ 114. Амины, амиды, мочевины, аминокислоты, белки и нуклеиновые кислоты	481
Примеры решения типовых задач	491
Задачи для самостоятельного решения	494
Конкурсные задачи	497
Приложения	504
Предметный указатель	529

**Анатолий Терентьевич Пилипенко, Виктор Яковлевич
Починок, Иван Петрович Середа, Федор Данилович
Шевченко**

Справочник по элементарной химии

Издание второе, переработанное и дополненное

Редакторы *Р. И. Гусячая, Э. П. Чернюк*
Художественное оформление *И. Р. Ойхмана*
Художественный редактор *В. П. Кузь*
Технический редактор *И. А. Ратнер*
Корректор *И. В. Точаненко*

Информ. бланк № 385

БФ 01779. Сдано в набор 18.X 1976 г. Подписано в печать 10.VI 1977 г. Формат 84×108/32. Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 28,56. Учетно-изд. л. 36,41. Тираж 300000. (150001—250000). Изд. № 221. Заказ 7-572. Цена 1 руб. 44 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601, Киев-601, ГСП, ул. Репина, 3.

Книжная фабрика им. М. В. Фрунзе Республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, Харьков, Донец-Захаржевская, 6/8.

(длиннопериод

Периоды	Г р у п п ы																
	IA	IIA	IIIB	С е м е й с т в а													
1	(H)																
2	3 Li 6,939	4 Be 9,0122															
3	11 Na 22,9898	12 Mg 24,305															
4	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956														
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905														
6	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm [147]	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	90 Th 232,038	91 Pa [231]	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [254]	100 Fm [257]	101 Md [257]	102 No [255]	103 Lr [256]
*	s ¹	s ²	d ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵	f ⁶	f ⁷	f ⁷ d ¹	f ⁹	f ¹⁰	f ¹¹	f ¹²	f ¹³	f ¹⁴	f ¹⁴ d ¹
**	(s)		(d)	(f)													

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
ный вариант)

Э л е м е н т о в															
IVB	VB	VIB	VII B	(VIII B)	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			
											1 H 1,00797	2 He 4,0026			
									5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,179	
									13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	
22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,546	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	
40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc [99]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30	
72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]	
104 Ku [264]	105														
d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	
				(d)							(p)				

1р.44к.

«НАУКОВА ДУМКА»