ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ

в Военно-Медицинскую Академию и другие высшие медицинские учебные заведения

ЖЕЛЕНИНА К.Н.
СЕРГЕЕВОЙ В.П.
СОЛОДА О.Б.

ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ

для поступающих в Военно-медицинскую академию
и другие высшие медицинские учебные заведения

**Под редакцией профессора, д.х.н. К. Н. Зеленина,
доцента, к.х.н. В. П. Сергутиной,
доцента, к.х.н. О. В. Солода**

***Издание второе,
исправленное и дополненное***

Санкт-Петербург
2000

Пособие по химии.- СПб., «ЭЛБИ-СПб», 2000.- 256 с.

Настоящее пособие предназначено для самостоятельной подготовки по химии и полностью соответствует программе вступительных экзаменов в высшие медицинские учебные заведения. Включает теорию, упражнения, задачи.

ISBN 5-93979-008-9

Авторы:

Д.х.н. В.В.Алексеев *(главы 1,7,17)*, к.х.н. И.П.Бежан *(главы 10,18,20)*, к.х.н. М.Б.Егорова *(главы 2,3,5)*, к.х.н. О.Б.Кузнецова *(главы 23,24)*, к.х.н. З.М.Матвеева *(главы 19,20)*, Е.М.Назарова *(главы 11-13)*, А.Г.Саминская *(глава 25)*, к.х.н. В.П.Сергутина *(главы 6,8,9,17,21,22,28)*, к.х.н. О.В.Солод *(главы 4,16,23)*, Ю.С.Сушкова *(главы 26,27)*, А.Р.Тугушева *(главы 6, 14,15)*.

© ООО «ЭЛБИ-СПб», 2000
© Авторский коллектив

ISBN 5-93979-008-9

Оригинал-макет: Н.Г. Философов,
Л.А. Философова

Издательство «ЭЛБИ-СПб»,
ИД № 01520 от 14.04.00,
СПб., Лабораторный пр. 23

Отпечатано с оригинал-макета заказчика
в ООО «ИПК «Бионт».
199026, С.-Петербург, Средний пр. ВО., д. 86

Подписано в печать 04.11.2000.
Формат 60x84 1/16, 16 п. л.
Тираж 2500. Заказ № 319.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время существует достаточное количество пособий широкого профиля по химии для поступающих в вузы, которые отличаются высоким качеством и до определенного этапа в полной мере отвечали потребностям абитуриентов. Однако в последние годы ситуация изменилась. Появилось множество специализированных (химических, биологических и медицинских) школ и отдельных классов, преподаватели которых работают в тесном контакте с кафедрами соответствующих вузов, куда в дальнейшем планируют поступать учащиеся таких школ и классов. Большинство вузов обзавелось собственными подготовительными отделениями или подготовительными курсами, где преподаватели этих вузов оказывают квалифицированную помощь своим абитуриентам, которая, к тому же, носит профильный характер.

В условиях, когда рыночные отношения начинают диктовать правила и в этой сфере, когда каждый вуз вступает в конкурентные отношения с другими в борьбе за лучший студенческий контингент, а абитуриенты - между собой за право поступления в желаемое учебное заведение, создание специализированных пособий для поступающих становится требованием времени. Это представляется тем более необходимым, поскольку наряду с развитием различных форм специализированной подготовки поступающих в вузы общий уровень обучения в средней школе в целом переживает заметный упадок, на что постоянно жалуются работники высшей школы. Сделать конкурентноспособным максимальное количество выпускников средних школ и можно с помощью профилированных учебных пособий для самостоятельной работы поступающих в вузы.

Настоящее пособие по химии написано авторами, имеющими многолетний опыт работы в качестве экзаменаторов приемной комиссии Военно-медицинской академии, а также ведущими занятия на ее подготовительных курсах.

Составители пособия считали необходимым обратить особое внимание на потребность надежного освоения абитуриентами ряда принципиальных вопросов, обязательных для будущего врача, знание которых необходимо не только для успешного изучения химии в медицинских вузах, но и для последующего овладения биохимией, фармакологией, фармацией, токсикологией и клиническими дисциплинами.

Академик Российской Академии Естественных Наук
Заслуженный деятель науки Российской Федерации
заведующий кафедрой химии Военно-медицинской академии,
профессор, доктор химических наук

К.Н.Зеленин

Содержание

Предисловие 3

Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Основные понятия и законы химии 4
Глава 2. Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева 18
Глава 3. Химическая связь 27
Глава 4. Валентность и степень окисления 35
Глава 5. Классификация химических реакций 40
Глава 6. Окислительно-восстановительные реакции 44
Глава 7. Растворы. Теория электролитической диссоциации 55
Глава 8. Химическая кинетика 66
Глава 9. Химическое равновесие 73
Глава 10. Классификация неорганических соединений 77

Раздел II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Глава 11. Общая характеристика металлов 94
Глава 12. Химия щелочных металлов 98
Глава 13. Химия щелочноземельных металлов 101
Глава 14. Химия алюминия 107
Глава 15. Химия железа 111
Глава 16. Химия хрома и марганца 116
Глава 17. Химия меди и цинка 123

Часть II. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Глава 18. Химия водорода 131
Глава 19. Химия галогенов 134
Глава 20. Химия элементов подгруппы кислорода 141
Глава 21. Химия элементов подгруппы азота 159
Глава 22. Химия элементов подгруппы углерода 174

Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 23. Теория строения органических соединений 188
Глава 24. Химия углеводородов 193
Глава 25. Кислородсодержащие органические соединения 209
Глава 26. Химия углеводов 231
Глава 27. Азотсодержащие органические соединения 238
Глава 28. Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты 246
Приложения 254

РАЗДЕЛ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Атом - наименьшая частица химического элемента, входящая в состав простых и сложных веществ. Химические свойства элемента определяются строением его атома.

Химический элемент - определенный вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Простые вещества - вещества, образованные из атомов одного элемента.

Сложные вещества (химические соединения) - вещества, образованные атомами разных элементов.

Аллотропия - способность химического элемента образовывать несколько простых веществ, различных по строению и свойствам.

Молекула - наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением. Состав молекулы передается *химической формулой.*

Молекулярная формула выражает истинный состав вещества, а *эмпирическая (простейшая)* - только соотношение между атомами элементов, входящих в состав молекулы. Так, истинная (молекулярная) формула глюкозы - $C_6H_{12}O_6$, эмпирическая же формула этого вещества - CH_2O.

Относительная атомная масса химического элемента (A_r) - величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к 1/12 массы атома углерода ^{12}C (атомной единицы массы (а.е.м.), численно равной $1.66 \cdot 10^{-24}$ г). Относительные атомные единицы массы элементов - безразмерные физические величины, их значения указаны в Периодической системе элементов.

Относительная молекулярная масса вещества (M_r)- величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к 1/12 массы атома углерода ^{12}C. Численно равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы.

Вместо терминов "относительная атомная масса" и "относительная молекулярная масса" можно использовать исторически сложившиеся термины "атомная масса" и "молекулярная масса".

Моль - количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько атомов содержится в 0.012 кг изотопа углерода ^{12}C. Это число равно *постоянной Авогадро* - $6.02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Например: 1 моль атомов $^1H = 6.02 \cdot 10^{23}$ атомов ^1H, 1 моль молекул $H_2 = 6.02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2, 1 моль ионов $NH_4^+ = 6.02 \cdot 10^{23}$ ионов NH_4^+.

Молярная масса (M) - величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества. Размерность молярной массы - кг/кмоль или г/моль. В общем случае молярная масса вещества, выраженная в г/моль, численно равна относительной атомной или молекулярной массе этого вещества. Молярная масса вещества, масса вещества (m, г) и количество вещества (v, моль) связаны следующим соотношением:

$$M = m/v \qquad (1)$$

Стехиометрические коэффициенты - коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций. Стехиометрические расчеты - вычисления по химическим формулам и уравнениям, а также вывод формул веществ и уравнений реакций.

Химические явления - явления, при которых одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, если при этом не происходит изменения состава ядер атомов.

Физические явления - явления, при которых изменяется форма или физическое состояние веществ или образуются новые вещества за счет изменения состава ядер атомов.

Закон сохранения массы веществ (М.В. Ломоносов, А.-Л. Лавуазье) - **масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции**. На основании этого закона можно проводить расчеты по химическим уравнениям.

Закон постоянства состава вещества (Ж.-Л. Пруст) - **всякое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.**

Современные достижения химии показали, что наряду с соединениями постоянного состава (дальтонидами) существуют и соединения переменного состава (бертоллиды). Состав последних изменяется в зависимости от условий проведения реакций и не отвечает целочисленным стехиометрическим отношениям. В связи с этим *современная формулировка* этого закона - состав соединений молекулярной структуры, т.е. состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа его получения; состав же соединений с немолекулярной структурой (атомной, ионной и металлической решеткой) не постоянен и зависит от условий получения.

Закон объемных отношений (Ж.Л.Гей-Люссак) - **объемы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) относятся друг к другу как простые целые числа, кратные стехиометрическим коэффициентам.**

Закон Авогадро (А. Авогадро, С. Канниццаро) - **в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.**

Следствие из закона Авогадро - при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем, равный при нормальных условиях (температура 273 К или 0 °С, давление 101325 Па или 1 атм) 22.4 л. Этот объем называют *молярным объемом газа*.

Молярный объем газа (V_M) рассчитывается как отношение объема вещества к его количеству (размерность - м³/кмоль или л/моль).

$$V_M = V/\nu \qquad (2)$$

Относительная плотность газа по другому газу (D) - отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях).

Еще одним следствием из закона Авогадро является тот факт, что объемная доля газа в смеси равняется его мольной доле. Тогда *средняя молярная масса смеси газов* ($M_{ср.}$) равна сумме произведений объемных долей ($\omega_{об.}$) газов на их молярные массы (M):

$$M_{смеси(ср.)} = \omega_{об.1} \cdot M_1 + \omega_{об.2} \cdot M_2 + \ldots ; \qquad (3)$$

$$\omega_{об.1} = \frac{V_1}{V_{об\ щ.}}; \quad \omega_{об.1} + \omega_{об.2} + \ldots = 1$$

Например, если принять, что воздух состоит в основном их азота (≈80%) и кислорода (≈20%), средняя молярная масса воздуха будет равна:

$$M_{воздуха(ср.)} = 0.8 \cdot 28 + 0.2 \cdot 32 = 28.8 \approx 29 \text{ г/моль}$$

На основании закона Авогадро отношение масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс (M_1 и M_2). Следовательно:

$$D = M_1/M_2, \quad \text{отсюда } M_1 = M_2 \cdot D \qquad (4)$$

В практических расчетах часто используются плотности газов по водороду (M≈2 г/моль) и воздуху ($M_{ср.}$≈29 г/моль). Поэтому получаем:

$$M = 2D_{водор.} = 29D_{возд.} \qquad (5)$$

Объединенный газовый закон Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = const \qquad (6)$$

Для перехода к нормальным условиям (или наоборот) используют следующую формулу:

$$pV/T = p_0V_0/T_0 , \qquad (7)$$

где p_0, V_0, T_0 - давление, объем и температура при нормальных условиях (см. выше, закон Авогадро).

Уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT \qquad (8)$$

или $$pV = mRT/M, \quad (9)$$

где ν - количество вещества газа, моль; m - масса, г; M - молярная масса газа, г/моль; R - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/(моль·К), если давление измерено в Па, а объем в м³.

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

Моль. Молярная масса

1. Какое количество вещества содержится в 64 г серы?

Решение. Молярная масса серы составляет 32 г/моль. По уравнению (1) определяем количество вещества серы в образце:

$$\nu(S) = m(S) / M(S) = 64 : 32 = \underline{2\ \text{моль}}$$

2. Определить массу сульфата натрия количеством вещества 0.8 моль.

Решение. Молярная масса сульфата натрия составляет:

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

Масса сульфата натрия, вычисленная по уравнению (1), равна:

$$m = 0.8\cdot 142 = \underline{114\ \text{г}}$$

Расчеты по химическим формулам. Массовая доля. Вывод формул соединений

Массовая доля вещества - отношение массы данного вещества в системе [m(X)] к массе всей системы (m):

$$\omega(X) = m(X)/m \quad (10)$$

Массовая доля - безразмерная величина - и выражается в долях от единицы или в процентах.

3. Определить массовую долю марганца в смеси оксида марганца(III) и оксида марганца(IV) массой 500 г. Массовая доля Mn_2O_3 в смеси составляет 60 %, MnO_2 - 40 %.

Решение. Найдем массу и количество вещества для оксидов марганца в смеси:

$$m(Mn_2O_3) = m(\text{смеси}) \cdot \omega(Mn_2O_3) = 500 \cdot 0.6 = 300\ \text{г}$$
$$m(MnO_2) = m(\text{смеси}) \cdot \omega(MnO_2) = 500 \cdot 0.4 = 200\ \text{г}$$
$$\nu(Mn_2O_3) = m(Mn_2O_3) / M(Mn_2O_3) = 300 : 158 = 1.9\ \text{моль}$$
$$\nu(MnO_2) = m(MnO_2) / M(MnO_2) = 200 : 87 = 2.3\ \text{моль}$$

Вычислим количество вещества марганца в смеси массой 500 г:

$$\nu(Mn) = 2\nu(Mn_2O_3) + \nu(MnO_2) = 3.8 + 2.3 = 6.1\ \text{моль}$$

Находим массу марганца в смеси:

$$m(Mn) = \nu(Mn) \cdot M(Mn) = 6.1 \cdot 55 = 335.5 \text{ г}$$

Определим массовую долю марганца в смеси:

$$\omega(Mn) = m(Mn) / m(\text{смеси}) = 335.5 : 500 = \underline{0.671\ (67.1\ \%)}$$

4. В состав химического соединения входят натрий, хлор и кислород. Массовые доли элементов составляют: натрия - 0.216, хлора - 0.333, кислорода - 0.451. Определить простейшую формулу соединения.

Решение. Найдем массы натрия, хлора и кислорода в 100 г этого вещества:

$$m(Na) = m \cdot \omega(Na) = 100 \cdot 0.216 = 21.6 \text{ г}$$
$$m(Cl) = 100 \cdot 0.333 = 33.3 \text{ г},\ m(O) = 100 \cdot 0.451 = 45.1 \text{ г}$$

Определим количества вещества атомов натрия, хлора и кислорода по формуле **(1)**:

$$\nu(Na) = 21.6 : 23 = 0.94 \text{ моль},\ \nu(Cl) = 33.3 : 35.5 = 0.94 \text{ моль}$$
$$\nu(O) = 45.1 : 16 = 2.85 \text{ моль}$$

Находим отношение количеств веществ:

$$\nu(Na) : \nu(Cl) : \nu(O) = 0.94 : 0.94 : 2.85$$

Разделив правую часть на меньшее число (0.94) получим:

$$\nu(Na) : \nu(Cl) : \nu(O) = 1 : 1 : 3$$

Следовательно, простейшая формула соединения $\underline{NaClO_3}$.

5. При сгорании 1.5 г органического вещества образовалось 2.2 г оксида углерода(IV) и 0.9 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду равна 45. Определите молекулярную формулу этого вещества.

Решение (1-й способ). Образование оксида углерода при сгорании вещества указывает на наличие в нем атомов углерода. Определим массу и количество вещества углерода, содержащегося в 1.5 г вещества:

$$\nu(CO_2) = m(CO_2) / M(CO_2) = 2.2 : 44 = 0.05 \text{ моль},\ \nu(C) = \nu(CO_2)$$

Следовательно, $m(C) = \nu(C) \cdot M(C) = 0{,}05 \cdot 12 = 0.6$ г.

Аналогично определим массу и количество вещества водорода, содержащегося в 1.5 г вещества:

$$\nu(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 0.9 : 18 = 0.05 \text{ моль}$$
$$\nu(H) = 2\,\nu(H_2O) = 0.1 \text{ моль}$$

Следовательно: $m(H) = \nu(H) \cdot M(H) = 0.1 \cdot 1 = 0.1$ г.

Определим, входит ли в состав вещества кислород:

$$m(O) = m(\text{вещества}) - [m(C) + m(H)] = 1.5 - (0.6 + 0.1) = 0.8 \text{ г}$$
$$\nu(O) = 0.8 : 16 = 0.05 \text{ моль}$$

Находим отношение количеств вещества элементов:

$$\nu(C) : \nu(H) : \nu(O) = 0.05 : 0.1 : 0.05$$

Разделив правую часть на меньшее число, получим:

$$\nu(C) : \nu(H) : \nu(O) = 1 : 2 : 1$$

Следовательно, простейшая формула соединения CH_2O.

Находим молярные массы простейшей формулы и искомого вещества [последнюю находим из плотности по водороду на основании формулы **(5)**] и сопоставляем их:

$$M(CH_2O) = 30 \text{ г/моль}; \; M(\text{вещества}) = 2D(H_2) = 2 \cdot 45 = 90 \text{ г/моль}$$
$$M(\text{вещества}) / M(CH_2O) = 3$$

Следовательно, число атомов каждого элемента нужно увеличить в 3 раза, а истинная формула вещества - $3(CH_2O) = \underline{C_3H_6O_3}$.

2-й способ. Образование продуктов сжигания указывает на наличие в газе элементов углерода и водорода. Нельзя исключить и наличие кислорода.

Находим молярную массу искомого вещества и количество молей вещества и продуктов, используя данные задачи:

$$M(\text{вещества}) = 2D(H_2) = 2 \cdot 45 = 90 \text{ г/моль};$$
$$\nu(\text{вещества}) = m(\text{вещества}) / M(\text{вещества}) = 1.5 : 90 = 0.0167 \text{ моль}$$
$$\nu(CO_2) = m(CO_2) / M(CO_2) = 2.2 : 44 = 0.05 \text{ моль};$$
$$\nu(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 0.9 : 18 = 0.05 \text{ моль}.$$

Таким образом, в условиях эксперимента:

$$\nu(\text{вещества}) : \nu(CO_2) : \nu(H_2O) = 0.0167 : 0.05 : 0.05$$

Разделив правую часть на 0.0167, получаем количество молей CO_2 и H_2O, образующихся при сжигании 1 моля искомого вещества:

$$\nu(\text{вещества}) : \nu(CO_2) : \nu(H_2O) = 1 : 3 : 3$$

На основании этих данных можно составить схему реакции:

$$C_xH_yO_z \xrightarrow{O_2} xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O \quad \text{или} \quad 1C_xH_yO_z \xrightarrow{O_2} 3CO_2 + 3H_2O$$

Отсюда следует, что x=3, y=6, то есть в состав вещества входят 3 атома углерода (C_3) и 6 атомов водорода (H_6), так как $\nu(H) = 2\,\nu(H_2O)$.

Для того, чтобы ответить на вопрос, входит ли в состав неизвестного вещества кислород, найдем молярную массу фрагмента C_3H_6 и сравним ее с молярной массой вещества:

$M(C_3H_6) = 42$ г/моль, $M(O_z) = M(\text{вещества}) - M(C_3H_6) = 90 - 42 = 48$ г/моль.

Вычислим количество атомов кислорода в молекуле вещества:

$$z = M(O_z) / M(O) = 48 : 16 = 3$$

Следовательно, искомая формула вещества - $\underline{C_3H_6O_3}$.

Законы идеальных газов

6. Какую массу будет иметь сероводород объемом 44.8 л при нормальных условиях (н.у.)?

Решение. Молярный объем газа при н.у. (V_M) равен 22.4 л/моль. По формуле **(2)** рассчитаем количество вещества сероводорода:

$$\nu(H_2S) = V(H_2S) / V_M = 44.8 : 22.4 = 2 \text{ моль}$$

Определим массу сероводорода:

$$m(H_2S) = \nu(H_2S) \cdot M(H_2S) = 2 \cdot 34 = \underline{68 \text{ г}}$$

7. Какой объем займет при нормальных условиях метан массой 4 г?

Решение. Определим количество вещества метана:

$$\nu(CH_4) = m(CH_4) / M(CH_4) = 4 : 16 = 0.25 \text{ моль}$$

Найдем объем метана, используя формулу **(2)**:

$$V(CH_4) = \nu(CH_4) \cdot V_M = 0.25 \cdot 22.4 = \underline{5.6 \text{ л}}$$

8. Какой объем займет при температуре 20 °С и давлении 100 кПа кислород массой 64 г?

Решение. Аналогично предыдущей задаче определим объем газа при нормальных условиях:

$$\nu(O_2) = 64 : 32 = 2 \text{ моль}, \; V(O_2) = 2 \cdot 22.4 = 44.8 \text{ л}$$

По формуле **(7)** приводим объем кислорода к данным условиям:

$$V(O_2) = p_oTV_o / pT_o = (101.3 \cdot 293 \cdot 44.8) : (100 \cdot 273) = \underline{48.7 \text{ л}}$$

9. При сжигании 112 мл (н.у.) газа было получено 448 мл (н.у.) углекислого газа и 0.45 г воды. Относительная плотность газа по водороду составляет 29. Найти молекулярную формулу газа.

Решение (*один из способов*). Определим молярную массу газа:

$$M(\text{газа}) = 2D(H_2) = 2 \cdot 29 = 58 \text{ г/моль}$$

Найдем массу 112 мл (0.112 л) газа, принимая во внимание, что молярный объем газа при нормальных условиях составляет 22.4 л/моль:

$$m = V \cdot M / V_M = (0.112 \cdot 58) : (22.4) = 0.29 \text{ г}$$

Используя формулы **(1)** и **(2)**, определим количества веществ углекислого газа, воды, углерода и водорода:

$$\nu(CO_2) = V(CO_2) / V_M = 0.448 : 22.4 = 0.02 \text{ моль}$$
$$\nu(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 0.45 : 18 = 0.025 \text{ моль}$$
$$\nu(C) = \nu(CO_2) = 0.02 \text{ моль}; \nu(H) = 2\nu(H_2O) = 0.05 \text{ моль}$$
$$m(C) = \nu(C) \cdot M(C) = 0.02 \cdot 12 = 0.24 \text{ г}$$
$$m(H) = \nu(H) \cdot M(H) = 0.05 \cdot 1 = 0.05 \text{ г}$$

Определим, входит ли в состав данного газа элемент кислород:

$$m(O) = m(\text{газа}) - [m(C) + m(H)] = 0.29 - (0.24 + 0.05) = 0.00.$$

Значит, газ состоит только из углерода и водорода.
Находим отношение количеств вещества углерода и водорода:

$$\nu(C) : \nu(H) = 0.02 : 0.05$$

Разделив правую часть на меньшее число, получим:

$$\nu(C) : \nu(H) = 1 : 2.5 = 2 : 5$$

Следовательно, простейшая формула соединения C_2H_5.
Находим молярные массы простейшей формулы и искомого вещества и сопоставляем их:

$$M(C_2H_5) = 29 \text{ г/моль}; M(\text{газа}) = 58 \text{ г/моль}; M(\text{в-ва}) / M(CH_2O) = 2$$

Значит, число атомов каждого элемента в простейшей формуле нужно увеличить в 2 раза: истинная формула вещества - $\underline{C_4H_{10}}$.

10. При н.у. 16.8 л смеси N_2 и CO_2 имеют массу 29 г. Определите массу и объемную долю каждого газа в смеси.

Решение. Обозначим массу азота через *x*, а массу углекислого газа через *y*. Используя уравнения **(1)** и **(2)**, можем составить систему уравнений:

$$x + y = 29$$
$$(x \cdot 22.4) : 28 + (y \cdot 22.4) : 44 = 16.8$$

Решив эту систему, получим:

$$m(N_2) = x = 7 \text{ г}, m(CO_2) = y = 22 \text{ г}$$

Объем азота и углекислого газа равен:

$$V(N_2) = (7 \cdot 22.4) : 28 = 5.6 \text{ л}, V(CO_2) = (22 \cdot 22.4) : 44 = 11.2 \text{ л}$$

Объемная доля азота равна: (5.6 · 100) : 16.8 = 33.3 %, углекислого газа - (11.2 · 100) : 16.8 = 66.7 %.

11. Имеется 1 л (н.у.) смеси оксида углерода(II) и оксида углерода(IV) с относительной плотностью по водороду равной 16. Вычислите объем углекислого газа в смеси.

Решение. Найдем среднюю молярную массу смеси:

$$M_{смеси(ср.)} = 2D(H_2) = 2 \cdot 16 = 32 \text{ г/моль}.$$

Пусть объем CO_2 равен x литров, а объем CO равен $(1 - x)$ литров. Тогда объемные доли этих газов равны, соответственно:

$$\omega_{об.}(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V(CO_2)+V(CO)} = \frac{x}{1} = x; \quad \omega_{об.}(CO) = \frac{V(CO)}{V(CO_2)+V(CO)} = \frac{1-x}{1} = 1-x$$

Запишем выражение для средней молярной массы газовой смеси по формуле (3):

$$M_{смеси(ср.)} = \omega_{об.}(CO_2) \cdot M(CO_2) + \omega_{об.}(CO) \cdot M(CO)$$

или

$$32 = x \cdot 44 + (1 - x) \cdot 28$$

Решив это уравнение относительно x, получаем: $x = V(CO_2) = 0.25$ л.

Расчеты по химическим уравнениям

12. Рассчитайте, какую массу меди можно восстановить водородом из 8 г оксида меди(II) и какое количество вещества водорода необходимо для этого использовать.

Решение. Записываем уравнение реакции:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

I способ. Находим количество вещества оксида меди:

$$\nu(CuO) = m(CuO) / M(CuO) = 8 : 80 = 0.1 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции следует:

$$\nu(CuO) = \nu(Cu) = \nu(H_2O) = \nu(H_2) = 0.1 \text{ моль}$$

$$m(Cu) = \nu(Cu) \cdot M(Cu) = 0.1 \cdot 64 = 6.4 \text{ г}$$

II способ. Составим пропорции:

1) Из 80 г оксида меди образуется 64 г меди,
из 8 г оксида меди образуется x г меди.
x = (8 · 64) : 80 = 6.4 г (Cu)

2) С 80 г оксида меди реагирует 1 моль водорода,
с 8 г оксида меди реагирует x моль водорода.
x = (8 · 1) : 80 = 0.1 моль (H_2)

13. Определить максимальную массу и объем хлороводорода, который можно получить из 12 г хлорида натрия и раствора концентрированной серной кислоты, содержащего 9.8 г чистого вещества.

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$2NaCl_{\text{тв.}} + H_2SO_{4\ \text{конц.}} \rightarrow 2HCl + Na_2SO_4$$

Определим, какое из веществ взято в избытке. Для этого найдем по формуле (1) количество вещества хлорида натрия и серной кислоты:

$$\nu(H_2SO_4) = 9.8 : 98 = 0.1 \text{ моль}; \ \nu(NaCl) = 12 : 58.5 = 0.21 \text{ моль}$$

По уравнению реакции с серной кислотой количеством вещества 1 моль реагирует хлорид натрия количеством вещества 2 моль. Значит с 0.1 моль серной кислоты должно прореагировать 0.2 моль соли. Следовательно, хлорид натрия взят в избытке, и расчет нужно вести по серной кислоте, которая полностью вступила в реакцию. Определим количество вещества, массу и объем образующегося хлористого водорода:

$$\nu(HCl) = 2\nu(H_2SO_4); \ m(HCl) = \nu(HCl) \cdot M(HCl) = 2 \cdot 0.1 \cdot 36.5 = 7.3 \text{ г}$$
$$V(HCl) = \nu(HCl) \cdot V_M = 0.2 \cdot 22.4 = \underline{4.48 \text{ л}}$$

14. При полном сгорании 13 г ацетилена выделяется 652.5 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект реакции (Q).

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O + Q$$

Из уравнения следует, что:

при сгорании 13 г ацетилена выделяется 652.5 кДж,
а при сгорании 52 г (2 моль) выделяется x кДж.

Решая пропорцию, получим: $x = Q = (52 \cdot 652.5) : 13 = \underline{2610 \text{ кДж}}$.
Следовательно, термохимическое уравнение данной реакции:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O + \underline{2610 \text{ кДж}}$$

15. При окислении 38.4 г оксида серы(IV) кислородом воздуха с использованием соответствующих катализаторов получили 46 г оксида серы(VI). Вычислить массовую долю выхода (%) продукта реакции по отношению к теоретическому.

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

Определим теоретический выход оксида серы(VI):

$$\nu(SO_3) = \nu(SO_2) = 38.4 : 64 = 0.6 \text{ моль}, \ m(SO_3) = 0.6 \cdot 80 = 48 \text{ г}$$

Определим массовую долю выхода оксида серы(VI):

$$\omega\,\% = m_{\text{практ. вещества}} \cdot 100\,\% / m_{\text{теорет. вещества}} = (46 \cdot 100) : 48 = \underline{95.8\,\%}$$

16. Вычислить, какой объем оксида углерода(IV) (н.у.) выделится при обработке азотной кислотой известняка массой 400 г, содержащего 25 % примесей.

Решение. Основная часть известняка - карбонат кальция. Определим массовую долю (ω), массу (m) и количество вещества (ν) карбоната кальция в известняке массой 400 г :

$$\omega(CaCO_3) = 100\,\% - \omega\,\%\ (\text{примесей}) = 100 - 25 = 75\,\%\ (0.75)$$
$$m(CaCO_3) = \omega(CaCO_3) \cdot m(\text{известняка}) = 0.75 \cdot 400 = 300\ \text{г}$$
$$\nu(CaCO_3) = m(CaCO_3) / M(CaCO_3) = 300 : 100 = 3\ \text{моль}$$

Запишем уравнение реакции и рассчитаем объем выделившегося газа:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$\nu(CO_2) = \nu(CaCO_3) = 3\ \text{моль}\ ;\ V(CO_2) = \nu(CO_2) \cdot V_M = 3 \cdot 22.4 = \underline{67.2\ \text{л}}$$

17. Определить массовую долю железа в смеси железа и магния, если известно, что 4 г смеси при обработке соляной кислотой выделяют 0.2 г водорода.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия металлов с соляной кислотой:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$

Обозначим массу железа в смеси через x. Тогда масса магния в смеси равна $(4 - x)$.

Массу водорода, выделившегося в реакции с железом, обозначим через y. Тогда масса водорода, выделившегося в реакции с магнием будет равна $(0.2 - y)$.

Из первого уравнения реакции следует:

56 г Fe (1 моль) выделяют 2 г H_2
x г Fe выделяют y г H_2.
$$x = 56y : 2 = 28y$$

Из второго уравнения реакции следует:

24 г Mg (1 моль) выделяют 2 г H_2
$(4 - x)$ г Mg выделяют $(0.2 - y)$ г H_2
$$(4 - x) \cdot 2 = (0.2 - y) \cdot 24$$

Подставив x из первого уравнения во второе и решив его, получим:

$$m(Fe) = x = 2.8\ \text{г},\ m(Mg) = 4 - x = 1.2\ \text{г}$$

Массовая доля железа в смеси будет составлять:

$$\omega(Fe) = m(Fe) \cdot 100\% / m(\text{смеси}) = (2.8 \cdot 100) : 4 = \underline{70\ \%}$$

18. Железная пластинка массой 10 г была опущена в раствор сульфата меди. Когда реакция закончилась, ее масса составила 10.4 г. Сколько граммов меди осадилось на пластинке?

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow Cu + FeSO_4$$

Как видно из уравнения, при переходе в раствор 1 моля железа (M = 56 г/моль) на пластинке осаждается 1 моль меди (M = 64 г/моль). Следовательно, при осаждении на пластинке 1 моля меди масса пластинки должна увеличиться на 8 г (64 - 56). Поэтому в данном случае на пластинке осадилось 0.05 моль меди, т.к. ее масса изменилась на 0.4 г (10.4 - 10). Тогда масса меди, которая осадилась на пластинке, равна:

$$m(Cu) = \nu \cdot M = 0.05 \cdot 64 = \underline{3.2\ г}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Примечание. Для написания уравнений, необходимых при решении задач данного раздела, рекомендуется обращаться к соответствующим главам пособия.

1. Какие из перечисленных веществ относятся к простым: H_2, H_2O, O_2, O_3, P_4, C, Cl_2, HCl ?

2. Какие из перечисленных пар химических веществ являются аллотропными: а) кислород и озон; б) вода и водяной пар; в) белый и красный фосфор; г) водород и дейтерий?

3. Какое из перечисленных соединений является аллотропной модификацией углерода: а) корунд; б) карбин; в) угарный газ?

4. Рассчитайте процентное содержание изотопов ^{79}Br и ^{81}Br, если известно, что атомная масса брома составляет 79.916.

5. Определите количество вещества кислорода, содержащегося в молекулярном кислороде массой 128 г.

6. Вычислите массу хлорида натрия количеством вещества 1.5 моль.

7. Определите массу атома водорода, углерода, молекулы воды.

8. Найдите массовую долю железа в Fe_2O_3.

9. Дано 12.6 г азотной кислоты. Определите массу угольной кислоты в граммах, в которой содержится такое же количество молекул.

10. В состав человеческого тела входит в среднем (по массе) 65 % кислорода, 18 % углерода, 10 % водорода, 0.15 % натрия, 0.15 % хлора. Каких атомов больше в человеческом теле?

11. Какой объем при нормальных условиях занимают: а) 2.5 моль азота; б) 0.6 моль углекислого газа; в) смесь 1.4 моль H_2 и 1.6 моль Cl_2; г) 4.4 г пропана; д) 6 г гелия; е) $3 \cdot 10^{22}$ молекул аммиака.

12. При разложении одного образца оксида ртути из 2.160 г его получили 2.000 г ртути, а из 2.630 г другого образца - 2.435 г ртути. Соответствует ли это закону постоянства состава?

13. 1.375 г газа занимают объем 700 мл (н.у.). Определите молярную массу этого газа.

14. Рассчитайте массовую долю хлора в исследуемом веществе, если 5 г этого вещества при соответствующих реакциях дают 9.62 г хлорида серебра?

15. Определите массовую долю кристаллизационной воды в медном купоросе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

16. Оксид элемента имеет состав $ЭO_3$. Массовая доля кислорода в этом оксиде составляет 60 %. Какой элемент образует оксид?

17. Элемент массой 16 г, взаимодействуя с молекулярным кислородом массой 6.4 г, образует оксид состава ЭО. Определите, что это за элемент.

18. Вывести молекулярную формулу газа, если массовая доля углерода в нем составляет 92.3 %, водорода - 7.7 %, а масса 1 л газа при нормальных условиях равна 1.16 г.

19. Установите простейшую формулу вещества, состоящего из азота и кислорода, при условии, что в его молекуле на 7 г азота приходится 4 г кислорода.

20. Найти молекулярную формулу органической кислоты, содержащей 54.5 % углерода, 36.4 % кислорода и 9.1 % водорода. Плотность паров кислоты по водороду равна 44.

21. Определите простейшую формулу соединения алюминия с углеродом, если известно, что массовая доля алюминия в нем составляет 75 %.

22. Молярная масса соединения азота с водородом равна 32 г/моль. Установите формулу этого соединения, если массовая доля азота в нем составляет 87.5 %.

23. Какой объем при 25 °С и давлении 150 кПа займет сероводород массой 68 г?

24. Определите массу оксида углерода(IV), если при температуре 15 °С и давлении 300 кПа он занимает объем 55 л.

25. Вычислите плотности хлороводорода по водороду и по воздуху.

26. Рассчитайте плотность по водороду при н.у. газовой смеси, состоящей из аргона объемом 56 л и азота объемом 28 л.

27. Определите объемные доли газов в смеси, если массовые доли равны: водорода - 20, азота - 80.

28. Найти молекулярную формулу вещества, если при полном сгорании 5 г его образовалось 9.9 г углекислого газа и 4.5 г воды. Плотность паров данного вещества по водороду равна 64.

√ **29**. При полном сгорании 3.1 г органического вещества образовалось 8.8 г углекислого газа, 2.1 г воды и выделилось 0.47 г азота. Найти молекулярную формулу газа, если масса 1 л паров этого вещества, приведенного к нормальным условиям, составляет 4.15 г.

30. При сгорании 30 л газа расходуется 45 л кислорода и образуется 30 л сернистого газа и 30 л водяных паров. Найти формулу газа.

√**31**. При полном окислении 34 г неизвестного вещества образовалось 22.4 л (н.у.) азота и 54 мл воды. Плотность неизвестного газа по воздуху равна 0.586. Определить истинную формулу газа.

32. При сжигании 0.7 г вещества образуется 0.05 моля CO_2 и 0.05 моля воды. Пары этого вещества массой 0.1 г занимают объем 32 мл (н.у.). Вывести молекулярную формулу этого вещества.

33. К раствору 1.6 г сульфата меди прилили раствор, содержащий 0.05 моля гидроксида бария. Найдите массу полученного осадка.

34. При обработке соляной кислотой 4 г смеси магния и оксида магния выделяется 2.8 л (н.у.) газа. Вычислите массовую долю оксида магния в смеси.

35. Найдите массовую долю магния в смеси цинка и магния, если известно, что 10 г смеси при обработке соляной кислотой выделяют 5.6 л водорода.

36. 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?

37. Через раствор, содержащий 3.7 г гидроксида кальция пропущено 2.64 г оксида углерода(IV). Сколько граммов осадка образуется при этом?

38. При сжигании 6.5 г цинка выделилось 34.4 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

39. Термохимическое уравнение реакции горения этилена:

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 1380 \text{ кДж}$$

Какое количество теплоты выделится, если в реакцию вступило:

а) 2 моль этилена, б) 16 г кислорода?

40. Газовая смесь содержит равные массы кислорода и азота. Чему равно объемное соотношение между газами в этой смеси?

41. Газовая смесь объемом 12 л (н.у.), состоящая из аммиака и углекислого газа, весит 18 г. Сколько литров каждого из этих газов содержится в смеси?

42. Пары пентано-гексановой смеси имеют плотность по водороду 36.8. Определите процентный состав (по объему) смеси газов.

43. Сколько литров (н.у.) кислорода необходимо для полного сгорания 1 л (н.у.) смеси метана и этана, плотность которой по воздуху равняется 0.6?

44. Азот, оксид углерода(IV) и оксид серы(IV) образуют смесь объемом 8.96 л (н.у.) и плотностью по водороду 25. При пропускании ее через раствор гидроксида калия объем газовой смеси уменьшился на 6.72 л (н.у.). Найти объемы газов в смеси.

45. При сжигании водорода в избытке кислорода объем газовой смеси после охлаждения до 0 ^{0}C сократился на 27 мл. Каков был объем водорода при нормальных условиях?

46. После взрыва 40 мл смеси водорода с хлором и приведения смеси к исходным условиям осталось 4 мл водорода. Найти объемную долю водорода в исходной смеси.

Ответы:

1. H_2, O_2, O_3, P_4, C, Cl_2. **2.** а, в. **3.** б. **4.** 54.2 % ^{79}Br, 45.8% ^{81}Br. **5.** 4 моль. **6.** 87.75 г. **7.** а) $1.66 \cdot 10^{-24}$ г, б) $1.99 \cdot 10^{-23}$ г, в) $2.99 \cdot 10^{-23}$ г. **8.** 0.70. **9.** 12.4 г. **10.** Атомов водорода. **11.** а) 56 л, б) 13.44 л, в) 67.2 л, г) 2.24 л, д) 33.6 л, е) 1.12 л. **12.** Да. **13.** 44 г/моль. **14.** 0.48. **15.** 0.36. **16.** Сера. **17.** Кальций. **18.** C_2H_2. **19.** N_2O. **20.** C_3H_7COOH. **21.** Al_4C_3. **22.** N_2H_4. **23.** 33 л. **24.** 303 г. **25.** 18.25, 1.26. **26.** 18. **27.** 0.78, 0.22. **28.** C_9H_{20}. **29.** C_6H_7N. **30.** H_2S. **31.** NH_3. **32.** C_5H_{10}. **33.** 3.31 г. **34.** 0.25. **35.** 0.37. **36.** 21 г. **37.** 4 г $CaCO_3$. **39.** а) 2760 кДж, б) 230 кДж. **40.** 0.875 : 1. **41.** 4.62 л NH_3, 7.38 л CO_2. **42.** 60 % C_5H_{12}, 40 % C_6H_{14} (по объему). **43.** 6.45 л. **44.** 2.24 л CO_2, 2.24 л N_2, 4.48 л SO_2. **45.** 18 мл. **46.** 0.55.

ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом - реальная, устойчивая, электронейтральная частица размером порядка 10^{-8} см. Это самая малая частица, сохраняющая свойства элемента. Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена его основная масса, и движущихся вокруг ядра электронов (относительный заряд каждого равен –1, а масса пренебрежимо мала). Ядро образовано нуклонами: нейтронами (не имеют заряда) и протонами (относительный заряд равен +1), его заряд ядра равен числу протонов. Общее количество нейтронов и протонов в ядре атома называют массовым числом атома (ядра), которое примерно выражает его массу, т.к. массы нейтрона и протона примерно равны и составляют 1 а.е.м. Число протонов в ядре равно числу электронов в атоме (число нейтронов в ядре можно рассчитать как разность между атомной массой и зарядом ядра атома). Заряд ядра (вместе со структурой электронной оболочки) определяет природу химического элемента.

Разное количество нейтронов в ядре при одинаковом количестве протонов приводит к существованию разновидностей атомов одного и того же элемента, отличающихся по массе и называемых *изотопами*.

Электрон, как микрочастица, обладает одновременно свойствами частицы и волны (корпускулярно-волновой дуализм), а его движение описывается волновыми законами. Вследствие этого утрачивают смысл понятия "траектория движения" и "точное положение" электрона в атомном пространстве. Можно говорить лишь о "вероятности нахождения" электрона в пределах определенной области пространства. Область с максимальной вероятностью нахождения электрона (более 90 %) называют *атомной орбиталью*. Энергии атомных орбиталей строго определены и могут принимать только конкретные значения.

Движение электрона относительно ядра в трехмерном пространстве однозначно описывается набором *квантовых чисел*.

Главное квантовое число, ***n***, характеризует размер атомной орбитали или энергию электрона в зависимости от расстояния от ядра и может принимать положительные целочисленные значения от 1 до ∞. С увеличением значения *n* энергия электрона возрастает. Состояние электрона, отвечающее определенному значению ***n***, называют *энергетическим уровнем* или *квантовым слоем*.

Орбитальное (побочное) квантовое число, ***l***, определяет форму атомной орбитали. Электроны одного уровня в зависимости от нее несколько отличаются по энергии. Электроны с одинаковой формой орбитали образуют *подуровень*. Следовательно, число *l* характеризует энергию подуровня. При данном *n* число *l* может принимать целочисленные значения от 0 до (n–1). Таким образом, общее число подуровней в квантовом слое равно значению его *n*. Соответствующие значения *l* обозначают строчными буквами латинского алфавита: s (l = 0), p (l = 1), d (l = 2), f (l = 3). Чем выше значение *l*, тем выше энергия подуровня. Согласно квантовомеханическим расчетам, s-орбиталь имеет форму шара (сферы), p-орбиталь - гантели, d- и f-орбитали - более сложные формы.

Магнитное квантовое число, ***m_l***, определяет возможные ориентации орбиталей в пространстве (или общее количество орбиталей одного вида в квантовом слое). При данном *l* квантовое число m_l принимает целочисленные значения от –*l* до +*l*, включая 0. Так, для *l* = 0 (s) m_l имеет только одно значение, 0, т.е. s-орбиталь ориентирована в пространстве относительно ядра единственным способом. Для *l* = 1 (p) m_l принимает три значения (–1, 0, +1), что указывает на три различные ориентации p-орбитали (p_x, p_y, p_z - вдоль каждой из осей декартовой системы координат). Количество орбиталей данной формы можно определить по формуле 2*l*+1. Следовательно, s-орбиталь на конкретном уровне может быть только одна, p-орбиталей - три, d-орбиталей - пять, f-орбиталей - семь.

Для согласования квантовомеханических расчетов с теорией относительности требовалось введение еще одной переменной, характеризующей электрон. Так было введено четвертое квантовое число - *спиновое квантовое число* (спин, m_s или s), которое может иметь только два значения: +1/2 и −1/2. Иногда эти значения спина приписывают двум возможным направлениям вращения электрона вокруг своей оси, хотя, учитывая двойственную природу электрона, очевидно, что в трехмерном пространстве спин не может иметь никакого наглядного образа.

Характеристики электронов, входящих в состав одного атома, соответствуют *принципу Паули* - **в атоме не может быть двух одинаковых электронов** (имеющих одинаковый набор четырех квантовых чисел).

С учетом принципа Паули, два электрона, находящиеся на одной орбитали ($l_1 = l_2$) одного уровня ($n_1 = n_2$), однозначно ориентированной в пространстве ($m_{l1} = m_{l2}$), обязаны отличаться своими спинами (максимальное число электронов в квантовом слое определяется формулой $2n^2$).

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням многоэлектронной атомной системы происходит в соответствии с *принципом минимума энергии:* **наиболее устойчиво то состояние системы, в котором она обладает минимальной энергией.**

Таким образом, создавая электронную структуру атома элемента, необходимо иметь в виду несколько основных правил.

1. Сначала заполняется электронами 1-й квантовый слой, затем 2-й и т.д. В пределах одного квантового слоя сначала заполняется s-орбиталь, затем p-орбитали и т.д.

2. С увеличением номера квантового слоя "энергетический зазор" между соседними слоями сужается, тогда как "энергетическая зона" каждого слоя за счет увеличения числа подуровней, наоборот, расширяется. В результате "энергетические зоны" соседних слоев, начиная с 3-его уровня, частично перекрывают друг друга: высшие подуровни (d, f) предшествующего слоя оказываются выше по энергии, чем низшие подуровни (s) предыдущего.

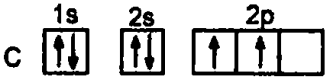
Для предсказания последовательности заполнения орбиталей удобно пользоваться *правилами Клечковского*:

1) орбитали заполняются в последовательности увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$);

2) в случае равных сумм сначала заполняются орбитали с меньшим значением n.

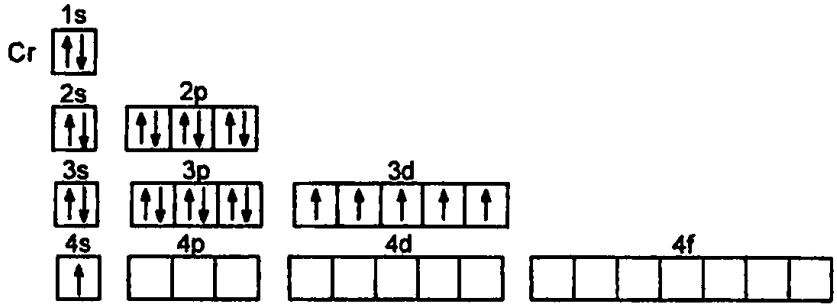
3. Энергетически выгодно состояние системы с неспаренными электронами в пределах одного подуровня: *в пределах подуровня электроны стремятся занять максимальное число орбиталей, т.е.* **суммарный спин электронов в атоме, находящемся в основном состоянии, должен быть максимален** (*правило Хунда*).

Например, распределению электронов атома углерода (электронная формула $1s^2 2s^2 2p^2$) отвечает электронно-графическая схема:



Кроме того, **наиболее выгодны такие состояния системы, когда все орбитали одного подуровня вакантны, наполовину заполнены (все орбитали заняты неспаренными электронами), либо полностью заполнены (на каждой орбитали - электронная пара)** (*второе правило Хунда*).

Последнее особенно важно в случае атомов, имеющих d-подуровни, для которых устойчивыми являются конфигурации d^0, d^5 и d^{10}, что может вызывать так называемый "проскок электрона". Например, электронную конфигурацию атома Cr (заряд ядра +24) отражает следующая схема:



отвечающая формуле ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) $3d^5 4s^1$, а не (...) $3d^4 4s^2$.

Электронная конфигурация атома меди Cu (заряд ядра +29) - ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) $3d^{10} 4s^1$, а не (...) $3d^9 4s^2$.

При составлении электронных конфигураций заряженных систем (ионов) следует отнять (катион) или добавить (анион) к атому соответствующее количество электронов с соблюдением принципа минимума энергии. При этом следует иметь в виду, что, согласно расчетам, в отличие от нейтральной системы в катионе энергия d-орбиталей предшествующего уровня ниже энергии s-подуровней последующего: при составлении электронной конфигурации катиона в первую очередь надо освобождать от электронов s-орбиталь внешнего квантового слоя.

2.2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов (современная формулировка *периодического закона* Д.И. Менделеева, открытого в 1869 году).

Повторяемость свойств элементов (и их соединений) обусловлена периодической повторяемостью электронной конфигурации внешнего квантового слоя атомов элементов, ибо именно эти электроны, обладающие максимальной энергией, в первую очередь определяют свойства элемента и принимают участие в образовании химической связи, а значит, и определяют свойства соединений.

В соответствии с этим законом химические элементы организованы и приведены в систему - *периодическую систему элементов*, наглядным изображением которой является *периодическая таблица*. (Следует иметь в виду, что на основе одного закона можно создать лишь одну систему, тогда как наглядных изображений последней может быть множество).

Элементы в периодической системе имеют *порядковый номер* (по заряду ядра атома) и разбиты по *периодам* и *группам*. Элементы одного периода имеют одинаковое количество квантовых слоев в электронной оболочке атомов: с ростом заряда их ядер закономерно меняется конфигурация внешнего квантового слоя. Это определяет закономерное изменение и разнотипность свойств элементов в пределах одного периода.

Элементы одной группы (подгруппы) сохраняют подобие конфигурации внешнего квантового слоя атомов, что должно определять однотипность их свойств. С ростом заряда ядра атома здесь увеличивается число квантовых слоев: влияние ядра на электроны внешнего квантового слоя "экранируется" различным количеством внутренних слоев. Это должно вызывать закономерное усиление или ослабление однотипных свойств элементов в пределах одной группы.

Напомним, что свойства элементов передаются понятиями: металл, неметалл, благородный (инертный) газ. Благородные газы характеризуются химической инертностью, металлы - способностью (только) отдавать электроны, неметаллы - (прежде всего) принимать электроны. Различают s-, p-, d- и f-элементы в зависимости от типа подуровня, который в их атомах заполняется электронами последним.

Номер каждого периода (всего их в данный момент 7) указывает на количество квантовых слоев в электронной оболочке атома элемента и соответствует номеру внешнего квантового слоя. Периоды с первого по третий называют *малыми*, остальные - *большими*.

В пределах периода увеличение количества внешних электронов и увеличение силы их притяжения к ядру, наблюдающиеся с ростом заряда ядра, обуславливают ослабление металлических и возрастание неметаллических свойств. Так, каждый период (кроме 1-го и незаконченного 7-го) начинается очень активным (щелочным) металлом, затем у элементов металлические свойства ослабевают, а неметаллические постепенно усиливаются, достигая максимальной активности у галогена. Завершается период благородным газом. При этом свойства оксидов (и гидроксидов) элементов также меняются закономерно - от ярко выраженных основных

через основные, амфотерные к постепенно нарастающим кислотным свойствам.

В больших периодах изменение свойств элементов от активного металла к активному неметаллу происходит не так плавно. Это связано с появлением в них d(f)-элементов, в которых идет последовательное заполнение d(f)-орбиталей предшествующих квантовых слоев при сохранении, за небольшими исключениями, постоянного числа электронов на внешнем s-подуровне, что определяет, во-первых, металлические, а во-вторых, близкие свойства всех d(f)-элементов.

Группы периодической системы (всего 8) состоят из двух подгрупп: *главной* и *побочной*. Главные подгруппы образованы s- или p-элементами, побочные - d-элементами (f-элементы вынесены за рамки табличной сетки). Номер каждой группы численно равен количеству электронов на внешнем квантовом слое атомов элементов главных подгрупп. Так как электроны внешнего квантового слоя отвечают за образование химической связи, номер группы указывает, как правило, на высшую валентную возможность элемента (см. главу 4).

Подобие внешних электронных конфигураций атомов элементов определяет, таким образом, и подобие форм их соединений (например, SiO_2 и CO_2), меняющихся для элементов одного периода (например, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7), а также однотипность свойств элементов в пределах одной группы.

По группе (подгруппе) рост атомного радиуса, наблюдающийся с увеличением заряда ядра, доминирует над увеличением силы притяжения внешних слоев к ядру, что обуславливает усиление металлических (и ослабление неметаллических) свойств элементов. Усиление металлических свойств с ростом заряда ядра атома является общей тенденцией для элементов главных подгрупп периодической системы, которая может приводить и к изменению типа свойств - с неметаллических на металлические в пределах группы. При этом сохраняется тенденция изменения свойств их соединений: кислотные → амфотерные → основные.

В заключение перечислим основные периодические свойства атомов.

Радиус атома (r, нм). Атом не имеет строгих границ вследствие волновой природы электронов. За радиус свободного атома (орбитальный радиус) принимают теоретически рассчитанное расстояние от центра ядра до максимума электронной плотности внешнего квантового слоя.

При экспериментальном изучении строения молекул получают информацию, на основании которой определяют радиус связанного атома (ковалентный радиус).

С ростом заряда ядра радиусы атомов в периоде слева направо в общем уменьшаются (из-за возрастающей силы притяжения внешних электронов к ядру), в группе (подгруппе) сверху вниз возрастают (из-за увеличения количества электронных слоев).

Энергия ионизации (ΔH_i, кДж/моль) - энергия, необходимая для отрыва электрона от свободного атома. Изменяется обратно пропорционально радиусу: по периоду имеет тенденцию увеличиваться слева направо, по группе сверху вниз - уменьшается.

Сродство к электрону (энергия сродства к электрону, $\pm \Delta H_{ea}$, кДж/моль) - энергия, которая выделяется (отрицательное значение величины) или поглощается (положительное значение) при присоединении электрона к свободному атому.

Эта величина имеет тенденцию увеличиваться слева направо по периоду и снизу вверх по группе.

Электроотрицательность (ЭО, кДж/моль) - мера способности атома элемента в соединении удерживать электронную пару, за счет которой образуется связь.

Электроотрицательность по периоду увеличивается слева направо, по группе сверху вниз уменьшается. Металлы менее электроотрицательны по сравнению с неметаллами.

Электроотрицательность элемента может быть определена различными способами, однако, наиболее распространен метод Л. Полинга, которым было введено понятие *относительной электроотрицательности (ОЭО)*.

За единицу электроотрицательности принята ЭО лития, по сравнению с которой определяют электроотрицательность остальных элементов (см. нижеприведенную таблицу).

Относительная электроотрицательность используется для характеристики полярности связи, смещения электронной плотности и определения типа химической связи (см. главу 3).

Таблица относительной электроотрицательности элементов I - IV периодов (по Полингу)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	H 2.1										He -
II	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.0				Ne -
III	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0				Ar -
IV	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.4	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	
	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8				Kr -

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Составить электронную конфигурацию атома Na (заряд ядра +11).

Решение. Находящиеся в атоме 11 электронов должны распределиться следующим образом: сначала завершается 1-й квантовый слой (одна s-орбиталь, 2 электрона); затем заполняется s-орбиталь 2-го квантового слоя (2 электрона); далее три p-орбитали 2-го слоя (6 электронов). Тем самым завершается 2-й слой, и последний электрон находится на s-орбитали 3-го слоя.

Электронная формула атома Na имеет вид: $\underline{1s^22s^22p^63s^1(3p^03d^0)}$.

2. Сформировать электронную конфигурацию атома K (заряд +19).

Решение. Атом калия имеет на 8 электронов больше, чем атом Na, и дополнительный, 4-й, квантовый слой в электронной оболочке. Выдерживая аналогию с рассуждениями, приведенными в задаче 1, получаем: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^1(4s^04p^04d^04f^0)$. Однако электронная конфигурация атома калия другая: $\underline{1s^22s^22p^63s^23p^64s^1(3d^04p^04d^04f^0)}$, так как 4s-орбиталь энергетически выгоднее 3d-орбитали (см. первое правило Клечковского), и новый, 4-й слой, начинает заполняться электронами при незавершенном предыдущем слое.

3. Составить электронную конфигурацию катиона Fe^{2+} (заряд +26).

Решение. Конфигурация незавершенных квантовых слоев атома Fe такова: $3s^23p^63d^64s^2$. Какие 2 электрона следует "снять" при переходе от атома к иону: 3d или 4s? Поскольку нас интересует энергетически выгодное состояние иона, необходимо убрать 4s-электроны - $\underline{3s^23p^63d^6(4s^0)}$.

4. Составить конфигурацию валентного слоя иона Br^-.

Решение. Начинаем с электронной конфигурации нейтральной системы. Бром - элемент 4 периода (т.е. валентный слой - 4-й) и главной подгруппы VII группы (т.е. p^5-элемент). Следовательно, конфигурации валентного слоя атома брома отвечает электронная формула $4s^24p^5(4d^0)$. В анионе Br^- на 1 электрон больше, чем в атоме брома. Соблюдая принцип минимума энергии, помещаем дополнительный электрон на 4p-орбиталь - $\underline{...4s^24p^6(4d^0)}$.

5. Какому элементу отвечает электронная конфигурация $...3s^23p^63d^74s^2$?

Решение. Внешний квантовый слой - 4-й, значит, элемент находится в 4-м периоде. Это 3d-элемент, т.к. идет заполнение 3d-подуровня, к тому же d^7-элемент. Находим элемент, пользуясь таблицей: <u>кобальт</u>.

6. Элементом какого периода и какой группы является элемент, атом которого имеет следующую электронную конфигурацию: ... $2s^22p^3$?

Решение. Элемент находится во 2 периоде, т.к. внешний квантовый слой - 2-й. Это p-элемент, значит, должен находиться в главной подгруппе, к тому же p^3-элемент, следовательно, V группа. Иначе, это

пятый (5 внешних электронов) по порядку элемент 2-го периода. Ответ - азот.

7. К какому семейству элементов (s-, p-, d- или f-) относится элемент, имеющий в периодической системе порядковый номер 20 ?

Решение. В атоме 20 электронов. Расселяем их по слоям и подуровням в соответствии с принципом минимума энергии. 1-й период завершается конфигурацией $1s^2$(2 электрона), 2-й - $...2s^22p^6$(еще 2+6 = 8 электронов). Конфигурация 3-его периода - $...3s^23p^6$ (еще 2+6 = 8). Остается 2 электрона, которыми нужно начать заполнение 4 квантового слоя: $4s^2$. Ответ - s-элемент.

8. Какой элемент является более активным металлом: Na, K или Ca ?

Решение. Находим эти элементы в периодической системе (период - группа). Na - 3-й период, I группа (главная подгруппа); K - 4-й период, I группа (главная подгруппа); Ca - 4-й период, II группа (главная подгруппа). При наличии двух переменных (период, группа), характеризующих элемент, следует сравнивать элементы, для которых одна из переменных закреплена. Закрепляем номер периода, 4: сравниваем свойства K (I группа) и Ca (II группа). В пределах одного периода с увеличением заряда ядра атома (увеличением номера группы) металлические свойства ослабляются: следовательно, K должен быть более активным металлом, чем Ca. Теперь закрепляем номер группы, I: сравниваем Na (3 период) и K (4 период). В пределах одной группы (главной подгруппы) с увеличением заряда ядра атома металлические свойства усиливаются. Следовательно, K должен быть более активным металлом, чем Na. Итак, наиболее активен - K

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Составьте полные электронные формулы, а также электронно-графические схемы внешних квантовых слоев атомов элементов V, As и Ba.

2. Составьте конфигурации ионов Ni^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-}, Cl^-.

3. Какой элемент наиболее активен как неметалл: C, P или N ?

4. Атомам каких элементов соответствуют следующие электронные формулы: $...3s^23p^63d^{10}4s^2$ и $...3s^23p^63d^04s^2$?

5. Определите порядковый номер элемента с электронной конфигурацией атома $...4s^24p^2$.

6. В каком периоде и в какой группе находится элемент, атом которого имеет 11 электрона? К какому семейству элементов (s-, p-, d- или f-) он относится ?

7. Составьте электронные конфигурации внешних квантовых слоев атомов элементов с порядковыми номерами в периодической системе 3 и 15. Сравните их свойства.

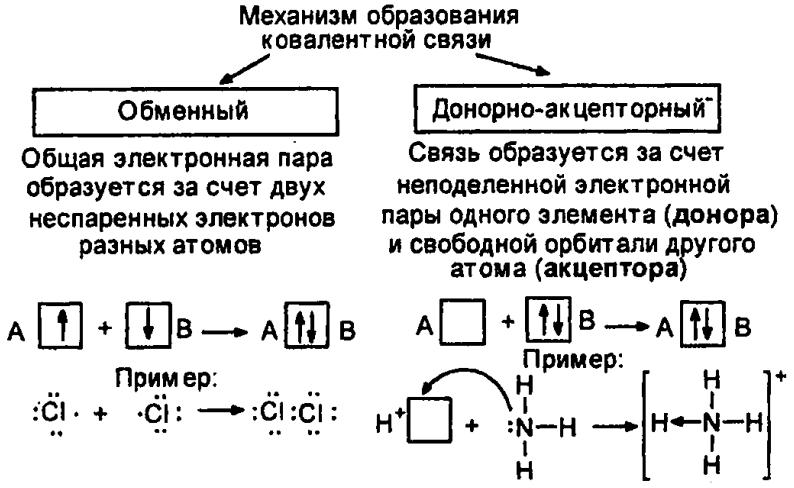
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь - связь между химическими частицами (атомами, ионами, молекулами), объединяющая их в более сложные структуры (молекулы, ионы, ассоциаты).

Ее образование всегда энергетически выгодно, т.е. сопряжено с выделением энергии. Химическая связь - взаимодействие между частицами, реализация которого связана с перераспределением, в основном, их внешних электронов. В зависимости от способа реализации различают следующие типы связи: *ковалентная, ионная, металлическая, водородная.*

3.1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь образуется в результате обобществления электронов внешнего (валентного) слоя атомов двумя ядрами. Это связь за счет общей пары электронов. Она возникает между атомами элементов с одинаковыми (близкими) свойствами (разница в ОЭО < 2.5). Например: H_2, N_2, H_2O, NH_3, HCl, CO_3^{2-}. При возникновении ковалентной связи происходит перекрывание двух атомных орбиталей каждого из участников с образованием локализованной молекулярной орбитали, принадлежащей обоим ядрам и способной удерживать два электрона с противоположными спинами. Максимум перекрывания может при этом находиться или на линии, соединяющей центры атомов (концевое перекрывание, *σ-связь*) или симметрично по обе стороны от этой линии (боковое перекрывание, *π-связь*). Образование молекулярной орбитали с электронной парой возможно по двум *механизмам.*



Ковалентная связь характеризуется *энергией, длиной, кратностью, полярностью, насыщаемостью* и *направленностью*.

Энергия связи - это та энергия, которая выделяется при образовании молекулы из одиночных атомов (кДж/моль). Энергия связи - мера ее прочности.

Длина связи - расстояние между ядрами (нм, Å).

Кратность связи определяется числом электронных пар, связывающих два атома. Она может выражаться не только целым, но и дробным числом (например, кратность связи C–C в бензоле составляет 1.5).

Полярность связи обусловливается различием в электроотрицательности атомов и смещением электронной плотности молекулярной орбитали к более электроотрицательному атому. Ковалентную связь делят на неполярную (образована атомами с одинаковой электроотрицательностью - H_2, N_2) и полярную (образована атомами с разной электроотрицательностью - H_2O, HCl). Количественной характеристикой полярности связи является величина *дипольного момента*. Векторная сумма дипольных моментов всех связей определяет полярность молекулы в целом.

Под *поляризуемостью* связи понимают способность связывающей электронной пары смещаться к одному из атомов под действием внешнего электрического поля, в частности, создаваемого приблизившейся полярной молекулой. Поляризуемость молекулы определяется векторной суммой наведенных дипольных моментов всех связей. Поляризуемость связи с атомами элементов, имеющих подобные конфигурации внешних квантовых слоев, возрастает с увеличением размера атома. Например, поляризуемость связи H–X возрастает в ряду X = Cl, Br, I.

Под *насыщаемостью* понимают способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Атомы образуют молекулу в таком стехиометрическом соотношении, что все неспаренные электроны задействованы в образовании связи. Этот принцип не выполняется для молекул NO, NO_2, O_2, содержащих неспаренные электроны. В молекуле могут быть и вакантные атомные орбитали или орбитали, заселенные неподеленными электронными парами. Такие молекулы химически ненасыщены и могут быть, соответственно, акцепторами или донорами электронных пар в дальнейших химических превращениях (см. вышеприведенный пример образования иона аммония).

К принципу насыщаемости связи примыкает понятие *валентного состояния атома*. Оно не отражает реальный метод получения молекул из атомов, однако, тем не менее, оценить, как происходит комбинация атомов с образованием молекулы. Валентным может быть как основное, так и возбужденное состояние атома, а валентной конфигурации элемента в соединении может отвечать как конфигурация нейтральной системы атомов, так и иона (подробнее о понятии *валентности* см главу 4).

Направленность связи предопределена тем, что молекулы имеют определенное пространственное строение, поскольку локализованные молекулярные орбитали должны располагаться по принципу наименьшего взаимного отталкивания.

Этот принцип реализуется в концепции *гибридизации* атомных орбиталей, под которой понимают перераспределение электронной плотности, при котором образуются новые по форме, но одинаковые для всех валентных электронов электронные орбитали. В результате атом предоставляет на образование связей гибридные орбитали, имеющие строго определенное направление в пространстве. Число образующихся гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных, а их название показывает, какие орбитали и в каком количестве подверглись гибридизации.

Для определения геометрической формы молекулы надо установить тип гибридизации центрального атома, учитывая суммарное количество валентных электронов, идущих на образование σ-связей (равно числу партнеров), а также свободных электронных пар во внешнем квантовом слое. Так, sp-гибриды дают линейные, sp^2-гибриды - плоские тригональные, sp^3-гибриды - тетраэдрические молекулы. При наличии d-орбиталей в валентном слое атома могут быть и другие типы гибридизации, в частности, dsp^2 (квадраты), d^2sp^3 (октаэдры).

Кратная связь, образованная атомами, имеющими более одного валентного электрона, наряду с σ-компонентой, образованной гибридными атомными орбиталями, содержит одну или две π-компоненты, образованные негибридизованными p- и d-орбиталями.

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Определить геометрическую форму молекулы метана CH_4.

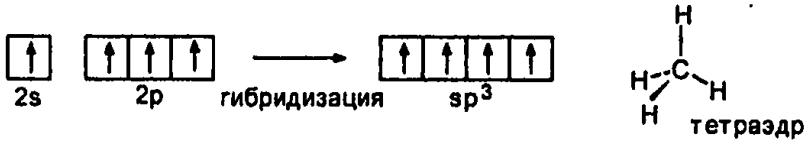
Решение. Запишем электронные конфигурации валентных слоев атомов водорода и углерода, в скобках указывая количество неспаренных электронов: H $1s^1$; C ...$2s^22p^2$ (2).

Ясно, что валентное состояние атома H - его основное состояние с валентной конфигурацией $1s^1$. Атом углерода образует 4 связи с атомами водорода. Следовательно, в валентном состоянии он должен иметь 4 неспаренных электрона. Чтобы получить требуемое количество валентных электронов, удобно представить, что в результате поглощения энергии этим атомом один из 2s-электронов переходит на вакантную 2p-орбиталь, и атом углерода переходит в так называемое возбужденное состояние, которое и будет валентным: C*...$2s^12p^3$(4).

Валентные электроны у атома углерода неэквивалентны (один s- и три p), но в целом электронное распределение в атоме C* представляет сферу. Чтобы описать 4 энергетически равноценные связи C–H в молекуле CH_4, нужно сферическую электронную плотность, полученную сложением 2s- и 2p орбиталей, на четыре равные части, направленные к вершинам

тетраэдра (при таком расположении атомы водорода, связанные с углеродом, максимально удалены друг от друга).

Каждая из этих гибридных орбиталей состоит на 1/4 из s- и на 3/4 из p-орбиталей. Такую комбинацию называют гибридными *sp^3-орбиталями* (1 часть s и 3 части p). Атом углерода называют тетрагонально гибридизованным, валентный угол между осями гибридных орбиталей - $109^0 28'$:



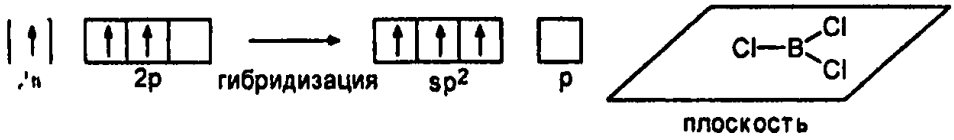
2. Определить пространственное строение молекулы BCl_3.

Решение. Запишем электронные конфигурации валентного слоя атома бора в основном и в возбужденном состояниях, указывая в скобках количество неспаренных электронов: B ...$2s^2 2p^1$(1); B* ...$2s^1 2p^2$(3).

Возбужденное состояние, в котором атом бора имеет три неспаренных электрона, и будет валентным состоянием. Так как три связи B–Cl в молекуле BCl_3 энергетически эквивалентны, следует провести гибридизацию неэквивалентных валентных электронных орбиталей атома B*.

Молекула BCl_3 должна иметь плоское строение, т.к. максимально удалить друг от друга три группы (Cl), связанные с одним центром (B), можно, расположив их в вершинах треугольника. Из трех атомных орбиталей (например, 2s, $2p_x$, $2p_y$) можно скомбинировать три гибридные *sp^2-орбитали, направленные к вершинам треугольника,* каждая из которых состоит на 1/3 из s-орбитали и на 2/3 из p-орбиталей. Кроме этого атом B имеет еще неизмененную вакантную $2p_z$-орбиталь, располагающуюся перпендикулярно гибридным.

Итак, атом B является тригонально гибридизованным, валентный угол между осями гибридных орбиталей - 120^0, а молекула BCl_3 имеет плоское строение:

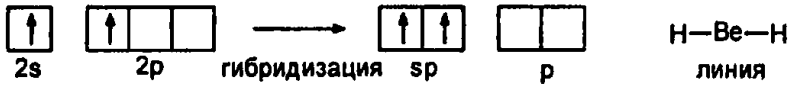


3. Определить пространственное строение молекулы BeH_2.

Решение. Запишем электронные конфигурации валентного слоя атома бериллия в основном и возбужденном состояниях, указывая в скобках количество неспаренных электронов: Be ...$2s^2 2p^0$(0); Be* ...$2s^1 2p^1$(2).

Валентным состоянием атома бериллия является возбужденное состояние, в котором он имеет два неспаренных электрона. Оптимальный способ

расположения двух атомов водорода около атома Be - вдоль линии (например, оси x). Тогда из орбиталей 2s и $2p_x$ можно сконструировать две гибридные *линейно расположенные sp-орбитали*, при этом две другие ($2p_y$ и $2p_z$) остаются вакантными и неизменёнными:



4. Определить пространственное строение молекулы NH_3.

Решение. Запишем валентную конфигурацию атома азота: N ...$2s^22p^3$(3).

Три неспаренных электрона занимают одинаковые p-орбитали, а на 2s-орбитали находится неподеленная электронная пара. В соответствии с принципом взаимного отталкивания электронную пару следует рассматривать как пространственного конкурента трем электронам, идущим на образование трех σ-связей N-H. Оптимальный геометрический способ размещения 4 конкурентов вокруг единого центра - тетраэдр. Следовательно, атом азота является тетрагонально гибридизованным. Три из четырех sp^3-орбиталей заняты валентными электронами, отвечающими за образование связей с атомами водорода, одна - неподеленной электронной парой:

Таким образом, молекула NH_3 имеет геометрию искаженного тетраэдра (тригональной пирамиды). Валентные углы в этом случае равны $\approx 107^0$, так как пространственные конкуренты неэквивалентны.

5. Определить геометрию и кратность связи в молекуле CO_2.

Решение. Валентная конфигурация атомов, участвующих в образовании связи: C* ...$2s^12p^3$(4); O ...$2s^22p^4$(2).

Принцип насыщаемости связи выполняется, если атом углерода рассматривать как центральный. При этом для двух σ-связей углерода с каждым из атомов кислорода требуется sp-гибридизация его атомных орбиталей (комбинация $s+p_x$), что определяет линейное строение молекулы. Каждый из атомов кислорода использует для этого один электрон, находящийся на sp^2-гибридной орбитали (комбинации $s+p_x+p_y$ для одного атома и $s+p_x+p_z$ для второго). Две другие sp^2-орбитали атома кислорода заняты неподеленными электронными парами. У атома углерода остается два электрона, у каждого концевого атома кислорода - по одному электрону на неизменённых

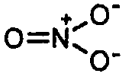
2p-орбиталях (C - p_y, p_z; O - p_z; O - p_y). В результате соответствующего перекрывания p-орбиталей атом углерода образует по π-связи с каждым из концевых атомов. Следовательно, кратность связи "углерод-кислород" равна двум.

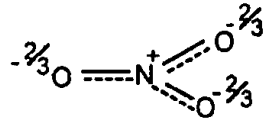
6. Определить строение и кратность связей в ионе NO_3^- (атом азота является центральным).

Решение. Пробуем построить ион из комбинации одного атома азота, двух атомов кислорода и частицы O^-, для чего запишем соответствующие конфигурации валентных слоев: N ...$2s^22p^3$(3); 2O ...$2s^22p^4$(2 × 2); O^- ...$2s^22p^5$(1).

Однако принцип насыщаемости связи при этом не выполняется. Тогда увеличиваем число неспаренных электронов центрального атома переносом электрона с его 2s-орбитали на 2p-орбиталь одного из атомов кислорода: N^+ ...$2s^12p^3$(4); O ...$2s^22p^4$(2); $2O^-$ ...$2s^22p^5$(1 × 2).

Для описания трех σ-связей N^+ с концевыми частицами проводим sp^2-гибридизацию его орбиталей и получаем тригонально плоскостное строение иона. Оставшиеся одиночные электроны N^+ и атома O находятся на неизменённых 2p-орбиталях (см. задачу **5**), в результате перекрывания которых возникает π-компонента связи (а).

а) 

б) 

Поскольку при построении иона мы искусственно ввели неэквивалентность атомов кислорода, с равным успехом можно поменять местами заряд и кратную связь при каждом из них, получив в итоге три равноценные структуры типа (а), в результате усреднения которых возникает истинная структура иона (б), кратность связи N–O в котором равна 4/3.

7. Определить, полярны или нет молекулы H_2, HF, CO_2, NH_3.

Решение. Первые две молекулы содержат только по одной связи, и, следовательно, их полярность определяется полярностью связи, оценить величину которой можно на основании значений ОЭО атомов.

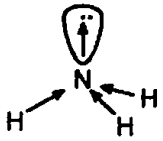
Молекула H_2 образована атомами одного и того же элемента, следовательно, неполярна.

Молекула HF образована атомами, резко отличающимися по электроотрицательности (H - 2,1; F - 4,1). Дипольный момент связи H–F направлен от H к F ($H^{+\delta} \rightarrow F^{-\delta}$): молекула HF полярна.

Для ответа на вопрос о полярности двух последних молекул надо не только оценить полярность каждой связи, но также и и векторную сумму дипольных моментов всех связей. В CO_2 связь C–O полярна (ОЭО атома C - 2,5;

O - 3,5), дипольный момент направлен от углерода к кислороду. Молекула имеет линейное строение: $O^{-\delta} \leftarrow C^{+2\delta} \rightarrow O^{-\delta}$. Складывая векторы, получаем: суммарный дипольный момент равен 0, молекула неполярна.

Связь N–H в молекуле NH_3 полярна (N - 3,1), ее дипольный момент направлен от атома водорода к атому азота. Молекула имеет, как было показано ранее, тетраэдрическую форму. Векторная сумма диполей трех связей N–H отлична от нуля. Кроме того, полярность молекулы в целом резко усиливает дипольный момент локализованной неподеленной пары.



3.2. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь возникает между элементами, резко отличающимися по своим свойствам (разность ОЭО > 2.5), и образуется за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов - катионов и анионов.

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи, при котором наблюдается полное смещение общей электронной пары в сторону наиболее электроотрицательного элемента. Образовавшиеся в результате такого электронного перераспределения катион и анион за счет сильного электростатического притяжения образуют ионную связь.

$$Na^{\cdot} + {}^{\cdot\cdot}_{\cdot\cdot}\!\ddot{Cl}: \longrightarrow Na^{+} + :{}^{\cdot\cdot}_{\cdot\cdot}\!\ddot{Cl}:^{-} \longrightarrow [Na]^{+}[:{}^{\cdot\cdot}_{\cdot\cdot}\!\ddot{Cl}:]^{-}$$

Она характеризуется *ненаправленностью* в пространстве (каждый ион притягивает противоион по любому направлению) и *ненасыщаемостью* (притяжение иона к противоиону не компенсирует силового поля иона по другому направлению).

Вследствие этого соединения с ионным типом связи в виде отдельных молекул существуют только в газообразном состоянии, а при охлаждении образуют геометрически правильные структуры, составляющие основу кристалла. Применение к подобным соединениям понятия "молекула" условно, им пользуются, чтобы показать количественное соотношение ионов в соединении.

Ионная связь характерна для солей (катион металла - анион кислотного остатка), оксидов активных металлов, гидроксидов (катион металла - гидроксильная группа). Вещества с таким типом связи имеют высокие

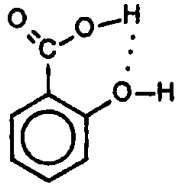
температуры плавления и кипения, в расплавленном состоянии и в растворах диссоциируют на ионы, проводят электрический ток.

3.3. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Элементы-металлы образуют простые вещества-металлы за счет связи, называемой *металлической*. В их атомах малое число валентных электронов, слабо связанных с ядром, сочетается с наличием вакантных, близких по энергии орбиталей во внешнем слое. Эта особенность определяет возможность свободного перемещения электронов с одной орбитали на другую, за счет которого осуществляется связь между всеми атомами кристалла металла. Металлическую связь можно рассматривать как предельно делокализованную ковалентную, когда электроны, осуществляющие связь, обобществлены множеством ядер ("электронный газ"). Этой связью объясняются физические свойства металлов: блестящий вид, пластичность, теплопроводность, электропроводность.

3.4.ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь - взаимодействие, возникающее между атомом H, связанным с атомом элемента высокой электроотрицательности (F, O, N, Cl) в составе одной группы, и электроотрицательным атомом, входящим в состав другой группы. Если обе эти группы входят в состав одной молекулы, то водородную связь называют *внутримолекулярной* (а), если разных, то *межмолекулярной* (б, в).

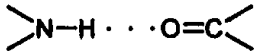
а) 

б) H—O · · · H—O · · · H—O · · ·
H H H

в) H—F · · · H—F · · · H—F · · ·

Водородная связь - слабое взаимодействие: ее энергия примерно на порядок ниже энергии ковалентной связи. Природа водородной связи сложна. Рассматривать ее только как "слабую" ионную связь за счет электростатического притяжения атома водорода, имеющего заряд +δ, и атома электроотрицательного элемента другой группы, имеющего заряд -δ, нельзя, т.к. водородная связь имеет признаки ковалентной связи - направленность и насыщаемость. Ковалентный характер водородной связи сочетается с наличием донорно-акцепторного взаимодействия между атомом водорода (акцептор) и электроотрицательным атомом (донор электронной пары), которому способствует существующее разделение зарядов. Таким образом, водородную связь следует рассматривать

как *суперпозицию электростатического и донорно-акцепторного взаимодействия.* Межмолекулярная водородная связь характерна для молекул воды, спиртов, карбоновых кислот, фтористоводородной кислоты, аммиака. Образование водородных связей объясняет аномально высокие температуры кипения соединений, большие плотности и теплоемкости, отражается на растворимости. Водородные связи (меж- и внутримолекулярные) имеют большое значение в биоструктурах (белки, нуклеиновые кислоты), содержащих много полярных групп типа O–H, N–H.



ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Из приведенного ряда выберите соединения, содержащие: а) ионную связь, б) ковалентную, в) ковалентную полярную, г) кратную связь: N_2, KOH, CO_2, NH_4Br, Cl_2, NaCl, C_2H_2, CH_3COOH, H_2S.

2. Определите, какая молекула более полярна: NH_3 или NF_3?

3. Установите стехиометрию простейшего молекулярного соединения кислорода с водородом и его пространственное строение. Полярны ли в нем связи и сама молекула в целом ?

4. Определите геометрию и кратность связей в молекулах C_2H_2, C_6H_6 (циклическое соединение).

5. Установите геометрию ионов $NO_2^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$.

6. Установите геометрию молекулы BF_3 и иона BF_4^-. Как получить BF_4^- из BF_3?

7. Определить кратность связей в молекуле CO.

8. Укажите, молекулы каких соединений из приведенного ряда способны ассоциироваться за счет образования водородных связей: CCl_4, $CHCl_3$, CH_4, CH_3CH_2OH, CH_3OCH_3, HOH, H_2CO, CaF_2, HF.

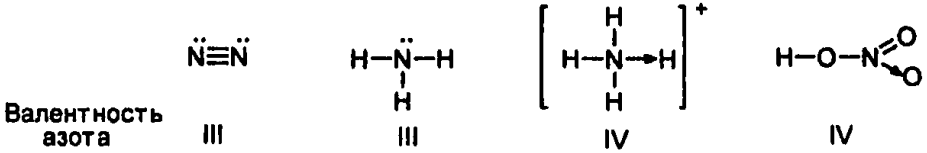
ГЛАВА 4. ВАЛЕНТНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

4.1. ПОНЯТИЕ ВАЛЕНТНОСТИ

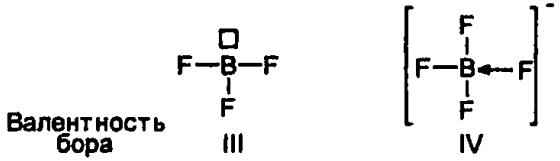
В соответствии с теорией электронного строения атома **валентность определяется числом неспаренных (валентных) электронов внешнего уровня в основном и возбужденном состоянии.**

При образовании химических связей следует учитывать также наличие в атоме электронных пар и свободных электронных орбиталей.

Например, валентность азота в молекуле N_2 или в молекуле аммиака NH_3 равна трем, так как в образовании связи участвуют три валентных электрона. В ионе аммония NH_4^+ и в азотной кислоте HNO_3 кроме трех неспаренных электронов атом азота предоставляет для образования связей также свою неподеленную электронную пару, поэтому валентность азота в этих соединениях равна четырем.



Атом бора во фториде BF_3 трехвалентен (в возбужденном состоянии имеет три валентных электрона), а в ионе BF_4^- - четырехвалентен, т.к. имеет свободную орбиталь и является акцептором электронной пары атома фтора.



При практическом определении валентности следует учитывать возможность распаривания электронов в случае наличия на внешнем уровне вакантных орбиталей. Таким образом, в основном и возбужденном состоянии атом одного и того же элемента может иметь различную валентность.

В частности, электронное строение атома хлора, как известно, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Таким образом, атом хлора имеет один неспаренный (валентный) электрон и, следовательно, должен быть одновалентным.

В то же время, наличие вакантных d-орбиталей позволяет атому в возбужденном состоянии распаривать как p-, так и s-электроны. При этом атом хлора последовательно становится трех-, пяти- и семивалентным. Таким образом, максимальная валентность атома хлора равна количеству неспаренных электронов на внешнем уровне в возбужденном состоянии, то есть семи:

Понятие об электронном строении атома позволяет понять, почему у элементов II периода высшая валентность не всегда совпадает с номером

группы. Первые четыре элемента - литий, бериллий, бор и углерод - проявляют высшую валентность, равную номеру группы, так как у них число электронов на внешнем уровне меньше (Li, Be, B) или равно (C) числу орбиталей, т.е. для распаривания электронов им не нужен d-подуровень. Остальным элементам этого периода для распаривания электронов необходима дополнительная орбиталь, которой они не обладают. Переход же электронов на более высокий уровень энергетически невыгоден, так как не компенсируется энергией, выделенной при образовании связи.

Валентность элемента может быть больше номера группы в том случае, если у него есть свободные орбитали. В этом случае элемент образует связи по донорно-акцепторному механизму, выступая акцептором электронных пар.

Полезно также иметь в виду следующее: если элемент, способный проявлять переменную валентность (P, S, Cl и др.), находится в четной группе, то набор его валентностей - обычно (но не обязательно!) - ряд четных чисел (например, валентности серы - II, IV, VI), если в нечетной - то нечетных (например, валентности хлора - I, III, V, VII).

4.2. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

В отличие от понятия валентности степень окисления не столь тесно связана с электронным строением атома, являясь во многом умозрительной величиной, что непосредственно следует из ее определения.

Степень окисления - условный (формальный) заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что все атомы в молекуле являются ионами, а сама молекула электронейтральна.

Атомы более электроотрицательных элементов имеют отрицательную степень окисления, а менее электроотрицательных - положительную.

Следовательно, при определении степени окисления следует исходить, в первую очередь, не из электронного строения атома, а из ряда формальных принципов, в соответствии с которыми все атомы можно разделить на три группы: атомы *с постоянной степенью окисления*; атомы, *имеющие преобладающую степень окисления*; атомы с *переменной степенью окисления*.

К первой группе относятся атомы щелочных металлов (+1), щелочноземельных (+2), алюминия (+3) и фтора (–1). Ко второй можно отнести атомы водорода (почти всегда +1, но в соединениях со щелочными и щелочноземельными металлами –1); кислорода (как правило, –2, но в соединении со фтором +1 и +2, а в пероксидах –1). Сюда же можно отнести и атомы железа, имеющие две наиболее распространенные степени окисления (+2 и +3). Степень окисления остальных атомов зависит от их химического окружения.

При определении степени окисления атомов в молекуле рекомендуется следующий порядок действий:

1. Установить степень окисления атомов, у которых она неизменна.

2. Сделать заключение о степени окисления атомов, имеющих преобладающую степень окисления.

3. Степень окисления оставшихся атомов определить математически, исходя из электронейтральности молекулы (если определяют степень окисления элемента в сложном ионе, то сумма степеней окисления всех элементов равна заряду этого иона).

Необходимо помнить также и следующее:

а) степень окисления атомов в молекулах простых веществ (H_2, C, O_3) равна нулю;

б) металлы во всех соединениях имеют только положительные степени окисления;

в) степень окисления атома неметалла в соли всегда равна его степени окисления в соответствующей кислоте.

При таком образе действий степень окисления может оказаться дробной величиной, что никак не противоречит ее определению. Например, в соединении железа Fe_3O_4 степень окисления железа равна +8/3.

Максимальная (высшая) степень окисления элемента ($C.O._{max}$), как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе (исключения: кислород, фтор, элементы подгруппы меди).

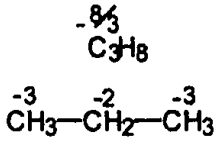
Низшая (минимальная) степень окисления металлов равна нулю.

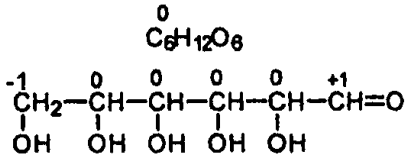
Низшая степень окисления неметаллов ($C.O._{min}$) обычно равна:

$$C.O._{min} = C.O._{max} - 8$$

Например, для серы: 6 – 8 = –2.

Разные атомы одного и того же элемента, входящие в состав одной молекулы, могут иметь разные степени окисления. Такая ситуация наиболее распространена в органической химии.





ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Определить валентность элементов второго периода в их соединениях с водородом.

Решение. Запишем конфигурации внешнего слоя атомов элементов:

Li ...$2s^1$; Be ...$2s^2$; B ...$2s^22p^1$; C ...$2s^22p^2$; N ...$2s^22p^3$; O ...$2s^22p^4$; F ...$2s^22p^5$

Состав гидрида лития - LiH, значит валентность лития - I, а валентное состояние его атома - основное состояние с валентной конфигурацией $2s^1$.

Гидриды бериллия, бора и углерода имеют состав BeH_2, BH_3, CH_4, следовательно, валентность соответствующих атомов: Be - II, B - III, C - IV. Таким образом, валентным для каждого из них является возбужденное состояние, в котором один из s-электронов переходит на вакантную p-орбиталь.

Валентным состоянием атомов N (валентность III), O (II), F(I) в соответствующих молекулах NH_3, H_2O и HF является их основное состояние.

2. Определить степени окисления атомов в перечисленных веществах:

а) H_2O, б) NH_3, в) H_2O_2, г) H_2SO_4, д) $Ca(HCO_3)_2$, е) $B_4O_7^{2-}$ ж) Fe_3O_4.

Решение:

а) Так как атом водорода отрицателен только в соединениях с металлами I и II групп, в воде его степень окисления равна +1. Так как вода не является пероксидом, степень окисления кислорода равна –2.

б) Атом водорода положителен (+1) (см. пункт "а"), следовательно атом азота должен иметь отрицательную степень окисления (–3).

в) Так как данное соединение является пероксидом, степень окисления кислорода равна –1, водорода, соответственно, +1.

г) Степень окисления водорода +1, кислорода –2, следовательно, степень окисления серы (x) определяется по формуле:

$$(+1)\cdot 2 + x + (-2)\cdot 4 = 0, \quad x = +6$$

д) Аналогично варианту "г" степень окисления углерода равна:

$$2 + 2\,[(+1) + x + (-2)\cdot 3] = 0, \quad x = +4$$

е) Степень окисления кислорода равна –2, сумма всех степеней окисления атомов с учетом их количества равна заряду сложного иона (–2), отсюда находим степень окисления бора (x):

$$4\,x + (-2)\cdot 7 = -2, \quad x = +3$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Определите возможные валентности нижеперечисленных атомов в основном и возбужденном состоянии: а) H, б) Al, в) P, г) O, д) S.

2. Определите валентности следующих атомов: а) азота в азотистой кислоте; б) марганца в перманганате калия; в) кислорода в пероксиде водорода.

3. Вычислите степень окисления атома азота в следующих соединениях N_2O, NO_2, N_2O_5.

4. Определите степени окисления атомов в перечисленных веществах: Fe_2O_3, FeS, FeS_2, LiH, $K_2Cr_2O_7$, $H_4P_2O_7$, $Fe(OH)Cl_2$, Na_2HPO_4.

5. Назовите не менее 5 элементов, которые могут иметь степень окисления +3 в своих соединениях.

6. Изменяются ли валентность и степень окисления азота при переходе аммиака в гидроксид аммония?

7. Вычислите валентность и степень окисления фосфора в следующих соединениях: PH_3, P_2O_3, HPO_3, Mg_3P_2.

8. Сравните значения валентности и степени окисления атома углерода в следующих рядах соединений: а) CH_4, CH_3OH, $H_2C{=}O$, $HCOOH$, CO_2; б) CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

9. Чему равны высшие и низшие степени окисления следующих элементов: а) хрома, б) кремния, в) свинца, г) брома?

10. Изобразить графические формулы следующих веществ: Mn_2O_7, SeO_3, H_2O_2, BaO_2, CaC_2, FeS_2, H_2SO_4, H_3PO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $AlPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $KClO_3$, $KCrO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $NaHS$, $Al(HSO_4)_3$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Al_2(HPO_4)_3$, $Al(H_2PO_4)_3$, $(MgOH)Cl$, $(CuOH)_2SO_4$.

Ответы:

1. а) I; б) III; в) III, V; г) II; д) II, IV, VI. **2.** а) III; б) VII; в) II. **3.** +1, +4, +5. **4.** Fe(+3)O(–2); Fe(+2)S(–2); Fe(+2)S(–1); Li(+1)H(-1); K(+1)Cr(+6)O(–2); H(+1)P(+5)O(–2); Fe(+3)O(–2)H(+1)Cl(–1); Na(+1)H(+1)P(+5)O(–2). **5.** Al, N, P, Cl, Cr. **6.** Степень окисления (–3) не изменяется, валентность изменяется (с III на IV). **7.** Валентности: III, III, V, III; степени окисления: –3, +3, +5, –3. **8.** а,б) Валентность во всех соединениях равна IV, степени окисления: –4, –2, 0 +2, +4. **9.** а) +6, 0; б) +4, –4; в) +4, 0; г) +7, –1.

ГЛАВА 5. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая реакция - такое взаимодействие реальных частиц (молекул, ионов, атомов), которое приводит к изменению их физико-химических свойств без изменения природы химических элементов.

В ходе химической реакции одни вещества (исходные, реагенты) превращаются в другие (продукты реакции).

По признаку - *природа соединений* - реакции делят на реакции неорганической и органической химии.

К общим признакам, применимым к органическим и неорганическим реакциям, относятся следующие:

степень завершенности процесса,
характер теплового эффекта,
степень однородности реакционной смеси.

По первому из них реакции делят на:

- *необратимые*, когда исходные вещества полностью превращаются в продукты (если реагенты взяты в стехиометрических отношенях):

$$K_2S + 2HCl \xrightarrow{t} 2KCl + H_2S\uparrow$$

- *обратимые*, в ходе которых устанавливается динамическое равновесие между реагентами и продуктами:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

По второму признаку реакции делят на:

- *экзотермические*, идущие с выделением тепла:

$$Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow + Q$$

- *эндотермические*, в ходе которых происходит поглощение энергии:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow - Q$$

По третьему признаку реакции делятся на:

- *гомогенные*, протекающие в объеме одной фазы (реакции между газами или веществами в истинных растворах):

$$2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2CO_2, \quad HCl_{(р\text{-}р)} + NaOH_{(р\text{-}р)} \rightarrow H_2O + NaCl$$

- *гетерогенные*, протекающие на поверхности раздела двух фаз (реагенты находятся в разных агрегатных состояниях):

$$2Al_{(тв.)} + 3Cl_{2(г)} \rightarrow 2AlCl_3$$

Кроме предложенных общих способов классификации можно также подразделять реакции по признаку наличия катализатора на *каталитические и некаталитические*.

Реакции неорганической химии классифицируются по признаку *изменения числа реагентов и продуктов*:

- реакции *разложения*, в которых из одного исходного вещества образуется несколько продуктов:

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{t} MgO + H_2O$$

реакции *соединения*, в которых из нескольких реагентов образуется один продукт:

$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t} 2FeCl_3$$

Частный случай реакций соединения - реакции *полимеризации*:

$$4HPO_3 \rightarrow (HPO_3)_4$$

Реакции, в которых *число реагентов равно числу продуктов*, подразделяют, с одной стороны, на реакции *замещения* и *обмена*, а с другой, на реакции *полиморфного превращения* и *изомеризации*.

Реакции *замещения* - реакции, в которых часть сложного вещества замещается простым веществом:

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu\ ; \qquad 2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$

Реакции *обмена* - реакции, в которых реагенты обмениваются своими составными частями:

$$AgNO_3 + NaBr \rightarrow NaNO_3 + AgBr\downarrow$$

Реакции обмена являются необратимыми в тех случаях, когда один из продуктов уходит из сферы реакции (см. 9.1).

Если в обмене участвуют протоны или гидроксильные группы, то такие реакции называют *кислотно-основными*. Частным случаем этих реакций являются реакции *нейтрализации*, идущие с образованием воды как слабого электролита (взаимодействие соединений, содержащих протон - кислот, кислых солей, с соединениями, содержащими гидроксильную группу - основаниями и основными солями):

$$Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O;\ \ 2KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Реакции *полиморфного превращения* - реакции, в которых вещество переходит из одной кристаллической формы в другую без изменения состава:

$$C_{(алмаз)} \xrightarrow{t} C_{(графит)}$$

Реакции *изомеризации* (более характерны для органических соединений) - реакции, в которых меняется строение вещества без изменения состава:

$$[NH_4]^+[O{-}C{\equiv}N]^- \xrightarrow{t} H_2N{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

циановокислый аммоний (неорганическое вещество) — мочевина (органическое вещество)

Химические реакции классифицируют также по признаку возможного *переноса электронов* в ходе процесса.

В отдельный класс выделяют *окислительно-восстановительные* реакции, сопровождающиеся переносом электронов и приводящие к изменению степеней окисления атомов, входящих в состав реагентов:

$$2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow;\ \ Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOCl$$

Очевидно, что одна и та же реакция может относиться одновременно к разным типам, в зависимости от признака, по которому проводят классификацию.

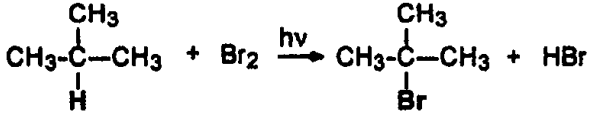
Например:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

реакция необратимая, экзотермическая, гомогенная, обмена (кислотно-основная, нейтрализации), не окислительно-восстановительная.

При классификации органических реакций в качестве признака используют процесс, приводящий к изменению органического соединения (субстрата) под действием другого соединения (органического или неорганического, реагента). При этом выделяют следующие типы реакций: *замещения, присоединения, отщепления, восстановления и окисления.*

В реакциях *замещения* происходит замена атома (группы атомов) в субстрате на другой атом (группу атомов). Они идут с разрывом σ-связи и характерны для предельных и ароматических углеводородов, галогенопроизводных, спиртов и карбоновых кислот.



Реакции *присоединения* характерны для соединений с кратными связями (алкенов, алкинов, карбонильных соединений), идут с разрывом π-связи и присоединением к молекуле новых групп:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

К реакциям присоединения относятся реакции полимеризации:

$$n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow -(-CH_2{-}CH_2-)_n-$$

В реакциях *отщепления* (элиминирования) происходит отщепление частиц от субстрата с образованием кратной связи или цикла. Они характерны для предельных углеводородов, галогенопроизводных, спиртов.

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

В реакциях *восстановления* субстрат восстанавливается под действием реагента - восстановителя. Реакции восстановления характерны для соединений с кратными связями (алкенов, алкинов, карбонильных соединений, нитросоединений).

$$C_6H_5{-}NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5{-}NH_2 + 2H_2O$$

Реакции *окисления* - реакции, в которых субстрат окисляется под действием реагента-окислителя или в результате каталитического дегидриро-

вания (частный случай реакций отщепления). Они характерны для алкенов, алкинов, спиртов и альдегидов.

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{O} R\text{-}CH{=}O \xrightarrow{O} R\text{-}COOH$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Определите тип реакции на каждой стадии следующих превращений:

1) $CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{а} CH_3CH_2Cl \xrightarrow{б} CH_3CH_2OH \xrightarrow{в} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{г} CH_2Cl{-}CH_2Cl$; $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{д} \text{-}(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n\text{-}$

2) $CaO \xrightarrow{а} CaC_2 \xrightarrow{б} C_2H_2 \xrightarrow{в} [CH{=}CH_2{-}OH] \xrightarrow{г} CH_3\text{-}CH{=}O \xrightarrow{д} CH_3COOH$; $CH_3\text{-}CH{=}O \xrightarrow{е} CH_3CH_2OH$

3) $P \xrightarrow{а} P_2O_5 \xrightarrow{б} Na_3PO_4 \xrightarrow{в} Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{г} P$

4) $NO \xrightarrow{а} NO_2 \xrightarrow{б} HNO_3 \xrightarrow{в} Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{г} NO_2 \xrightarrow{д} N_2O_4$

ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих молекул, называются *окислительно-восстановительными.*

Окислитель - это вещество, содержащее элемент, который принимает электроны, при этом степень окисления этого элемента понижается. В результате реакции окислитель восстанавливается.

Восстановитель - вещество, содержащее элемент, который отдает электроны, при этом степень окисления этого элемента повышается. В результате реакции восстановитель окисляется.

Так, в реакции:

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$$

окислителем является Fe^{3+} ($Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+}$), а восстановителем - ион I^-:

$$\underset{\text{Восстановленная форма}}{2I^-} - 2e \rightleftharpoons \underset{\text{Окисленная форма}}{I_2^0}$$

Такое уравнение называется полуреакцией. Окисленная (*ox*) и восстановленная (*red*) формы, участвующие в полуреакции, составляют так называемую редокс-пару.

Соединения, содержащие атом какого-либо элемента в низшей возможной степени окисления, могут быть за счет этого элемента только восстановителями. Напротив, соединения элемента, находящегося в высшей возможной степени окисления, могут быть за счет этого элемента только окислителями.

Окислительно-восстановительные реакции бывают:

1) *межмолекулярные*, в которых степени окисления изменяют атомы разных молекул:

а) окислитель и восстановитель - атомы разных элементов:

$$6C^{+4}O_2 + 6H_2O^{2-} \rightarrow C_6^0H_{12}O_6 + 6\,O_2^0 \text{ (фотосинтез в зеленых растениях)}$$

б) окислитель и восстановитель - атомы одного элемента (реакции *конмутации* или *контрдиспропорционирования*, в которых атомы одного элемента в двух разных степенях окисления принимают одинаковую степень окисления в продуктах реакции):

$$S^{+4}O_2 + 2H_2S^{-2} \rightarrow 3S^0 + 2H_2O$$

2) *внутримолекулярные*, в которых изменяют степени окисления атомы, входящие в состав одной молекулы:

а) окислитель и восстановитель - атомы разных элементов:

$$2\,KCl^{+5}O_3^{-2} \xrightarrow{t} 2KCl^{-1} + 3O_2^0$$

б) окислитель и восстановитель - атомы одного элемента:

реакции диспропорционирования, в которых атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковую степень окисления, одновременно ее и повышают, и понижают:

$$Cl_2^0 + H_2O \longrightarrow HCl^{-1} + HCl^{+1}O$$

реакции конмутации:

$$N^{-3}H_4N^{+3}O_2 \rightarrow N_2^0 + 2H_2O$$

6.2. МЕТОДЫ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций [illegible] два метода: электронного баланса и полуреакций. Основным требованием обоих является то, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем.

В методе *электронного баланса* сначала определяют степень окисления каждого атома и затем составляют схемы, отражающие процесс передачи электронов. После этого подбирают множители по правилу нахождения общего кратного, которые и будут представлять собой коэффициенты при окислителе и восстановителе.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию:

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + KCl + H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & Mn^{7+} + 5e \longrightarrow Mn^{2+} \\ 5 & 2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2^0 \end{array}$$

$$2KMnO_4 + 10HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2 + KCl + H_2O$$

Теперь уравниваем количество атомов, не участвующих в окислительно-восстановительной реакции:

а) ионов металлов, не изменивших степени окисления (калий):

$$2KMnO_4 + 10HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + H_2O$$

б) ионов кислотных остатков (в данной реакции хлорид-ионов):

$$2KMnO_4 + \underset{\text{на окисление}}{10HCl} + \underset{\text{на образование хлоридов}}{6HCl} \longrightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + H_2O$$

в) ионов водорода:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

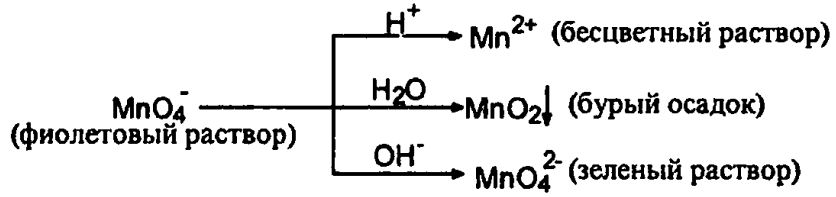
В заключение можно проверить правильность расстановки коэффициентов подсчетом общего количества атомов кислорода слева и справа.

В методе *полуреакций* коэффициенты окислительно-восстановительных реакций определяют с учетом конкретной формы ионов, участвующих в процессе. Преимуществом метода является отсутствие необходимости пользоваться понятием степени окисления. Кроме того, он позволяет учесть влияние среды реакции на характер процесса.

Полезно запомнить вспомогательные уравнения для уравнивания кислорода "O^{-2}", входящего в состав сложных ионов или молекул. В кислой среде следует пользоваться уравнением (а), в щелочной (и нейтральной) - уравнением (б):

$$\text{а) “}O^{-2}\text{”} + 2H^+ \leftrightarrows H_2O; \quad \text{б) “}O^{-2}\text{”} + H_2O \leftrightarrows 2OH^-$$

Среда влияет на изменение степеней окисления атомов, например, продукты восстановления перманганат-иона в разных средах можно представить следующей схемой:



Так, восстановление MnO_4^- в кислой среде протекает до иона Mn^{2+}:

$$K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_{4(разб.)} \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

В *полуреакции восстановления окислителя* слева записывают ион MnO_4^-, а справа - Mn^{2+}. Освобождающийся кислород в кислой среде связывается в четыре молекулы H_2O, для образования которых в левую часть полуреакции необходимо добавить восемь катионов водорода. Уравняв количество атомов элементов в левой и правой частях полуреакции, подсчитывают суммарный заряд ионов слева и справа и вычисляют количество электронов, принятых окислителем, исходя из того, что сумма зарядов слева должна быть равна сумме зарядов справа.

$$\underset{-1+8=+7}{\underline{MnO_4^- + 8H^+}} + 5e \longrightarrow \underset{+2}{\underline{Mn^{2+} + 4H_2O}}$$

Аналогично можно записать *полуреакцию окисления восстановителя* :

$$\underset{-2}{\underline{SO_3^{2-} + H_2O}} - 2e \longrightarrow \underset{0}{\underline{SO_4^{2-} + 2H^+}}$$

Далее, как и в методе электронного баланса, находят наименьшее общее и дополнительные множители:

$$\begin{array}{l|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ 5 & SO_3^{2-} + H_2O - 2e \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \end{array}$$

Затем суммируют обе полуреакции и после сокращения одинаковых членов (H_2O и H^+) получают сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции, коэффициенты из которого переносят в молекулярное уравнение:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + \underline{5H_2O} \rightarrow 2Mn^{2+} + \underline{8H_2O} + 5SO_4^{2-} + \underline{10H^+}$$

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

В молекулярной форме это взаимодействие описывается уравнением (с учетом одной дополнительной молекулы K_2SO_4 за счет двух ионов K^+ из $KMnO_4$):

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

В нейтральной среде перманганат-ион восстанавливается до оксида марганца(IV), причем освобождающийся кислород с молекулами воды образует гидроксид-ионы, которые в свою очередь являются источником кислорода при окислении сульфит-иона в сульфат-ион.

$$KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + KOH + K_2SO_4$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \\ 3 & SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O \end{array}$$

При суммировании полуреакций можно записывать только те частицы, которые будут сокращаться:

$$4H_2O + 6OH^- \rightarrow 8OH^- + 3H_2O$$

Сократив три молекулы воды и шесть гидроксид-ионов, которые есть в обеих частях уравнения, получаем полное ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

коэффициенты из которого переносим в молекулярное уравнение:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3K_2SO_4$$

В щелочной среде реакция идет с образованием манганат-ионов. При этом необходимо помнить, что источником кислорода в щелочной среде являются гидроксид-ионы: два гидроксид-иона могут отдать один кислород, превращаясь при этом в одну молекулу воды.

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & MnO_4^- + 1e \longrightarrow MnO_4^{2-} \\ 1 & SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O \end{array}$$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Метод составления полуреакций применим лишь для описания и подбора коэффициентов окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах. Метод же электронного баланса позволяет установить стехио-

метрические отношения в любых реакциях окисления-восстановления, независимо от среды.

6.3. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Сущность электролиза заключается в осуществлении химических реакций - восстановления на катоде и окисления на аноде - за счет энергии электрического тока, подводимой извне.

Так, если в раствор или расплав хлорида натрия погрузить инертные (угольные) электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы приобретут направленное движение: катионы Na^+ будут двигаться к катоду (отрицательно заряженному электроду), а анионы Cl^- - к аноду (положительно заряженному электроду).

Общее уравнение *электролиза расплава* хлорида натрия:

$$\begin{array}{lll} 1)\ \text{катод:} & Na^+ + e \longrightarrow Na^0 & \Big|\ 2 \\ 2)\ \text{анод:} & 2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2^0 & \Big|\ 1 \\ \hline \end{array}$$

$$2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Na^0 + Cl_2^0$$

$$\text{или}\quad 2NaCl \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Na^0 + Cl_2^0$$

Эта реакция является окислительно-восстановительной: на катоде протекает процесс восстановления, на аноде - окисления.

Электролиз водных растворов электролитов является гораздо более сложным, так как в процессе могут участвовать молекулы воды. Поэтому в случае, например, электролиза водного раствора хлорида натрия теоретически может протекать сразу несколько превращений:

1) окисление на аноде:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \quad \text{или} \quad 2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$$

2) восстановление на катоде:

$$Na^+ + e \rightarrow Na^0 \quad \text{или} \quad 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

На практике же наблюдаются только процессы, описываемые суммарным уравнением электролиза:

$$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} Cl_2^0\uparrow + H_2^0\uparrow + 2OH^-$$

или

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} Cl_2^0\uparrow + H_2^0\uparrow + 2NaOH$$

Чтобы определить, какой из возможных процессов действительно будет иметь место, нужно руководствоваться нижеследующими правилами.

Для восстановительного процесса, протекающего *на катоде* :

1) в водных растворах, содержащих катионы металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), восстанавливаются ионы металлов;

2) катионы металлов с малым потенциалом (от Li^{+} до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются на катоде, вместо них восстанавливаются молекулы воды;

3) катионы металлов с потенциалом, меньшим, чем у водорода, но большим, чем у алюминия (от Al^{3+} до H^{+}), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Li Cs K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Ni Sn Pb H Cu Ag Hg Pt Au

не восстанавливаются на катоде, вместо них - **восстановление воды:**	восстанавливаются **вместе с водой:**	восстанавливаются **полностью**
$2H_2O \xrightarrow{+2e} H_2^0\uparrow + 2OH^-$	$Zn^{2+} \xrightarrow{+2e} Zn^0$ $2H_2O \xrightarrow{+2e} H_2^0\uparrow + 2OH^-$	$Cu^{2+} \xrightarrow{+2e} Cu^0$

Увеличение способности восстанавливаться на катоде →

Увеличение устойчивости ионного состояния ←

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление этих металлов на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Для того, чтобы узнать его, нужно обратиться к *электрохимическому ряду напряжений металлов* (см. главу 11).

Так, из смеси катионов Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($\varphi^0 = +0{,}80$ В), затем катионы меди ($\varphi^0 = +0{,}34$ В) и последними катионы железа ($\varphi^0 = -0{,}44$ В).

Характер реакций, протекающих *на аноде*, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод.

Если анод нерастворимый, т.е. инертный (уголь, графит, платина, золото), то в процессе электролиза сначала окисляются анионы бескислородных кислот (кроме плавиковой), затем молекулы воды (с выделением кислорода), и только в последнюю очередь - солей кислородсодержащих кислот и фторидов. При электролизе растворов щелочей идет окисление гидроксид-ионов.

Если используется растворимый анод (железо, медь, цинк, серебро и все металлы, окисляющиеся в процессе электролиза), то независимо от природы

аниона всегда идет окисление металла анода. При отдаче электронов смещается равновесие между электродом и раствором, и анод растворяется:

$$\underset{\text{металл анода}}{Me^0} \rightleftharpoons \underset{\text{уходят в раствор}}{Me^{n+}} + \underset{\text{уходят во внешнюю цепь}}{ne^-}$$

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Составить схему электролиза расплавов: а) гидроксида калия; б) сульфата меди.

Решение.

а) В расплаве гидроксид калия частично диссоциирует на ионы:

$$KOH \leftrightarrows K^+ + OH^-$$

На электродах будут протекать следующие процессы:

1) восстановление на катоде: $K^+ + e \longrightarrow K^0$ | 4
2) окисление на аноде: $4OH^- - 4e \longrightarrow O_2^0 + 2H_2O$ | 1

$$4K^+ + 4OH^- \xrightarrow{\text{эл. ток}} 4K^0 + O_2^0 + 2H_2O$$

или

$$4KOH \xrightarrow{\text{эл. ток}} 4K^0 + O_2^0 + 2H_2O$$

б) Сульфат меди в расплаве также частично диссоциирует:

$$CuSO_4 \leftrightarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Уравнение электролиза будет выглядеть следующим образом:

1) восстановление на катоде: $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^0$ | 2
2) окисление на аноде: $2SO_4^{2-} - 4e \longrightarrow O_2^0 + 2SO_3$ | 1

$$2Cu^{2+} + 2SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Cu^0 + O_2^0 + 2SO_3$$

или

$$2CuSO_4 \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Cu^0 + O_2^0 + 2SO_3$$

Для правильного написания анодного процесса нужно помнить о том, что электроны отдает атом кислорода, а значит, сера в образующемся оксиде не должна менять свою степень окисления.

Составить схемы электролиза водных растворов: а) гидроксида калия; б) хлорида меди; в) сульфата меди; г) сульфата калия.

Решение.

а) Электролиз раствора гидроксида калия сводится к электролизу воды, т.к. на катоде вместо катиона активного металла разряжаются молекулы воды, а на аноде - гидроксид-ионы:

$$\begin{array}{lll} 1)\ \text{катод:} & 2H_2O + 2e \longrightarrow H_2^0\uparrow + 2OH^- & \Big|\ 2 \\ 2)\ \text{анод:} & 4OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O + O_2^0\uparrow & \Big|\ 1 \end{array}$$

$$\underline{4H_2O} + \underline{\underline{4OH^-}} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2H_2^0\uparrow + O_2^0\uparrow + \underline{2H_2O} + \underline{\underline{4OH^-}}$$

$$\text{Сокращенно: } 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2H_2^0\uparrow + O_2^0\uparrow$$

б) В растворе хлорид меди диссоциирует на ионы:

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$$

На катоде идет восстановление катиона неактивного металла, на аноде - окисление иона бескислородной кислоты:

$$\begin{array}{lll} 1)\ \text{катод:} & Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^0 & \Big|\ 1 \\ 2)\ \text{анод:} & 2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2^0 & \Big|\ 1 \end{array}$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \xrightarrow{\text{эл. ток}} Cu^0 + Cl_2^0$$

или

$$CuCl_2 \xrightarrow{\text{эл. ток}} Cu^0 + Cl_2^0$$

в) В растворе сульфат меди диссоциирует на ионы:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

На катоде идет восстановление катиона металла, на аноде вместо иона кислородсодержащей кислоты окисляются молекулы воды:

$$\begin{array}{lll} 1)\ \text{катод:} & Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^0 & \Big|\ 2 \\ 2)\ \text{анод:} & 2H_2O - 4e \longrightarrow 4H^+ + O_2 & \Big|\ 1 \end{array}$$

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Cu^0 + 4H^+ + O_2^0\uparrow$$

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Cu^0 + 2H_2SO_4 + O_2^0\uparrow$$

г) диссоциация сульфата калия в водном растворе:

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

Катионы калия и сульфат-ионы остаются в растворе в неизменном виде и суммарный процесс электролиза сульфата калия сводится к электро-

лизу воды (на обоих электродах разряжаются молекулы воды: процесс на катоде аналогичен примеру **2а**, анодный процесс - примеру **2в**).

3. При электролизе 0.5 л раствора гидроксида натрия с массовой долей 4% (плотность 1.04 г/мл) концентрация щелочи возросла до 5.2%. Определите объем газа (н.у.), который выделится на нерастворимом аноде в процессе электролиза.

Решение.

При электролизе раствора NaOH происходит разложение воды (см. задачу **2а**), что приводит к увеличению концентрации щелочи:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2H_2^{0}\uparrow + O_2^{0}\uparrow$$

Масса раствора до электролиза была:

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра})\cdot \rho = 500 \cdot 1.04 = 520 \text{ г}$$

Масса NaOH в растворе:

$$m(NaOH) = m(\text{раствора})\cdot \omega = 520 \cdot 0.04 = 20.8 \text{ г}$$

Масса раствора после электролиза:

$$m(\text{раствора}) = m(NaOH) / \omega = 20.8 : 0.052 = 400 \text{ г}$$

Масса воды, разложившейся при электролизе:

$$m(H_2O) = 520 - 400 = 120 \text{ г}; \ \nu(H_2O) = 120 : 18 = 6.67 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции электролиза:

$$\nu(O_2) = 1/2\ \nu(H_2O) = 6.67 : 2 = 3.33 \text{ моль}$$

Объем кислорода, который выделяется на аноде, равен:

$$V(O_2) = 3.33 \cdot 22.4 = \underline{74.6 \text{ л}}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Дописать продукты окислительно-восстановительных реакций и расставить реакции:

1) $Cu + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow SO_2\uparrow + ...$
2) $Cu + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow H_2S\uparrow + ...$
3) $Cu + HNO_{3(разб)} \rightarrow NO\uparrow + ...$
4) $Ag + HNO_{3(конц)} \rightarrow NO_2\uparrow + ...$
5) $Zn + HNO_{3(конц)} \rightarrow N_2O\uparrow + ...$
6) $Al + HNO_{3(разб.)} \rightarrow NH_4NO_3 + ...$
7) $KI + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NO + I_2 + ...$

8) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + ...$
9) $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NaNO_3 + ...$
10) $NaClO + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NaCl + ...$
11) $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$
12) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S^0\downarrow + ...$
13) $Br_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HBrO_3 + ...$
14) $O_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$
15) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + MnSO_4 + ...$
16) $H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + ...$
17) $H_2O_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + ...$
18) $K_2S + K_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow S^0\downarrow + ...$
19) $SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + ...$
20) $KIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$
21) $NaBr_{(тв)} + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow SO_2\uparrow + ...$
22) $KI_{(тв)} + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow H_2S\uparrow + ...$
23) $Al + KOH + H_2O \rightarrow H_2\uparrow + ...$
24) $Br_2 + KCrO_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + ...$
25) $MnO_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + ...$
26) $MnO_2 + NaNO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + NaNO_2...$
27) $O_3 + MnO_2 + NaOH \rightarrow O_2 + Na_2MnO_4 +...$
28) $O_3 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + ...$
29) $Fe_2O_3 + NaNO_3 + NaOH \rightarrow Na_2FeO_4 + NaNO_2 + ...$
30) $Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 +...$
31) $Cl_2 + KOH \rightarrow KClO_3 + ...$
32) $S + KOH \rightarrow K_2S + K_2SO_3 + ...$
33) $H_2O_2 + KMnO_4 + KOH \rightarrow O_2 + K_2MnO_4 + ...$
34) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow O_2 + MnO_2 + ...$
35) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + ...$

2. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5.6 г водорода. Какой газ выделился на аноде и какова его масса?

3. При электролизе расплава хлорида одновалентного металла на электродах выделилось 3.12 г металла и 0.896 л хлора (н.у.). Хлорид какого металла подвергался электролизу?

4. При электролизе водного раствора сульфида натрия на катоде выделяется 1.7 г газа. Какое вещество выделяется на аноде? Какова его масса?

5. Через 2 л раствора гидроксида калия с массовой долей 6% (ρ=1.05 г/мл) пропущен электрический ток. В результате концентрация раствора изменилась (увеличилась или уменьшилась?) на 2%. Какие вещества выделились при этом на электродах? Какова их масса?

6. Рассчитайте объем раствора азотной кислоты (ρ=1.2 г/мл) с массовой долей 32 %, необходимого для растворения меди, выделившейся при полном электролизе 800 мл раствора сульфата меди(II) (ρ=1.2 г/мл) с массовой долей 25 %.

7. Электролиз раствора медного купороса с массовой долей 6% объемом 200 мл (ρ=1.02 г/мл) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 5 г. Определите массовые доли соединений в оставшемся растворе и массы продуктов, выделившихся на инертных электродах.

8. В водный раствор сульфата меди(II) поместили две медные пластинки массой по 10 г каждая. К электродам подключили источник постоянного тока. Через некоторое время пластинку, которая служила при электролизе анодом, растворили в концентрированной азотной кислоте, к раствору добавили избыток гидроксида натрия, получив гидроксид меди (II) массой 2.45 г. Чему равна масса катода после электролиза?

9. Раствор массой 250 г, содержащий нитрат серебра и нитрат меди(II) общей массой 25.6 г, подвергли электролизу до полного выделения из него металлов. Масса катода увеличилась на 10.68 г. Определите массовые доли солей в исходном растворе.

Ответы:

2. 198.8 г Cl_2. 3. KCl. 4. 27.2 г. 5. 58.3 г H_2, 466.7 г O_2. 6. 656.25 мл. 7. 1.13% $CuSO_4$, 3.08 % H_2SO_4; 4 г Cu, 1 г O_2. 8. 18.4 г. 9. 2.66 % $AgNO_3$, 7.57 % $Cu(NO_3)_2$.

ГЛАВА 7. РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

7.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Растворы - это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия, содержание которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности. По агрегатному состоянию растворы бывают газообразные, жидкие и твердые.

Количественный состав растворов наиболее часто характеризуется массовой долей растворенного вещества и молярной концентрацией.

Массовая доля растворенного вещества - безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega_{вещества} = m_{вещества} / m_{раствора}, \qquad (11)$$

где $\omega_{вещества}$ - массовая доля растворенного вещества (в долях единицы или процентах), $m_{вещества}$ - масса растворенного вещества и $m_{раствора}$ - общая

масса раствора. Массовая доля (в %) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Молярная концентрация или *молярность* - величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C_м(X) = \nu(X) / V \qquad (12)$$

где $C_м(X)$ - молярная концентрация частиц X; $\nu(X)$ - количество вещества частиц X, содержащихся в растворе; V - объем раствора.

Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 литре раствора.

Молярная концентрация выражается размерностью моль/л и обозначается, как $C_м$ или М. Например, 0,01 М KOH - сантимолярный раствор гидроксида калия: 1 л такого раствора содержит 0,01 моль вещества или 0,01 моль·56 г/моль = 0,56 г KOH.

Растворимость - свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе. По растворимости вещества делятся на хорошо растворимые, мало растворимые и практически нерастворимые.

Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры и давления (для газов). Это процесс самопроизвольный.

Насыщенный раствор - раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества. Количественно растворимость выражается *концентрацией насыщенного раствора*, под которой понимают максимальное число граммов вещества, растворимое в 100 г растворителя при данной температуре. Это количество называют *коэффициентом растворимости* или просто *растворимостью* (L) вещества.

Кристаллогидраты - кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, например, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется кристаллизационной.

Электролиты - вещества, распадающиеся на ионы в растворах или расплавах и проводящие электрический ток (HCl, NaOH, NaCl и др.). Вещества, которые в тех же условиях на ионы не распадаются, называются неэлектролитами (N_2, $CHCl_3$, CH_4 и др.).

Распад электролитов на ионы при растворении их в растворителе называется *электролитической диссоциацией*.

Основные положения *теории электролитической диссоциации* (С. Аррениус, Д.И. Менделеев):

1. Диссоциация электролитов происходит под действием полярных молекул растворителя.

2. Диссоциация - *обратимый* процесс. Параллельно с распадом молекул на ионы протекает процесс соединения ионов в молекулы (ассоциация). Диссоциация сильных электролитов практически необратима.

3. Диссоциирующие молекулы распадаются на *катионы* - положительно заряженные - и *анионы* - отрицательно заряженные частицы.

4. Суммарный заряд всех катионов равен суммарному заряду всех анионов.

5. Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований проходит ступенчато, причем в основном идет по первой ступени.

Степень диссоциации (α) - это отношение числа распавшихся на ионы молекул (N) к общему числу растворенных молекул (N_0):

$$\alpha = N / N_0 \qquad (13)$$

или отношение молярной концентрации продиссоциировавших молекул электролита ($C_{дис.}$) к аналитической (взятой по приготовлению) концентрации растворенного вещества (C_0):

$$\alpha = C_{дис} / C_0 \qquad (14)$$

Степень диссоциации выражается в долях единицы или в процентах, зависит от концентрации и температуры. При уменьшении концентрации электролита степень его диссоциации всегда увеличивается.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные, средние и слабые. Сильные электролиты практически полностью распадаются на ионы, у слабых большая часть растворенного вещества находится в форме молекул. К сильным электролитам относятся многие минеральные кислоты (HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HClO_3$, $HMnO_4$), щелочи, почти все растворимые соли.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-; \qquad H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \leftrightarrows H^+ + SO_4^{2-};$$

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-; \; K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}; \; KHS \rightarrow K^+ + HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-}$$

Труднорастворимые соли образуют насыщенные растворы. Растворившаяся часть существует в виде ионов.

$$AgCl\downarrow \leftrightarrows AgCl_{р\text{-}р} \rightarrow Ag^+ + Cl^-$$

К слабым электролитам относятся многие неорганические кислоты, например, HF, H_2CO_3, H_2S, HCN, $HClO$, H_2SiO_3, H_3BO_3, практически все органические кислоты, гидроксид аммония и все нерастворимые гидроксиды. Вода является очень слабым амфотерным электролитом.

$$HClO \leftrightarrows H^+ + ClO^-; \quad NH_4OH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-; \quad H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

К средним электролитам относятся, например, H_2SO_3, H_3PO_4, HNO_2.

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

7.2. ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Реакции, протекающие в растворах между ионами, называются *ионными реакциями*. С участием ионов могут протекать как обменные, так и окислительно-восстановительные реакции.

При составлении ионных уравнений нужно следовать правилам:

1. Формулы сильных электролитов записывают в виде ионов.

2. Формулы слабых электролитов, малорастворимых и газообразных веществ, а также формулы оксидов металлов и неметаллов записывают в молекулярном виде.

3. Сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения.

Например, *молекулярное* уравнение:

$$KOH + NH_4Cl \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + H_2O + KCl,$$

полное ионное уравнение:

$$K^+ + OH^- + NH_4^+ + Cl^- \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + H_2O + K^+ + Cl^-,$$

сокращенное ионное уравнение:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Ионные уравнения имеют более общий характер по сравнению с молекулярными. Например, уравнение (а):

$$а)\ Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

выражает сущность многих молекулярных уравнений, например (б,в):

$$б)\ AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$
$$в)\ AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Хлорид натрия массой 10 г растворили в 15 г воды. Определите массовую долю соли в растворе.

Решение. Определим массу раствора хлорида натрия:

$$m_{раствора} = m_{вещества} + m_{растворителя} = 10 + 15 = 25\ г$$

Находим масовую долю вещества в растворе по формуле (11):

$$\omega_{вещества} = m_{вещества} / m_{раствора} = 10 : 25 = \underline{0.40\ (или\ 40\ \%)}$$

2. В воде массой 43 г растворили железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 7 г. Определите массовую долю сульфата железа в растворе.

Решение. Рассчитаем общую массу раствора:

$$m_р = m_в + m_{растворителя} = 43 + 7 = 50 \text{ г}$$

Определим массу сульфата железа в 7 г кристаллогидрата:

278 г (1 моль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ содержат 152 г (1 моль) $FeSO_4$

7 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ содержат x г $FeSO_4$

$$x = (7 \cdot 152) : 278 = 3.83 \text{ г}$$

Находим массовую долю вещества в растворе по формуле (11):

$$\omega_в = m_в / m_р = 3.83 : 50 = \underline{0.0765 \text{ (или } 7.65\ \%)}$$

3. К 500 мл 10 % раствора серной кислоты (ρ=1.07 г/мл) добавили 200 мл ее 20 % раствора (ρ=1.14 г/мл). Вычислить массовую долю кислоты в полученном растворе.

Решение. Найдем массы 10 % и 20 % растворов серной кислоты, а также содержание в них чистого вещества:

$$m_{раствора1} = V \cdot \rho = 500 \cdot 1.07 = 535 \text{ г}; \; m_{раствора2} = V \cdot \rho = 200 \cdot 1.14 = 228 \text{ г}$$

$$m_{вещества1} = \omega_{вещества1} \cdot m_{раствора1} = 0.1 \cdot 535 = 53.5 \text{ г}$$

$$m_{вещества2} = \omega_{вещества2} \cdot m_{раствора2} = 0.2 \cdot 228 = 45.6 \text{ г}$$

Находим общую массу раствора и массу серной кислоты в нем:

$$m_{раствора3} = m_{раствора1} + m_{раствора2} = 535 + 228 = 763 \text{ г}$$

$$m_{вещества3} = m_{вещества1} + m_{вещества2} = 53.5 + 45.6 = 99.1 \text{ г}$$

$$\omega_{вещества3} = m_{вещества3} / m_{раствора3} = 99.1 : 763 = \underline{0.13 \text{ (или } 13\ \%)}$$

4. Какие объемы воды и 20 % раствора аммиака (ρ=0.92 г/мл) необходимы для приготовления 500 мл 5% раствора аммиака (ρ=0.98 г/мл)?

Решение. Определим массу раствора, который необходимо приготовить, и массу растворенного в нем вещества:

$$m_{раствора1} = V \cdot \rho = 500 \cdot 0.98 = 490 \text{ г}$$

$$m_{вещества1} = \omega_{вещества1} \cdot m_{раствора1} = 0{,}05 \cdot 490 = 24.5 \text{ г}$$

Эта же масса аммиака должна содержаться и в растворе с ω = 0.2 (20 %) и массой $m_{вещества2}$, т.е. $m_{вещества2} = m_{вещества1}$.

Находим массу 20 % раствора аммиака:

$$m_{раствора2} = m_{вещества1} / \omega_{вещества2} = 24.5 : 0.2 = 122.5 \text{ г}$$

Вычислим объемы воды и 20 % раствора аммиака:

$$V_{раствора}(NH_3) = m_{раствора2} / \rho = 122.5 : 0.92 = 133.2 \text{ мл}$$

$$V(H_2O) = m_{воды} / \rho_{воды} = (490 - 122.5) : 1.0 = \underline{367.5 \text{ мл}}$$

5. Какую массу глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ надо добавить к 250 г воды для получения раствора с массовой долей безводной соли 0.05?

Решение. Обозначим массу глауберовой соли, которую необходимо добавить к воде, через x и вычислим содержание в ней сульфата натрия:

в 322 г (1 моль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ содержится 142 г (1 моль) Na_2SO_4

в x г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ содержится a г Na_2SO_4

$$a = 142\,x / 322 = 0.44\,x$$

Масса всего раствора равна $(250+x)$ г, масса содержащегося в нем сульфата натрия - $0.44\,x$. Следовательно, можем составить пропорцию:

в 100 г раствора Na_2SO_4 содержится 5 г Na_2SO_4

в $(250 + x)$ г раствора Na_2SO_4 содержится $0.44x$ г Na_2SO_4

$$x = \underline{32\text{ г}}$$

Аналогично для вычисления можно использовать формулу (11):

$$0.05 = 0.44\,x : (250 + x), \text{ откуда } x = \underline{32\text{ г}}$$

6. Сколько граммов гидроксида калия необходимо прибавить к 200 мл 15 % раствора КОН (ρ=1.12 г/мл), чтобы получить 20 % раствор?

Решение. Определим массу исходного раствора и содержание в нем КОН:

$$m_{раствора1} = V \cdot \rho = 200 \cdot 1.12 = 224 \text{ г}$$

$$m_{вещества1} = \omega_{вещества1} \cdot m_{раствора1} = 0.15 \cdot 224 = 33.6 \text{ г}$$

Обозначим массу добавляемого КОН через x. Тогда масса полученного раствора равна $(224+x)$, а масса растворенного в нем КОН - $(33.6+x)$ г.

На основании формулы (11) можем составить следующее уравнение:

$$0.2 = (33.6 + x) : (224 + x), \text{ то есть } x = \underline{14\text{ г}}$$

7. Какую массу 10% и 30% растворов хлорида натрия необходимо взять для приготовления 200 г раствора с массовой долей вещества 0.15?

Решение. 1-й *способ.* Обозначим массу первого раствора (10%) через x, второго (30%) - через y.

Тогда, используя формулу (11), можем составить систему уравнений:

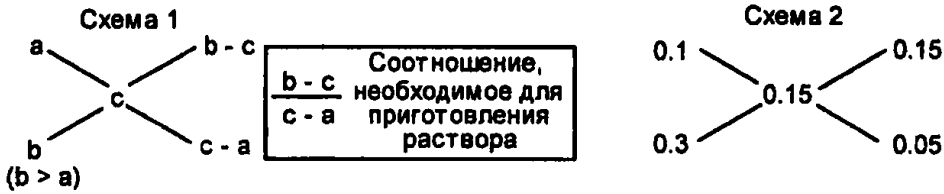
$$x + y = 200; \quad 0.1x + 0.3y = 0.15 \cdot 200$$

Решая эту систему уравнений, находим:

$$m_{раствора1} = x = \underline{150\text{ г}}, \; m_{раствора2} = y = \underline{50\text{ г}}.$$

2-й способ (метод квадрата Пирсона, правило креста). Записываем друг под другом массовые доли исходных растворов (a и b), а правее между ними - массовую долю раствора, который необходимо приготовить (c). Из большей массовой доли вычитаем заданную и записываем результат

справа вверху (b–c). Далее из заданной массовой доли вычитаем меньшую и записываем справа внизу (c–a) (см. схему 1):



Применяем этот метод для решения данной задачи (см. схему 2).

Числа 0.15 (b-c) и 0.05 (c-a) показывают, в каком массовом соотношении необходимо взять растворы с $\omega_{вещества1} = 0.1$ и $\omega_{вещества2} = 0.3$.

Таким образом, масса растворов составляет:

$$m_{раствора1} = m \cdot 0.15 / (0.15+0.05) = (200 \cdot 0.15) : 0.2 = \underline{150\ г}$$
$$m_{раствора2} = m \cdot 0.05 / (0.15 +0.05) = (200 \cdot 0.05) : 0.2 = \underline{50\ г}$$

8. В 200 мл воды растворили 4.48 л (н.у.) хлористого водорода. Определить массовую долю вещества в полученном растворе.

Решение. Находим массу воды и хлороводорода:

$$m_{воды} = V \cdot \rho = 200 \cdot 1.0 = 200\ г$$
$$m(HCl) = V(HCl) \cdot M / V_M = (4.48 \cdot 36.5) : 22.4 = 7.3\ г$$

Вычисляем массу образовавшегося раствора и массовую долю вещества в нем:

$$m_{раствора} = 200 + 7.3 = 207.3\ г;\ \omega_{вещества} = 7.3 : 207.3 = \underline{0.035\ (3.5\ \%)}$$

9. Определить молярную концентрацию раствора гидроксида натрия с массовой долей вещества в нем 0.2 и плотностью 1.22 г/мл.

Решение. Для решения необходимо взять произвольные значения массы (обычно 100 г) или объема (обычно 1 л) раствора. Например, возьмем для вычислений образец объемом 1 л. Масса 1 л раствора будет равна:

$$m_{раствора} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1.22 = 1220\ г$$

Масса гидроксида натрия в 1 л раствора равна:

$$m(NaOH) = m_{раствора} \cdot \omega = 1220 \cdot 0.2 = 244\ г$$

Количество вещества гидроксида натрия в этом объеме раствора будет составлять:

$$\nu(NaOH) = m(NaOH) / M(NaOH) = 244 : 40 = 6.1\ моль.$$

Таким образом, молярная концентрация вещества на основании формулы (12) - <u>6.1 моль/л</u>.

10. Найти массовую долю хлорида калия в 2М растворе (ρ=1.09 г/мл).

Решение. Как и в предыдущей задаче возьмем 1 л раствора и найдем количество вещества хлорида калия, содержащегося в нем, используя формулу (**12**):

$$\nu(KCl) = C_м(KCl) \cdot V(KCl) = 2 \cdot 1 = 2 \text{ моль}$$

Вычислим массу 1 л раствора хлорида калия и массу вещества, содержащегося в нем:

$$m_{раствора} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1.09 = 1090 \text{ г}$$

$$m(KCl) = \nu(KCl) \cdot M(KCl) = 2 \cdot 74.5 = 149 \text{ г}$$

Определим массовую долю вещества в растворе:

$$\omega(KCl) = 149 / 1090 = \underline{0.137\ (13.7\ \%)}$$

11. Коэффициент растворимости вещества в воде равен 12 г. Сколько воды необходимо взять для приготовления из 60 г вещества насыщенного раствора при той же температуре?

Решение.

Для растворения 12 г вещества необходимо взять 100 г воды,

для растворения 60 г вещества необходимо взять x г воды,

$$x = \underline{500 \text{ г}}$$

12. Коэффициент растворимости нитрата калия при 60 °С равен 110 г, а при 5 °С - 15 г. Сколько выпадет в осадок (выкристаллизуется) нитрата калия, если 840 г насыщенного при 60 °С раствора охладить до 5 °С?

Решение. Учитывая понятия о растворе и коэффициенте растворимости, можно записать следующее:

в 210 г насыщенного раствора KNO_3 (110 г соли и 100 г воды) содержится 110 г KNO_3, тогда в 840 г насыщенного раствора KNO_3 содержится x г KNO_3, откуда x = 440 г.

Следовательно, насыщенный при 60 °С раствор нитрата калия состоит из 440 г соли и 400 г (840 - 440) воды. При охлаждении раствора до 5 °С количество воды не меняется.

Определим количество соли, которое осталось в растворенном виде в 400 г воды при охлаждении раствора до 5 °С:

в 100 г воды при 5 °С растворяется 15 г соли

в 400 г воды при 5 °С растворяется x г соли

$$x = 60 \text{ г}$$

Следовательно, при охлаждении раствора нитрата калия в осадок в данном случае выпадет <u>380 г</u> (440 - 60) соли.

13. Определить молярную концентрацию ионов кальция и хлора в 0.1М растворе хлорида кальция (ρ=1.0 г/мл), если степень диссоциации соли в нем составляет 90 %.

Решение. Найдем молярную концентрацию соли в 2.22 % растворе:

m (1 л раствора) = 1000 г

m (соли в 1 л раствора) = 1000 · 0.0222 = 22.2 г

C_M(соли) = ν(соли в 1 л раствора) = m(соли) / M = 22.2 : 111 = 0.2 моль/л

Запишем уравнение диссоциации соли:

$$CaCl_2 = Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Из уравнения видно, что при полной диссоциации 1 моль хлорида кальция образует 1 моль ионов кальция и 2 моля ионов хлора. Следовательно, при степени диссоциации равной 90%, учитывая формулу (14), можно утверждать, что из 1 моля соли должно образоваться 0.9 и 1.8 молей ионов кальция и хлора, соответственно. На основании этого заключения можем определить концентрации ионов в данном случае:

1 моль/л хлорида кальция образует 0.9 моль/л ионов кальция

0.2 моль/л хлорида кальция образуют x моль/л ионов кальция

x = <u>0.18 моль/л</u>

1 моль/л хлорида кальция образует 1.8 моль/л ионов хлора

0.2 моль/л хлорида кальция образуют y моль/л ионов хлора

y = <u>0.36 моль/л</u>

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Запишите уравнения в полной и сокращенной ионной формах:

а) $2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Ca(NO_3)_2$

б) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$

в) $Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$

г) $FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2NaCl$

д) $NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$

2. По данной сокращенной ионной форме составить уравнения реакций в молекулярной форме:

а) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$; б) $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^0$;

в) $CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$; г) $NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2$

3. Гидроксид натрия массой 50 г растворили в 200 г воды. Определить массовую долю вещества в растворе.

4. Сколько литров сероводорода (н.у.) необходимо растворить в 60 мл воды для получения раствора с массовой долей 1.5 %?

5. Сколько граммов кристаллической соды ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) необходимо для приготовления 1 кг 5 % раствора, рассчитанного на безводную соль?

6. Для приготовления 5 % раствора сульфата магния было взято 400 г кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Найдите массу полученного раствора.

7. Сколько молей $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ необходимо прибавить к 100 молям воды, чтобы получить раствор с массовой долей сульфата магния 0.1?

8. Рассчитайте массовую долю сульфата меди в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в 450 мл воды.

9. Из 400 г 20% раствора при охлаждении выпадает 50 г растворенного вещества. Вычислите его массовую долю в охлажденном растворе.

10. Какие объемы воды и 60 % раствора серной кислоты (ρ=1.5 г/мл) необходимо взять для приготовления 100 мл раствора кислоты с массовой долей 30% (ρ=1.2 г/мл)?

11. Определите массу раствора с массовой долей карбоната натрия 0.1 и массу кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, которые надо взять для приготовления раствора массой 540 г с массовой долей Na_2CO_3, равной 0.15.

12. Какой объем газа необходимо взять при нормальных условиях для приготовления нашатырного спирта (10% раствор аммиака в воде) объемом 200 мл и плотностью 0.96 г/мл?

13. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 60% (ρ=1.5 г/мл) и раствора с массовой долей 30% (ρ=1.2 г/мл) надо взять для приготовления раствора серной кислоты массой 240 г и с массовой долей кислоты 50%?

14. Вычислите массовую долю фосфорной кислоты в растворе, полученном при растворении 71 г фосфорного ангидрида в 1026 г 85% раствора фосфорной кислоты.

15. Найдите массу серного ангидрида, которую необходимо растворить в 10 г 96 % раствора серной кислоты для получения 15% олеума (раствора серного ангидрида в серной кислоте)?

16. К 100 мл 96 % серной кислоты (ρ=1.84 г/мл) добавили 400 мл воды. Какова массовая доля кислоты в полученном растворе?

17. Сколько граммов оксида бария надо растворить в 1 л воды, чтобы получить 10 % раствор гидроксида бария?

18. Какова будет массовая доля кислоты в растворе, если к 40 мл 96 % азотной кислоты (ρ=1.5 г/мл) прилили 30 мл 48 % азотной кислоты (ρ=1.3 г/мл)?

19. Смешали 1 моль серной кислоты и 1 моль воды. Вычислите массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

20. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 9.3 % (ρ=1.05 г/мл) потребуется для приготовления раствора 0.35 М серной кислоты объемом 40 мл?

21. Через 100 г 10 % раствора соляной кислоты пропустили 2.66 л хлористого водорода. Определите массовую долю кислоты в полученном растворе.

22. Плотность 26 % раствора гидроксида калия равна 1.24 г/мл. Определить молярную концентрацию гидроксида калия в этом растворе.

23. Рассчитайте, сколько молей серной кислоты содержится в 2 л раствора с массовой долей кислоты 60 % (ρ=1.5 г/мл).

24. Определите массовую долю гидроксида натрия в его 0.002 М растворе, считая плотность раствора равной 1.

25. К раствору 3.5 М хлорида аммония объемом 80 мл и плотностью 1.05 г/мл прилили воду объемом 40 мл. Вычислите массовую долю соли в полученном растворе.

26. Для нейтрализации раствора гидроксида калия израсходовано 15 мл 60 % раствора азотной кислоты (ρ=1.4 г/мл). Сколько граммов 49 % раствора серной кислоты необходимо для нейтрализации того же количества щелочи?

27. Сколько мл 10 % раствора соляной кислоты (ρ=1.05 г/мл) необходимо взять для растворения 0.75 г карбоната бария?

28. Определите массовую долю гидроксида натрия в растворе, полученном взаимодействием 46 г металлического натрия с 564 мл воды.

29. Какой объем 20 % раствора серной кислоты (ρ=1.14 г/мл) израсходуется на нейтрализацию 4 г 13.16 % раствора гидроксида натрия?

30. Раствор содержал 33.1 г нитрата свинца(II). Для полного осаждения свинца в виде хлорида потребовалось 50 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора соляной кислоты.

31. К раствору, содержащему 0.15 моля хлорида меди(II), прилили 75 мл 4% раствора гидроксида натрия (ρ=1.05 г/мл). Сколько граммов осадка образуется?

32. При упаривании 38.2 мл 28% раствора гидроксида натрия (ρ=1.31 г/мл) получено 30 г раствора. Какова массовая доля щелочи в растворе после упаривания? Какой объем 10% азотной кислоты (ρ=1.07 г/мл) потребуется для нейтрализации этого раствора щелочи?

33. Коэффициент растворимости вещества равен 20 г. Сколько вещества находится в 600 г насыщенного раствора?

34. Сколько выделится нитрата бария из раствора, насыщенного при 100 °С и охлажденного до 0 °С, если было взято 50 мл воды (растворимость соли при 100 °С составляет 34.2 г, при 0 °С - 5 г).

35. Растворимость хлората калия при 70 °С равна 30.2 г, а при 30 °С - 10.1 г в 100 г воды. Сколько граммов хлората калия выделится из 70 г насыщенного раствора, если его охладить до 30 °С?

36. Раствор с массовой долей нитрата серебра 0.82 является насыщенным при температуре 60 °С. При охлаждении этого раствора массой 140 г до температуры 10 °С в осадок выпала соль массой 71.2 г. Вычислите коэффициент растворимости нитрата серебра при температуре 10 °С.

37. Вычислить массу ионов Ca^{2+} и Cl^-, содержащихся в 500 мл 0.1 М раствора хлорида кальция, если считать диссоциацию полной.

38. Определите концентрацию гидроксильных ионов (в моль/л), считая диссоциацию полной, в растворе гидроксида бария с массовой долей 0.01 (ρ=1.0 г/мл).

39. Сколько содержится моль ионов водорода в 4 л 0,1 М раствора хлороводородной кислоты, если степень диссоциации ее равна 96 %.

40. Вычислите молярную концентрацию ионов водорода в 0.2 % растворе плавиковой кислоты (ρ=1,0 г/мл), если степень ее диссоциации равна 2 %.

41. Определите массовую долю хлорида железа(III) в растворе (ρ=1.02 г/мл), в котором при полной диссоциации соли суммарная концентрация всех ионов составляет 0.8 моль/л.

Ответы:

3. 0.20. **4**. 0.6 л. **5**. 135 г. **6**. 3.90 кг. **7**. 1.89 моля. **8**. 6.4 %. **9**. 0.086. **10**. 60 мл, 40 мл. **11**. 440 г и 100 г. **12**. 25.3 л. **13**. 106.7 мл и 66.7 мл. **14**. 88.4 %. **15**. 3.86 г. **16**. 0.30. **17**. 98 г. **18**. 77.1 %. **19**. 0.845. **20**. 14.05 мл. **21**. 0.137. **22**. 5.76 моль/л. **23**. 18.37 моль. **24**. $8 \cdot 10^{-5}$. **25**. 0.12. **26**. 20 г. **27**. 2.7 мл. **28**. 13.2 %. **29**. 2.85 мл. **30**. 4 моль/л. **31**. 3.8 г. **32**. 0.467, 206.1 мл. **33**. 100 г. **34**. 14.6 г. **35**. 10.81 г. **36**. 173. **37**. 2.0 г Ca^{2+}, 3.55 г Cl^-. **38**. 0.117 моль/л. **39**. 0.384. **40**. $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **41**. 0.032.

ГЛАВА 8. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

8.1. ПОНЯТИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Раздел химии, изучающий скорости и механизмы протекания реакций, называется *химической кинетикой*.

Скорость химической реакции - это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы (измеряется в моль/л · сек).

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} \qquad (15)$$

Знак "+" ставится в случае измерения концентраций продуктов реакций, знак "–" - в случае измерения концентраций реагентов.

Основными факторами, влияющими на скорость реакции, являются природа реагирующих веществ, концентрация вещества (для газов - давление), температура и наличие катализатора. На скорость химических процессов могут влиять также измельчение (для твердых веществ), облучение и другие факторы.

8.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *законом действующих масс для скорости химической реакции* (К. Гульдберг и П. Вааге).

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов, возведенных в некоторые степени.

Для реакции $aA + bB \rightarrow X$ *кинетическое уравнение* согласно закону действующих масс имеет вид:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n, \qquad (16)$$

где v - скорость химической реакции; [A], [B] - молярные концентрации, соответственно, веществ A и B; k - коэффициент пропорциональности, иначе *константа скорости реакции*.

При [A]=[B]=1 моль/л скорость химической реакции (v) равна ее константе (k), которая зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от концентрации веществ.

Степени m и n - экспериментально находимые величины, именуемые *порядками химической реакции*. Числа m и n - *частные порядки реакции* по веществам A и B, их сумма - *общий порядок реакции*. Порядки реакции показывают, как именно ее скорость зависит от концентрации. Только в случае одностадийных процессов (в последующем при решении задач будем считать все процессы одностадийными) величины m и n равны стехиометрическим коэффициентам реакции (m = a, n = b):

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

Чаще всего $m \neq a$, $n \neq b$, так как большинство реакций проходит по сложному многостадийному механизму. В частности, ферментативная реакция биологического окисления глюкозы проходит в 38 стадий.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Исходя из вышесказанного очевидно, что *кинетическое уравнение не отражает механизма реакций*. Оно применимо только к каждой отдельной стадии процесса. Кинетическое уравнение суммарной реакции определяется *ходом самой медленной (лимитирующей) стадии процесса*.

Следует отметить, что основной закон химической кинетики не учитывает концентрации веществ, находящихся в твердом состоянии, так как они реагируют только на поверхности, которая остается неизменной, и следовательно, концентрации остаются примерно постоянными. Величина площади поверхности учитывается в константе скорости реакции.

$$C_{(тв.)} + O_{2(газ)} \rightarrow CO_{2(газ)} \qquad v = k\,[O_2]$$

8.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

При повышении температуры скорость химических реакций обычно возрастает. Для реакций, протекающих при температурах, близких к комнатной, зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа* (1879): **скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов.**

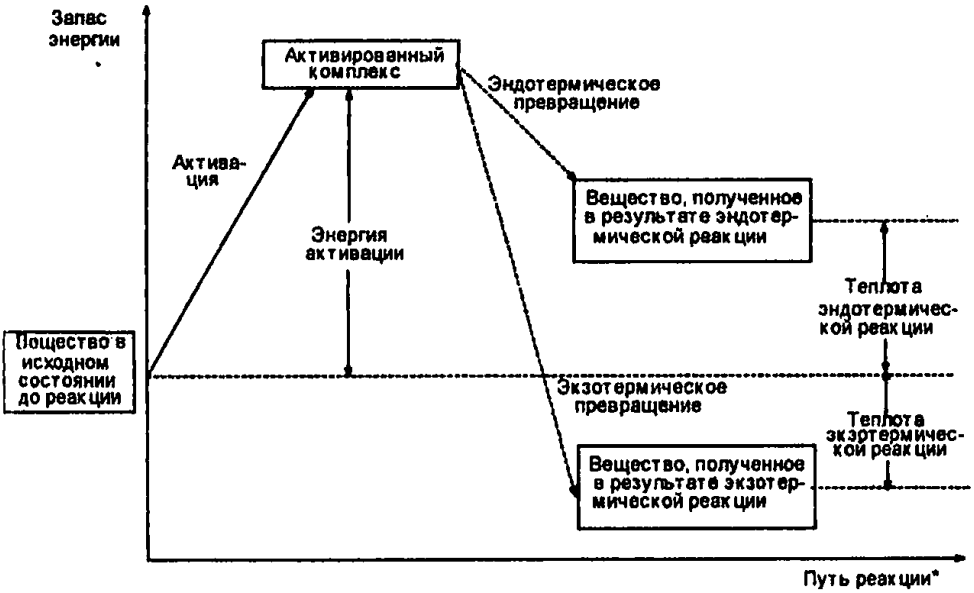
Математически эта зависимость может быть выражена формулой:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}} \quad . \qquad (17)$$

где v_2 и v_1 - скорости реакции при температурах t_2^0 и t_1^0, соответственно, γ - температурный (термический) коэффициент Вант-Гоффа ($\gamma \approx 2$-4).

8.4. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Не всякое соударение молекул приводит к взаимодействию. Реагируют только так называемые "активные" молекулы, обладающие *энергией активации* (E_a), смысл которой иллюстрирует нижеприведенная схема:



*Путь реакции - это набор промежуточных реакций и образующихся в них промежуточных соединений.

Энергия активации - это энергия, которая необходима молекуле для разрыва старых связей и образования новых, т.е. для образования активированного комплекса.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и является характеристикой каждой реакции. С повышением температуры число "активных" молекул растет, скорость реакции увеличивается.

8.5. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Катализатор - это вещество, которое, участвуя в химической реакции, изменяет ее скорость, оставаясь неизменным.

Все сложные реакции в живых организмах осуществляются с помощью биологических катализаторов - ферментов. Помимо изменения скорости реакции катализатор способен изменять ее направление:

$$4KClO_3 \xrightarrow{\text{без кат.}} KCl + 3KClO_4; \qquad 2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Катализаторы бывают *положительные* и *отрицательные*. Положительные катализаторы увеличивают скорость реакций; отрицательные (*ингибиторы*) - замедляют. К ингибиторам относятся различные консерванты, антиоксиданты. Их используют в тех случаях, когда хотят уменьшить скорость таких процессов, как коррозия, гниение, замедлить протекание реакций, идущих со взрывом.

Изменение скорости реакции в присутствии катализаторов называется *катализом*. Катализ подразделяется на:

а) гомогенный - реагирующие вещества и катализатор находятся в одном и том же агрегатном состоянии:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO} 2SO_3$$

б) гетерогенный - реагирующие вещества и катализатор представляют систему, состоящую из разных фаз, между которыми существует поверхность раздела:

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_6$$

в) микрогетерогенный, когда частицы катализатора имеют размеры, большие, чем у обычных молекул, но недостаточные для того, чтобы создать поверхность раздела фаз (биокаталитические процессы):

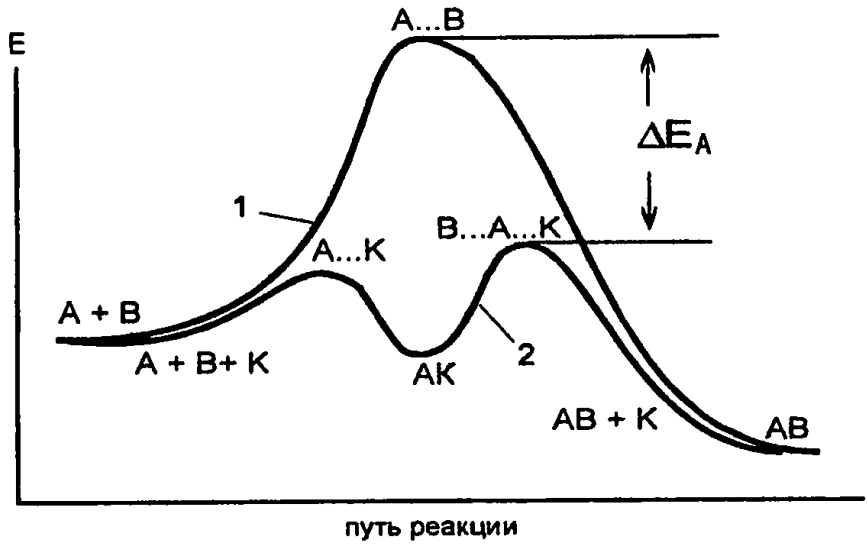
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

В соответствии с теорией промежуточных соединений механизм действия катализаторов объясняется образованием промежуточных соединений (молекул, ионов, адсорбционных соединений):

$$A + K \rightarrow AK; \qquad AK + B \rightarrow AB + K$$

Суммарный процесс: $A + B \rightarrow AB$

Механизм реакции с участием катализатора удобно проследить на нижеприведенной схеме:



Кривая 1 показывает изменение потенциальной энергии в системе при протекании реакции без катализатора, кривая 2 - в процессе каталитической реакции.

Эта кривая имеет два энергетических барьера. Первый отвечает энергии активации, необходимой для образования активированного комплекса A...K, второй - для образования активированного комплекса B...AK. Минимум на кривой соответствует образованию промежуточного соединения AK.

Энергия активации каталитического процесса значительно меньше, чем некаталитического, что объясняет более высокую скорость реакции с участием катализатора. Ингибиторы увеличивают энергию активации и тем самым уменьшают скорость реакции.

Кроме изменения энергии активации катализатор также увеличивает вероятность благоприятной ориентации молекул в момент соударения, разворачивания молекулы нужным образом.

Избирательность действия катализаторов можно продемонстрировать следующими примерами:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O, \quad \text{но!} \quad C_2H_5OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2$$

Каталитические яды снижают или уничтожают активность катализатора. Так, соединения мышьяка, ртути, свинца оказывают отравляющее действие на платиновые катализаторы.

Промоторы, наоборот, усиливают действие катализаторов. Например, железо и алюминий промотируют платину.

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Во сколько раз нужно увеличить давление, чтобы скорость реакции $2NO_{(газ)} + O_{2(газ)} \rightarrow 2NO_{2(газ)}$ увеличилась в 1000 раз?

Решение. Запишем закон действующих масс для данной реакции при первоначальном давлении, приняв ее за одностадийную:

$$v_o = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

При увеличении давления в x раз путем сжатия концентрация каждого вещества увеличится в x раз, а скорость реакции при этом увеличится, по условию, в 1000 раз, т.е. $v_1 = 1000 \cdot v_o$.

В этом случае кинетическое уравнение будет выглядеть так:

$$v_1 = k \cdot (x \cdot [NO])^2 \cdot (x \cdot [O_2]) = x^3 \cdot v_o, \text{ то есть } x^3 \cdot v_o = 1000 \cdot v_o$$

Отсюда, $x^3 = 1000$, следовательно, $x = 10$.

Таким образом, чтобы увеличить скорость данной реакции в 1000 раз, нужно увеличить давление в <u>10 раз.</u>

2. Как изменится скорость химической реакции

$$2Fe_{(тв.)} + 3Cl_{2(газ)} \rightarrow 2FeCl_{3(тв.)}$$

если давление в системе увеличить в 5 раз?

Решение. Концентрация железа (твердого вещества) не входит в кинетическое уравнение прямой реакции, поэтому оно будет выглядеть так:

$$v_o = k \cdot [Cl_2]^3$$

При увеличении давления в 5 раз концентрация хлора увеличится тоже в 5 раз и скорость реакции будет равна:

$$v_1 = k \cdot (5 \cdot [Cl_2])^3 = 125 \cdot k \cdot [Cl_2]^3 = 125 \cdot v_o$$

Таким образом, скорость реакции увеличится <u>в 125 раз</u>.

3. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3.5 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10^0. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 30^0 до 85 ^{0}C?

Решение. По правилу Вант-Гоффа скорость реакции v_1 при температуре t_1 связана со скоростью реакции v_2 при температуре t_2 следующим образом:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}$$

Подставим в это уравнение данные из условия задачи:

$$v_2 = v_1 \cdot 3.5^{\frac{85-30}{10}} = v_1 \cdot 3.5^{5.5} = 982.6 \cdot v_1$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в 982.6 раза.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В трех закрытых сосудах одинакового объема проводят независимо друг от друга реакции получения галогеноводородов. Через 30 с после начала реакции в первом сосуде получено 11.1 г HCl, во втором сосуде - 16.2 г HBr, в третьем сосуде - 19.2 г HI. Укажите номер сосуда, в котором реакция протекает с большей скоростью.

2. Напишите согласно закону действующих масс кинетическое уравнение реакций:

а) $2NO_{(газ)} + Cl_{2(газ)} \rightarrow 2NOCl_{(газ)}$; б) $CaO_{(тв.)} + CO_{2(газ)} \rightarrow CaCO_{3(тв.)}$

3. Как изменится скорость реакции

$$A_{2(газ)} + 2B_{(газ)} \rightarrow 2AB_{(газ)}$$

протекающей непосредственно между молекулами в закрытом сосуде, если увеличить давление в 6 раз?

4. Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции

$$2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} \rightarrow 2SO_{3(газ)}$$

если при постоянной температуре уменьшить в четыре раза давление газовой смеси?

5. Как изменится скорость реакции

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

протекающей в водном растворе, если реакционную смесь разбавить водой в 2 раза?

6. На сколько градусов надо понизить температуру в реакционной смеси для уменьшения скорости реакции в 27 раз, если температурный коэффициент реакции равен 3?

7. Скорость реакции гидролиза дипептида ферментом хемотрипсином в водном растворе при температуре 25 ^{0}C равна 125 условных единиц/мкг фермента, а при 32 ^{0}C - 175 условных единиц/мкг фермента. Чему равен температурный коэффициент данной реакции?

8. Две реакции при 10 ^{0}C протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент первой равен 2, второй - 3. Как будут относиться скорости этих реакций, если провести их при 40 ^{0}C?

Ответы :

1. В первом. 3. Увеличится в 216 раз. 4. Уменьшится в 64 раза. 5. Уменьшится в 8 раз. 6. На 30^0. 7. 1.6. 8. 8 : 27.

ГЛАВА 9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

9.1. ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

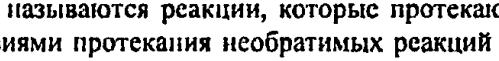
Химические реакции разделяются на обратимые и необратимые.

Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении. Условиями протекания необратимых реакций являются следующие факторы:

а) выделение газа:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + 2NaCl$$

б) выпадение осадка:



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

в) образование малодиссоциированного соединения (например, воды):

$$HCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl$$

г) выделение большого количества тепла:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO + Q \text{ (603 кДж/моль)}$$

Обратимыми называются реакции, которые протекают одновременно в прямом и обратном направлениях, например:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3; \qquad CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$$

Химическое равновесие - это состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Равновесие называется *динамическим* или *подвижным*, так как после достижения состояния равновесия и прямая, и обратная реакция по-прежнему идут, хотя видимых изменений в системе не происходит.

Закон действующих масс для химического равновесия выражается следующим образом:

$$\text{если:} \quad aA + bB \leftrightarrows cC + dD\,, \quad \text{то} \quad K_p = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b} \qquad (18)$$

где K_p - константа равновесия процесса, $[A]_p$, $[B]_p$, $[C]_p$, $[D]_p$ - молярные *равновесные* концентрации веществ A, B, C и D.

Если $K >> 1$, то равновесие смещено вправо, если $K << 1$ - влево.

Отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к такому же произведению молярных концентраций исходных веществ, есть величина постоянная при постоянной температуре.

Поскольку выражение для константы равновесия является следствием кинетических уравнений, в него не могут входить концентрации твердых веществ:

$$C_{(тв.)} + CO_{2(газ)} \leftrightarrows 2CO_{(газ)}\,; \qquad K_p = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

При изменении условий реакции равновесие может нарушаться (смещаться). Если при этом увеличивается скорость прямой реакции, то говорят о смещении равновесия вправо, обратной - влево.

Направление смещения определяется *принципом Ле-Шателье* (1884).

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру или давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.

Катализатор, влияющий на скорость установления равновесия, не влияет на его смещение, т.к. ускоряет и прямую, и обратную реакцию в равной степени.

9.2. СПОСОБЫ СМЕЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Положение равновесия можно смещать, изменяя концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Так, при гидролизе иона аммония

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+$$

увеличение концентрации исходных веществ (например, воды), либо уменьшение концентрации продуктов (например, связывание иона водорода добавлением щелочи) в соответствии с принципом Ле-Шателье приведет к смещению равновесия вправо.

Уменьшение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции, так как при этом тепло выделяется, что противодействует понижению температуры, и наоборот. Реакция синтеза аммиака экзотермична, поэтому при повышении температуры равновесие смещается влево, в сторону исходных веществ.

$$N_{2(газ)} + 3H_{2(газ)} \leftrightarrows 2NH_{3(газ)} \qquad \Delta H = -52 \text{ кДж/моль}$$

Однако, известно, что синтез аммиака проводят при высокой температуре (≈450 °С), которая необходима для разрушения молекулы азота.

Для реакций с участием *газообразных* веществ при повышении давления (и следовательно, увеличении концентраций веществ) равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газа (т.е. в сторону уменьшения концентраций веществ). Например, при синтезе аммиака увеличение давления смещает равновесие в сторону его образования:

$$\underset{4\text{ моль}}{N_{2(газ)} + 3H_{2(газ)}} \rightleftarrows \underset{2\text{ моль}}{2NH_{3(газ)}}$$

В следующем примере давление смещает равновесие в сторону обратной реакции, так как именно она протекает с уменьшением числа молей газообразных веществ:

$$C_{(тв.)} + \underset{1\text{ моль}}{CO_{2(газ)}} \rightleftarrows \underset{2\text{ моль}}{2CO_{(газ)}}$$

Равновесие при изменении давления не смещается, когда число молекул (или молей) газов в правой и левой частях уравнения равно:

$$\underset{2\text{ моль}}{N_{2(газ)} + O_{2(газ)}} \rightleftarrows \underset{2\text{ моль}}{2NO_{(газ)}}$$

ОБУЧАЮЩАЯ ЗАДАЧА

В ходе реакции синтеза аммиака при постоянном объеме в некоторый момент времени концентрации азота, водорода и аммиака оказались равными соответственно 2, 5 и 3 моль/л. Вычислить исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Запишем уравнение синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

Из уравнения следует, что для образования 3 молей аммиака израсходовано 1.5 моля азота и 4.5 моля водорода. В конечный момент времени равновесные концентрации азота и водорода, по условию задачи - 2 и 5 молей. Очевидно, что исходная концентрация каждого из этих веществ равна сумме количества прореагировавшего вещества и количества вещества, которое осталось в конечный момент времени:

$$[N_2]_{нач.} = [N_2]_{прореаг.} + [N_2]_{кон.} = 1.5 \text{ моль} + 2 \text{ моль} = \underline{3.5 \text{ моль}}$$
$$[H_2]_{нач.} = [H_2]_{прореаг.} + [H_2]_{кон.} = 4.5 \text{ моль} + 5 \text{ моль} = \underline{9.5 \text{ моль}}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какие из указанных ниже реакций и почему являются практически необратимыми? Напишите эти реакции в полном и сокращенном ионном виде:

а) $NaCl_{(раствор)} + H_2SO_{4(раствор)} \rightarrow \ldots$; б) $NaCl_{(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow \ldots$;
в) $KNO_3 + HCl \rightarrow \ldots$; г) $K_2CO_3 + HNO_3 \rightarrow \ldots$;
д) $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow \ldots$; е) $ZnCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow \ldots$.

2. С повышением температуры смещается влево равновесие:

$$2H_{2(газ)} + S_{2(газ)} \leftrightarrows 2H_2S_{(газ)}$$

Какая это реакция - экзо- или эндотермическая?

3. Для каких из приведенных реакций изменение давления не оказывает влияния на смещение равновесия:

а) $CO_{(газ)} + Cl_{2(газ)} \leftrightarrows COCl_{2(газ)} + Q$

б) $H_{2(газ)} + I_{2(газ)} \leftrightarrows 2HI_{(газ)} + Q$

в) $CO_{2(газ)} + C_{(тв.)} \leftrightarrows 2CO_{(газ)} - Q$

г) $CO_{2(газ)} + H_{2(газ)} \leftrightarrows CO_{(газ)} + H_2O_{(газ)} - Q$

д) $2NO_{2(газ)} \leftrightarrows N_2O_{4(ж)} + Q$

4. В каких из перечисленных реакций (см. задачу 3) равновесие сдвинется вправо при увеличении температуры системы?

5. В какую сторону сместится равновесие реакций а), в) и г), приведенных в задаче 3, при увеличении концентрации оксида углерода(II)?

6. Напишите выражение закона действующих масс для химического равновесия следующих реакций:

а) $4HCl_{(газ)} + O_{2(газ)} \leftrightarrows 2Cl_{2(газ)} + 2H_2O_{(газ)}$

б) $CO_{(газ)} + Cl_{2(газ)} \leftrightarrows COCl_{2(газ)}$

Cl - C - O - Cl

в) $3Fe_{(тв.)} + 4H_2O_{(газ)} \leftrightarrows Fe_3O_{4(тв.)} + 4H_{2(газ)}$

7. Рассчитать константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции:

$$CO_{(газ)} + H_2O_{(газ)} \leftrightarrows CO_{2(газ)} + H_{2(газ)},$$

учитывая, что в состоянии равновесия концентрации участвующих в ней веществ были равны: [CO] = 0.16 моль/л, $[H_2O]$ = 0.32 моль/л, $[CO_2]$ = 0.32 моль/л, $[H_2]$ = 0.64 моль/л.

8. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе

$$2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} \leftrightarrows 2SO_{3(газ)}$$

составляли: $[SO_2]$ = 0.04 моль/л, $[O_2]$ = 0.06 моль/л, $[SO_3]$ = 0.02 моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы(IV) и кислорода.

9. Рассчитать равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции, приведенной в задаче 7, если исходные концентрации веществ равны: [CO] = 0.1 моль/л, $[H_2O]$ = 0.4 моль/л, а константа равновесия при данной температуре равна единице.

Ответы:

1. б, г, д, е. **2.** Экзотермическая. **3.** б, г. **4.** в, г. **5.** а) вправо, в) влево, г) влево. **7.** 4. **8.** K_p = 4.167; $[SO_2]$ = 0.06 моль/л, $[O_2]$ = 0.07 моль/л. **9.** [CO] = 0.1 моль/л, $[H_2O]$ = 0.32 моль/л, $[CO_2]$ = $[H_2]$ = 0.08 моль/л.

ГЛАВА 10. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

10.1. ОКСИДЫ

Оксиды - соединения элемента с кислородом, имеющим степень окисления -2. Общая формула оксидов $Э_mO_n$, где m - число атомов элемента, а n - число атомов кислорода.

Оксиды, не образующие кислот, оснований и солей при обычных условиях, называются *несолеобразующими*. К ним относят N_2O, NO, CO. Однако, последний при нагревании с твердым NaOH образует соль муравьиной кислоты $HCOOH$, что позволяет считать этот оксид солеобразующим.

Солеобразующие оксиды подразделяются на кислотные, основные и амфотерные (обладающие двойственными свойствами). Неметаллы образуют только кислотные оксиды. Металлы - все основные и амфотерные, а также некоторые кислотные оксиды.

При комнатной температуре большинство оксидов - твердые вещества (CuO, Fe_2O_3 и др.), некоторые - жидкости (H_2O, Cl_2O_7 и др.) и газы (NO, SO_2 и др.). Химическая связь в оксидах - ионная, либо ковалентная.

Оксиды имеют определенное *медико-биологическое значение*. При лечении кожных заболеваний используют мазь на основе ZnO, в офтальмологии - мази на основе HgO. При повышенной кислотности желудочного сока готовят лекарственные препараты с использованием MgO. Вода, насыщенная углекислым газом, применяется для лечебных ванн. Анестезирующим действием обладает N_2O ("веселящий газ"), входящий в состав газовой смеси для наркоза.

Номенклатура оксидов

Если элемент, образующий оксид, имеет единственную валентность, то ее в названии оксида можно не указывать: Na_2O - оксид натрия. Если же элемент образует несколько оксидов, то это необходимо: Mn_2O_7 - оксид марганца(VII). По систематической номенклатуре, требующей полного отражения состава соединения, оксиды называют так: CrO - хром оксид, Cr_2O_3 - дихром триоксид.

Химические свойства оксидов

Кислотным оксидам соответствуют кислоты, которые могут быть получены из оксидов прямо или косвенно. Большинство кислотных оксидов взаимодействует с водой (кроме SiO_2, Bi_2O_5 и др.) с образованием кислот:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4\,; \qquad N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

Все кислотные оксиды реагируют с основными и амфотерными оксидами, с основаниями, образуя соли.

$$CO_2 + CaO \rightarrow CaCO_3\,; \quad SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Основным оксидам соответствуют основания. Например:

$$Na_2O \longrightarrow NaOH\,; \quad CuO \longrightarrow Cu(OH)_2$$

Среди основных оксидов с водой взаимодействуют только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH\,; \quad BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$$

Все основные оксиды при реакции с кислотными оксидами или кислотами образуют соли:

$$MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$$

Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды.

$$ZnO \longrightarrow Zn(OH)_2 \equiv H_2ZnO_2$$
$$Al_2O_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \equiv H_3AlO_3 \longrightarrow HAlO_2 + H_2O$$

Амфотерные оксиды в воде не растворяются. Они образуют соли:
1) при взаимодействии с сильными кислотами (как основные оксиды):

$$Al_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

2) при реакции со щелочами (как кислотные оксиды):

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O \text{ (в расплаве)}$$
$$Al_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] \text{ (в растворе)}$$

3) при нагревании с кислотными или основными оксидами:

$$ZnO + SO_3 \xrightarrow{t} ZnSO_4; \quad Na_2O + ZnO \xrightarrow{t} Na_2ZnO_2$$

Получение оксидов

1) Взаимодействие простых веществ с кислородом:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \quad 2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$

2) Разложение сложных веществ:
а) дегидратация кислородсодержащих кислот:

$$H_2CO_3 \leftrightarrows CO_2 + H_2O$$
$$H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$$

б) дегидратация нерастворимых оснований при нагревании:

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CuO + H_2O$$

в) термическое разложение некоторых солей:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$$
$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

3) Горение органических соединений:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

4) Взаимодействие H_2SO_4 (конц.) и HNO_3 с металлами:

$$Cu + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$3Ag + 4HNO_3 \text{ (разб.)} \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

10.2. ГИДРОКСИДЫ

При взаимодействии оксидов с водой (реально или формально) образуются гидраты оксидов - *гидроксиды*. Гидроксиды образованы атомами элемента $Э^{+}$ (кроме фтора) и группой OH. Общая формула гидроксидов **Э(OH)**$_x$, где x = 1÷6. Форма гидроксидов с x>2, содержащая больше атомов кислорода и водорода, называется *орто*-формой, а форма с меньшим числом вышеназванных атомов - *мета*-формой. Другими словами, мета- и орто-гидроксиды отличаются содержанием воды. Гидроксиды делятся на три группы - кислотные (кислоты), основные (основания) и амфотерные.

10.2.1. ОСНОВАНИЯ

Основания - сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла (или иона NH_4^+) и одной или нескольких гидроксогрупп OH, способных замещаться на кислотный остаток. Общая формула оснований **Me(OH)**$_x$, где *x* равно степени окисления металла. Все основные гидроксиды находятся в орто-форме. При наименовании оснований для элементов, проявляющих переменную степень окисления, следует указать ее величину: $Fe(OH)_3$ - гидроксид железа(III).

Классифицировать основания можно следующим образом:

1) по растворимости в воде основания делятся на растворимые (щелочи и NH_4OH) и нерастворимые (все остальные основания);

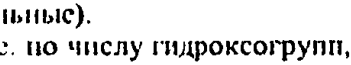
2) по степени диссоциации основания подразделяют на сильные (щелочи) и слабые (все остальные).

3) по кислотности, т.е. по числу гидроксогрупп, способных замещаться на кислотные остатки: на однокислотные (NaOH), двухкислотные [$Ca(OH)_2$], трехкислотные [$Al(OH)_3$].

Химические свойства оснований

Общие свойства оснований обусловлены наличием в их растворах иона OH^-, создающего в растворе щелочную среду.

1) Взаимодействие с кислотными оксидами:



$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

2) Реакция с кислотами (реакция *нейтрализации*):

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

3) Взаимодействие с солями (только в том случае, если при действии растворимого основания на соль выпадает осадок или выделяется газ):

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$NH_4Cl_{(крист.)} + KOH_{(конц)} \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + KCl + H_2O$$

$$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaOH$$

Получение оснований

I. Получение щелочей.

1) Взаимодействие щелочных или щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow; \quad Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

2) Электролиз растворов хлоридов щелочных металлов:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2\,(\text{на аноде}) + H_2\,(\text{на катоде}) + 2NaOH$$

II. Нерастворимые основания получают из солей действием щелочей:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

10.2.2. КИСЛОТЫ

Кислоты - сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться катионами металла (или ионами аммония). Общая формула кислот: $\mathbf{H_xAn}$, где *An* - кислотный остаток, *x* - число атомов водорода, равное заряду кислотного остатка.

Кислоты классифицируют:

а) по содержанию атомов кислорода в молекуле - на бескислородные (HCl) и кислородсодержащие (H_2SO_4);

б) по основности, т.е. числу атомов водорода, способных замещаться на металл - на одноосновные (HCN), двухосновные (H_2S) и т.д.;

в) по электролитической силе - на сильные и слабые. Наиболее потребляемыми сильными кислотами являются разбавленные водные растворы HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$.

В медицине при недостаточной кислотности желудочного сока используют разбавленные растворы хлороводородной (соляной) кислоты. Находит применение и борная кислота (H_3BO_3) в качестве противовоспалительного и противомикробного средства.

Химические свойства кислот

Общие свойства кислот в водных растворах обусловлены присутствием ионов H^+, образующихся при диссоциации молекул кислоты, таким образом, кислоты - это доноры протонов: $H_xAn \leftrightarrows xH^+ + An^{x-}$.

1) Взаимодействие с металлами.

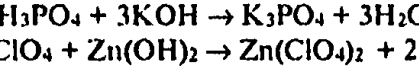
Характер продуктов реакций зависит от природы и концентрации кислот и от активности металлов. Разбавленные кислоты (кроме HNO_3) взаимодействуют с металлами, находящимися в ряду напряжений металлов левее водорода, образуя соль и вытесняя водород из кислоты.

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

2) Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами.

$$H_2S + CaO \rightarrow CaS + H_2O\ ; \quad 6HNO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

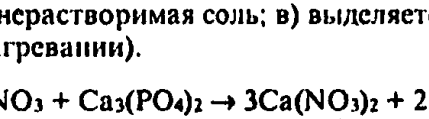
3) Взаимодействие с основаниями и амфотерными гидроксидами.



$$H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$
$$2HClO_4 + Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(ClO_4)_2 + 2H_2O$$

4) Взаимодействие с солями.

Возможно только в том случае, если образуется: а) более слабая кислота (в растворе); б) нерастворимая соль; в) выделяется газ (часто реакция идет без воды, при нагревании).



а) $6HNO_3 + Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$

б) $H_2S + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$

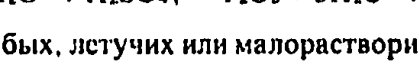
в) H_2SO_4(конц.) $+ 2NaCl$(крист.) $\rightarrow 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$

Получение кислот

1) Взаимодействие кислотных оксидов с водой:

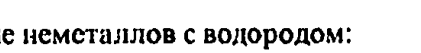
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4\ ; \qquad P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

2) Вытеснение слабых, летучих или малорастворимых кислот из солей:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$
$$K_2S + 2HBr \rightarrow 2KBr + H_2S\uparrow$$
$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3\,(H_2O + SiO_2\downarrow)$$

3) Взаимодействие неметаллов с водородом:



$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

10.2.3. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Амфотерные гидроксиды - сложные вещества, имеющие свойства и кислот, и оснований.

Все амфотерные гидроксиды плохо растворяются в воде, хорошо - в кислотах и щелочах. Диссоциацию амфотерных гидроксидов в кислой и

основной средах, например, гидроксида цинка, можно выразить следующим уравнением:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrows Zn(OH)_2 \equiv H_2ZnO_2 \leftrightarrows 2H^+ + ZnO_2^{2-}$$

в кислой среде в основной среде

Химические свойства амфотерных гидроксидов

1) Взаимодействие с кислотами:

$$Zn(OH)_2 + 2HBr \rightarrow ZnBr_2 + 2H_2O$$

2) Взаимодействие со щелочами:

а) сплавление с твердой щелочью:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

б) взаимодействие с растворами щелочей:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$ (тетрагидроксоцинкат натрия)

10.3. СОЛИ

Соли - продукты замещения (полного или частичного) атомов водорода в молекулах кислот катионами металла (а также ионами аммония), либо гидроксо-групп в молекулах оснований кислотными остатками.

Соли делятся на средние, кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные.

Средние соли - это продукты полного замещения атомов водорода кислоты атомами металла или гидроксо-групп основания кислотными остатками. Средние соли образуют все кислоты и основания, независимо от их основности или кислотности. Состав средних солей можно представить общей формулой Me_xAn_y, где x - число катионов металла, равное заряду аниона, y - число анионов (кислотных остатков), равное заряду катиона металла.

Кислые соли - это продукты *неполного* замещения атомов водорода в молекулах *только* многоосновных кислот катионами металла.

$$H_2SO_4 \xrightarrow{+NaOH} NaHSO_4 \xrightarrow{+NaOH} Na_2SO_4$$

двухосновная кислота кислая соль средняя соль

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксо-групп в молекулах *только* многокислотных оснований кислотными остатками.

$$Fe(OH)_2 \xrightarrow{+HCl} Fe(OH)Cl \xrightarrow{+HCl} FeCl_2$$

двухкислотное основание основная соль средняя соль

Двойные соли - соли, содержащие два химически разных катиона и один тип аниона. Например: $KAl(SO_4)_2$ - сульфат алюминия-калия.

Смешанные соли - соли, содержащие один тип катиона, но два типа аниона.

Например: $Ca(Cl)OCl$ - хлорид-гипохлорит кальция (хлорная известь).

В состав *комплексных солей* входят сложные комплексные ионы (в формулах они заключаются в квадратные скобки), устойчивые как в кристаллическом состоянии, так и при растворении в воде, например:

$$Na_2[Zn(OH)_4] \leftrightarrows 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Название солей строится по следующей схеме:

Название средней соли	=	Название кислотного остатка	+	Название металла (род. падеж)	+	Степень окисления металла

Например: FeS - сульфид железа(II).

Для кислых солей добавляются приставки "гидро" или "дигидро", например: $Mg(H_2PO_4)_2$ - дигидрофосфат магния.

Для основных солей добавляются приставки "гидроксо" или "дигидроксо", например: $[Cu(OH)]_2CO_3$ - гидроксокарбонат меди(II).

Названия комплексных солей строят так: название аниона, затем название катиона в родительном падеже. В названии сложного иона отражают количество и названия группировок (лигандов), окружающих центральный ион (комплексообразователь), и заряд центрального иона.

Например, $Na_2[Zn(OH)_4]$ - тетрагидроксоцинкат(II) натрия.

Химические свойства солей

1) Почти все соли являются ионными соединениями, поэтому в расплаве и в водном растворе диссоциируют на ионы (см. главу 7, тема "Электролитическая диссоциация"). При пропускании тока через растворы или расплавы солей идет процесс электролиза (см. главу 6).

2) Взаимодействие солей с металлами идет только в том случае, если более активный металл вытесняет менее активный металл из его солей (см. электрохимический ряд напряжений металлов):

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

3) Соли малорастворимых оснований взаимодействуют с растворимыми основаниями с образованием или свободного основания или основной соли (при недостатке основания):

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$2CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow (CuOH)_2SO_4 + Na_2SO_4$$

4) Взаимодействие солей с кислотами возможно в случае образования:

а) более слабой кислоты;

б) труднорастворимой соли;

в) газа.

При этом, в зависимости от соотношения компонентов возможно образование как кислот, так и кислых солей:

$$а)\ Na_3PO_4 + 3HCl \rightarrow H_3PO_4 + 3NaCl\ ;$$
$$Na_3PO_4 + 2HCl \rightarrow NaH_2PO_4 + 2NaCl$$
$$б)\ BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$
$$в)\ Na_2S(крист.) + 2HCl \rightarrow H_2S\uparrow + 2NaCl$$

5) Две растворимые соли вступают в реакцию обмена, если одна из образующихся солей выпадает в осадок:

$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

6) Средние, кислые и основные соли взаимосвязаны и могут быть превращены друг в друга:

$$а)\ \text{Средняя соль} \underset{+\,OH^-}{\overset{+\,H^+}{\rightleftarrows}} \text{Кислая соль}$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$
$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$б)\ \text{Средняя соль} \underset{+\,H^+}{\overset{+\,OH^-}{\rightleftarrows}} \text{Основная соль}$$

$$CuCl_2 + NaOH \rightarrow (CuOH)Cl + NaCl$$
$$Ca(OH)Cl + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

7) Соли, в состав которых входит остаток слабого электролита, в водном растворе гидролизуются (см. главу 20, тема "Вода").

8) При нагревании некоторые соли разлагаются:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\ ; \quad 2KClO_3 \xrightarrow{t} 2KCl + 3O_2$$

Получение солей

Большая часть методов получения солей основана на взаимодействии веществ противоположной природы - металлов с неметаллами, кислотных оксидов с основными, оснований с кислотами (см. таблицу). Однако, при

синтезе конкретной соли следует иметь в виду: а) не все предложенные методы могут быть использованы в данном случае; б) существуют специфические способы получения солей.

	Неметаллы	Кислотные оксиды	Кислоты	Соли
Металлы	+	–	+	+
Основные оксиды	–	+	+	–
Основания	–	+	+	+
Соль	–	–	+	+

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Какая соль образуется и какова ее масса, если пропустить 6.72 л диоксида углерода (н.у.) через 200 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 6 %?

Решение. Запишем уравнения возможных реакций:

$$1)\ NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$$
$$2)\ 2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Найдем количество молей газа:

$$\nu(CO_2) = V(CO_2) / V_M = 6.72 : 22.4 = 0.3 \text{ моль}$$

Вычислим массу вещества щелочи:

$$m(NaOH) = m(\text{раствора } NaOH) \cdot \omega\,\% / 100\,\% = (200 \cdot 6) : 100 = 12 \text{ г}$$

Рассчитаем количество вещества щелочи:

$$\nu(NaOH) = m(NaOH) / M(NaOH) = 12 : 40 = 0.3 \text{ моль}$$

Молярное соотношение щелочи и углекислого газа равно 1:1, то есть процесс идет по уравнению 1. Отсюда видно, что образуется 0.3 моля гидрокарбоната натрия.

$$m(NaHCO_3) = \nu(NaHCO_3) \cdot M(NaHCO_3) = 0.3 \cdot 84 = \underline{25.2 \text{ г}}$$

2 Какие соли и какой массы образуются при реакции 30 г гидроксида натрия с 49 г серной кислоты?

Решение. Определим количества вещества гидроксида натрия и серной кислоты и их соотношение:

$$\nu(NaOH) = 30 : 40 = 0.75 \text{ моль};\ \nu(H_2SO_4) = 49 : 98 = 0.50 \text{ моль}$$
$$\nu(NaOH) / \nu(H_2SO_4) = 0.75 : 0.50 = 3 : 2$$

Если гидроксид натрия и серная кислота реагируют в молярном соотношении 1:1, то в результате реакции образуется кислая соль - гидросульфат натрия по реакции:

$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$$

При реакции в молярном соотношении 2:1 будет получаться средняя соль - сульфат натрия - по следующему уравнению:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Следовательно, в нашем случае образуется смесь солей. Поэтому, исходя из молярных соотношений реагирующих веществ, уравнение реакции взаимодействия 0.75 моль гидроксида натрия и 0.50 моль серной кислоты (3:2) будет иметь следующий вид:

$$3NaOH + 2H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + NaHSO_4 + 3H_2O$$

Таким образом, в результате реакции из 3 моль гидроксида натрия будет получаться 1 моль сульфата и 1 моль гидросульфата натрия. Поэтому из 0.75 моль основания образуется 0.25 моль сульфата и 0.25 моль гидросульфата натрия. Находим массы образовавшихся солей:

$$m(Na_2SO_4) = \nu \cdot M = 0.25 \cdot 142 = \underline{35.5\ г}$$
$$m(NaHSO_4) = \nu \cdot M = 0.25 \cdot 120 = \underline{30.0\ г}$$

3. Имеется смесь твердых солей - сульфата, карбоната и нитрата натрия. При добавлении к 56 г смеси избытка HCl выделилось 2.24 л газа (н.у.), при обработке оставшегося раствора избытком хлорида бария выпало 46.6 г осадка. Определить состав исходной смеси (в граммах).

Решение. Составим уравнения реакций, при которых выделяется газ или выпадает осадок:

$$1)\ Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$2)\ Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

Из уравнения (1) следует:

$$\nu(CO_2) = V(CO_2) / V_M = 2.24 : 22.4 = 0.1\ моль$$
$$\nu(Na_2CO_3) = \nu(CO_2) = 0.1\ моль$$

Найдем массу карбоната натрия:

$$m(Na_2CO_3) = \nu(Na_2CO_3) \cdot M(Na_2CO_3) = 0.1 \cdot 106 = \underline{10.6\ г}$$

Определим количество вещества осадка:

$$\nu(BaSO_4) = m(BaSO_4) / M(BaSO_4) = 46.6 : 233 = 0.2\ моль$$

Из уравнения (2) ясно, что количество вещества сульфата натрия равно количеству вещества сульфата бария и равно 0.2 моля.

Рассчитаем массу сульфата натрия:

$$m(Na_2SO_4) = \nu(Na_2SO_4) \cdot M(Na_2SO_4) = 0.2 \cdot 142 = \underline{28.4\ г}$$

Зная общую массу смеси, находим массу нитрата натрия:

$$m(NaNO_3) = m(смеси) - m(Na_2CO_3) - m(Na_2SO_4) = 56 - (10.6+28.4) = \underline{17\ г}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какие из приведенных ниже соединений элементов с кислородом относятся к оксидам: CuO, Cu_2O, BaO, BaO_2, PbO, PbO_2, H_2O, MnO, Mn_2O_7, F_2O, NO, Fe_3O_4?

2. Какие из приведенных ниже оксидов относятся к несолеобразующим, кислотным, основным, амфотерным: CaO, CuO, N_2O, NO, NO_2, CO, CrO, Cr_2O_3, CrO_3, Al_2O_3, MnO, MnO_2, Mn_2O_7, ZnO, P_2O_5, Cl_2O_7.

3. Напишите формулы оксидов, соответствующих следующим гидроксидам: H_3PO_4, $HClO_4$, $Al(OH)_3$, H_2SiO_3, $Cr(OH)_3$, H_2MnO_4, $CuOH$, HNO_2, $Cr(OH)_2$, $H_4P_2O_7$, $H_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$, HNO_3, $HClO$, H_2SO_4.

4. Сравните химические свойства оксидов (их отношение к воде, кислотам и щелочам): CO_2 и CO; Na_2O и CuO; SiO_2 и Fe_2O_3; BaO и NO_2; Cr_2O_3 и CrO_3; MnO и Mn_2O_7.

5. Возможно ли взаимодействие между оксидами: Li_2O и N_2O_3, Na_2O и Cr_2O_3, N_2O и CuO, SO_2 и Cl_2O_5, CaO и Mn_2O_7.

6. Напишите уравнения реакций, доказывающих: а) кислотный характер оксида хлора(VII); б) амфотерный характер оксида свинца(II); в) основной характер оксида бария.

7. Какие из гидроксидов могут образовывать основные соли: гидроксид железа(III), гидроксид аммония, гидроксид магния, гидроксид лития? Предложите примеры таких солей.

8. Возможно ли взаимодействие между следующими веществами: а) гидроксидом кальция и дигидрофосфатом кальция; б) гидроксидом кальция и гидрофосфатом аммония; в) гидроксидом калия и сульфатом алюминия.

9. В одной пробирке находится раствор $MgCl_2$, в другой - раствор $AlCl_3$. С помощью какого (одного) реактива можно установить, в каких пробирках находятся эти соли?

10. Какие из перечисленных кислот могут образовывать кислые соли: уксусная, сероводородная, хлороводородная, фосфорная? Приведите примеры кислых солей, образованных этими кислотами.

11. С помощью каких реагентов можно различить растворы соляной, азотной и серной кислот, находящиеся в разных пробирках? Напишите уравнения соответствующих реакций.

12. Составьте формулы соединений по их названиям: оксид меди (I), нитрид кальция, сернистая кислота, гидроксид хрома (III), сульфид меди(II), хлорид аммония, гидроксохлорид магния, дигидроксосульфат хрома(III), дифосфорная кислота, метаарсенит калия, ортоарсенат кальция, гидросульфат железа(III).

13. Распределите соли по группам (средние, кислые, основные, двойные, смешанные) и составьте их названия: $NaHSO_4$, $Fe(OH)SO_4$, K_2S, $Ba(HCO_3)_2$, K_2SO_4, $NaHS$, $Al(OH)(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CaHPO_4$, $(CaOH)_2CO_3$, $Pb(Cl)F$, $KCr(SO_4)_2$, $Mn(ClO_4)_2$, $CaMg(CO_3)_2$, $(MgOH)Cl$, $FeCl_2$.

14. Имеются водные растворы нитрата бария, сульфида бария, сульфида калия. Какие реактивы нужно добавить к этим растворам, чтобы: а) выделился газ; б) образовался осадок ?

15. К раствору, содержащему смесь карбоната калия и сульфата натрия сначала добавили избыток серной кислоты, а затем - избыток хлорида бария. Какие ионы остались в растворе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

16. С какими из нижеприведенных веществ может вступать в реакцию:

а) оксид углерода (IV): HCl, O_2, NO_2, KOH, H_2O ;

б) оксид магния: $Ba(OH)_2$, HCl, CO_2, O_2, HNO_3 ;

в) гидроксид железа(III): KCl, HCl, KOH, O_2, H_2O, HNO_3 ;

г) хлороводород: Zn, MgO, $ZnCl_2$, HNO_3, $Ca(OH)_2$, Cu, $(ZnOH)Cl$.

17. Возможно ли взаимодействие между следующими веществами:

- оксид углерода(IV) и гидроксид калия,
- гидросульфат калия и гидроксид кальция,
- фосфат кальция и серная кислота,
- гидроксид кальция и оксид серы(IV),
- серная кислота и гидроксид калия,
- гидрокарбонат кальция и фосфорная кислота,
- оксид кремния и серная кислота,
- оксид цинка и оксид фосфора(V).

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если реакции могут приводить к различным веществам, то укажите, в чем состоит различие в условиях их проведения.

18. Приведите уравнения реакций получения следующих веществ: ортофосфат натрия (4 способа), сульфат калия (7 способов), гидроксид цинка.

19. Один из способов получения соды (карбоната натрия) заключается в действии воды и оксида углерода(IV) на алюминат натрия. Составьте уравнения реакций.

20. Не меняя коэффициентов, напишите продукты реакций:

а) $MgO + 2H_2SO_4 \rightarrow$ ... .

б) $2SO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$ ... ;

в) $3N_2O_5 + 2Al(OH)_3 \rightarrow$ ... ;

г) $P_2O_5 + 4NaOH \rightarrow$ ... ;

д) $P_2O_5 + 6NaOH \rightarrow$ ... ;

е) $P_2O_5 + 2NaOH \rightarrow$ ... .

21. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций для получения разных типов солей:

а) $SO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$ (средняя и кислая соли),
б) $Al_2O_3 + H_2O + HNO_3 \rightarrow$ (средняя соль, основные соли),
в) $Na_2O + H_2S \rightarrow$ (средняя и кислая соли),
г) $SO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$ (средняя и основная соли),
д) $CaO + H_2O + P_2O_5 \rightarrow$ (основная соль, кислые соли).

22. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно превратить следующие кислые и основные соли в средние: $(AlOH)SO_4$, $KHSO_3$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $(ZnOH)_2SO_4$, $(CaOH)_3PO_4$, $Al(HSO_4)_3$, $(CrOH)Cl_2$.

23. Закончите уравнения реакций:

1) $CaO + Al_2O_3 \rightarrow$
2) $Cr_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $Cr_2O_3 + NaOH \rightarrow$
4) $Al_2O_3 + HClO_4 \rightarrow$
5) $Mn_2O_7 + KOH \rightarrow$
6) $NO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
7) $Zn(OH)_2 + NaOH \rightarrow$
8) $Zn(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$
9) $AlCl_3 + NaOH$(недост.) $\rightarrow$
10) $AlCl_3 + NaOH \rightarrow$
11) $AlCl_3 + NaOH$(избыток) $\rightarrow$
12) $CaHPO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
13) $Al(SO_4)OH + NaOH \rightarrow$
14) $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow$
15) $Ca(HCO_3)_2 + HCl \rightarrow$
16) $ZnS + H_2S \rightarrow$
17) $CaSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
18) $(ZnOH)Cl + HCl \rightarrow$
19) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4$(недост.) $\rightarrow$
20) $(FeOH)Cl + NaHS \rightarrow$
21) $Na_2ZnO_2 + H_2SO_4$(избыток) $\rightarrow$
22) $Ca(AlO_2)_2 + HCl$(избыток) $\rightarrow$

24. Осуществить следующие превращения:

а) Сульфат алюминия → хлорид алюминия → нитрат алюминия → оксид алюминия → алюминат калия → гидроксид алюминия → гидроксохлорид алюминия → хлорид алюминия

б) $Na \rightarrow NaOH \rightarrow Na_3PO_4 \rightarrow NaNO_3$

в) $BaCO_3 \rightarrow Ba(HCO_3)_2 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow (BaOH)_2CO_3 \rightarrow BaO$

г) $Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2SO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow CuSO_4$

д) Барий → гидроксид бария → гидрокарбонат бария → хлорид бария → карбонат бария → хлорид бария → гидроксид бария

е) $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$

ж) $Cr \rightarrow CrO \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow NaCrO_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr$

з) $Cr_2O_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6] \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrCl_3$

и) $K \rightarrow KOH \rightarrow KCl \rightarrow KOH \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow KNO_3 \rightarrow KNO_2$

к) $S \rightarrow FeS \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$

л) $C \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2$

• **25.** Для растворения 2.4 г оксида двухвалентного металла потребовалось 2.19 г соляной кислоты. Оксид какого металла был взят?

26. При действии соляной кислоты на 6.5 г смеси цинка и оксида цинка выделяется некоторое количество газа, при сгорании которого образуется 0.9 г воды. Найти массовую долю оксида цинка в исходной смеси.

27. Какой объем раствора с массовой долей сульфида натрия 8% (ρ=1.07 г/мл) потребуется для полного осаждения меди из раствора, полученного обработкой соляной кислотой продукта прокаливания на воздухе 12.7 г меди?

• **28.** К 400 г раствора, содержащего сульфат железа (III), прибавили избыток гидроксида аммония. Полученный осадок отфильтровали, высушили и прокалили, после чего его масса составила 0.48 г. Вычислите массовую долю (в %) сульфата железа (III) в исходном растворе.

29. Потери при прокаливании гидроксидов магния и меди,(II) составили 20 %. Определите массовую долю гидроксида меди в смеси.

30. Определите массу и состав твердого остатка, полученного при прокаливании осадка, образовавшегося при сливании по 25 г 8 % растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия.

31. Какую массу бария нужно растворить в 1 литре воды, чтобы образовался раствор с массовой долей гидроксида бария 2 %?

32. Для растворения некоторого количества сульфида железа (II) было израсходовано 350 мл раствора соляной кислоты (ρ = 1.05 г/мл). При этом выделилось 11.2 л газа (н.у.). Какова была массовая доля (в %) соляной кислоты в растворе?

33. Хватит ли 50 мл раствора уксусной кислоты с массовой долей 15% (ρ = 1.02 г/мл) для окисления металлического 4.8 г магния? Ответ подтвердите расчетом.

34. Чтобы определить содержание воды в продажной серной кислоте, 5 мл кислоты (ρ = 1.83 г/мл) растворили в воде и к полученному раствору для полной нейтрализации кислоты добавили 717 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0.25 моль/л. Вычислите массовую долю воды (в %) в продажной кислоте.

35. При добавлении к раствору соляной кислоты избытка нитрата серебра выпал осадок, масса которого составила 2.87 г. Какая масса раствора с массовой долей гидроксида калия 2 % потребовалась бы для полной нейтрализации исходного раствора соляной кислоты?

36. К раствору, содержащему смесь азотной и фосфорной кислот, прибавили гидроксид натрия в таком количестве, чтобы превратить обе кислоты в средние соли; для этого понадобилось 28 г NaOH. После этого к смеси солей добавили избыток раствора нитрата кальция, в результате чего выпал осадок массой 15.5 г. Вычислите массу азотной кислоты в исходном растворе.

37. К 200 г раствора соляной кислоты с массовой долей вещества 14.6% прибавили 53 г карбоната натрия и полученный раствор осторожно выпарили. Установите состав и массу остатка.

38. Какая соль получится, если прореагируют между собой: а) равные массы сероводорода и аммиака; б) равные объемы сероводорода и аммиака (н.у.)?

39. Медную пластинку массой 64 г опустили в раствор, содержащий 3.4 г нитрата серебра. После окончания реакции пластинку высушили и взвесили. Вычислите массу пластинки после реакции.

40. К раствору, содержащему 49 г серной кислоты, прибавили 20 г гидроксида натрия. Сколько граммов соли образовалось?

41. Какая соль и в каком количестве образовалась при взаимодействии 7.8 г гидроксида алюминия с раствором, содержащим 9.8 г серной кислоты?

42. Какой максимальный объем CO_2 (н.у.) может поглотиться при пропускании его через раствор, содержащий 20 г гидроксида натрия?

43. К раствору, содержащему 29.4 г ортофосфорной кислоты, прибавили раствор, содержащий 22.4 г гидроксида калия. Установите состав осадка, полученного при выпаривании раствора.

44. Какой объем раствора гидроксида кальция с массовой долей 0.15% (ρ=1 г/мл) потребуется для получения фосфата кальция из дигидрофосфата кальция массой 117 г? Что получится, если в реакцию взять половину рассчитанного объема раствора гидроксида кальция?

45. К раствору 1.20 г смеси солей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ прибавили в избытке раствор хлорида бария. Масса полученного осадка составила 1.09 г. Определите состав исходной смеси (по массе).

46. Установите формулу двойной соли, если при прокаливании 0.6120 г ее выделилось 0.2647 г воды, а остаток, состоящий из сульфатов калия и хрома(III), содержал 0.1071 г сульфата калия.

47. Оксид магния, полученный при прокаливании 50.4 г карбоната магния, растворен в строго необходимом количестве раствора с массовой долей серной кислоты 25 %. Полученный раствор был охлажден, в результате чего выпал семиводный гидрат соли, а в оставшемся растворе массовая доля безводной соли составила 26.2 %. Рассчитайте массу выпавших кристаллов.

48. К раствору нитрата алюминия массой 200 г с массовой долей вещества 15% добавили 7.8 г металлического калия. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

49. Газ, выделившийся при действии концентрированной серной кислоты на 50 г гексагидрата хлорида кальция, полностью растворили в 65.4 мл воды. В полученном растворе может раствориться 13.08 г цинка. Найдите массовую долю газа в полученном растворе и массовую долю выхода в реакции его получения.

50. При действии щелочи на 2.37 г некоторой соли выделилось 672 мл газа (н.у.). При добавлении к такой же массе соли сильной кислоты образовался такой же объем газа, после пропускания которого через известковую воду выпало 3.00 г осадка. Назовите формулу исходной соли, напишите уравнения проходящих реакций.

Ответы:

25. Медь. **26.** 0.5. **27.** 180.9 мл. **28.** 0.3 %. **29.** 0.87. **30.** 0.51 г Al_2O_3. **31.** 16.3 г. **32.** 9.93 %. **33.** Недостаточно, т.к. ν(Mg) = 0.2 моль, ν(CH_3COOH) = 0.128 моль. **34.** 4.04 %.. **35.** 56 г. **36.** 25.2 г. **37.** 16.8 г $NaHCO_3$, 46.8 г NaCl. **38.** а) $(NH_4)_2S$, б) NH_4HS. **39.** 65.52 г. **40**. 60 г $NaHSO_4$. **41.** 0.1 моль $(AlOH)SO_4$. **42.** 11.2 л. **43.** 27.2 г KH_2PO_4, 17.4 г K_2HPO_4. **44.** 49.3 л, $CaHPO_4$. **45**. 0.89 г, 0.31 г. **46.** $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. **47.** 18.1 г. **48.** ω[$Al(NO_3)_3$]=7.8 %, ω(KNO_3)=10 %. **49.** 18.34 %, 88.14 %. **50.** NH_4HCO_3.

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЧАСТЬ I. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

ГЛАВА 11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Все элементы периодической системы условно делят на две группы: металлы и неметаллы. Если в периодической таблице элементов провести диагональ от бора к астату, то слева от нее все элементы являются металлами, а справа от нее - металлами (элементы побочных подгрупп) и неметаллами (главных). Элементы, расположенные вблизи этой диагонали (Al, Ti, Ga, Ge, Sb, Te, As), обладают амфотерными свойствами.

К металлам относятся элементы, имеющие на внешнем электронном уровне от одного до трех электронов, за исключением некоторых p-элементов, имеющих большее количество электронов на внешнем уровне: германий, олово, свинец, сурьма, висмут, полоний. Для них характерна низкая электроотрицательность и небольшая энергия ионизации.

Физические свойства

Все металлы, за исключением ртути - твердые вещества, обладают металлическим блеском, являются хорошими проводниками электрического тока, обладают пластичностью, упругостью, прочностью, высокой теплопроводностью. Большинство этих свойств обусловлено металлической связью.

Общие способы получения металлов

Большинство металлов встречаются в природе в виде различных соединений (оксиды, сульфиды, сульфаты и др.) Только наименее активные металлы встречаются в природе в свободном виде (Au, Pt, Ag, Hg и др).

Область науки и техники, связанная с процессом получения металлов из их соединений, называется *металлургией*. В ходе всех металлургических процессов происходит восстановление ионов металлов.

Пирометаллургия - получение металлов из их соединений при высоких температурах с помощью различных восстановителей: углерода, оксида углерода(II), водорода, металлов (алюминия, магния) (см. например, главы 14, 15).

Гидрометаллургия - способ получения металлов, состоящий из двух процессов: а) природное соединение металла переводится в раствор, б) из

полученного раствора данный металл вытесняется более активным металлом, например:

$$а)\ CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O; \quad б)\ CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$

Электрометаллургия - получение металлов с помощью электролиза растворов или расплавов их соединений. Роль восстановителя в процессе электролиза играет электрический ток.

Химические свойства

Так как на внешнем электронном уровне у металлов небольшое количество электронов, то они, стремясь завершить свой внешний энергетический уровень, отдают электроны, являясь тем самым *восстановителями*. Поэтому в природе металлы встречаются в окисленном состоянии в виде руд. Восстановительная сила металлов зависит от количества электронов на внешнем энергетическом уровне и от радиуса атома. В периодах слева направо она уменьшается, в главных подгруппах сверху вниз - увеличивается. Самый сильный восстановитель - франций. Восстановительная активность металлов в химических реакциях, протекающих в водных растворах, характеризуется их положением в *электрохимическом ряду напряжений металлов*:

Металл	Электродная реакция	φ^0, В	Металл	Электродная реакция	φ^0, В
Cs	$Cs \leftrightarrows Cs^+ + e$	– 3.01	Fe	$Fe \leftrightarrows Fe^{2+} + 2e$	– 0.44
K	$K \leftrightarrows K^+ + e$	– 2.92	Cd	$Cd \leftrightarrows Cd^{2+} + 2e$	– 0.40
Ba	$Ba \leftrightarrows Ba^{2+} + 2e$	– 2.90	Co	$Co \leftrightarrows Co^{2+} + 2e$	– 0.28
Ca	$Ca \leftrightarrows Ca^{2+} + 2e$	– 2.87	Ni	$Ni \leftrightarrows Ni^{2+} + 2e$	– 0.25
Na	$Na \leftrightarrows Na^+ + e$	– 2.71	Pb	$Pb \leftrightarrows Pb^{2+} + 2e$	– 0.13
Mg	$Mg \leftrightarrows Mg^{2+} + 2e$	– 2.37	H_2	$H_2 \leftrightarrows 2H^+ + 2e$	**0.00**
Al	$Al \leftrightarrows Al^{3+} + 3e$	– 1.66	Cu	$Cu \leftrightarrows Cu^{2+} + 2e$	+ 0.34
Mn	$Mn \leftrightarrows Mn^{2+} + 2e$	– 1.18	Ag	$Ag \leftrightarrows Ag^+ + e$	+ 0.80
Zn	$Zn \leftrightarrows Zn^{2+} + 2e$	– 0.76	Hg	$Hg \leftrightarrows Hg^{2+} + 2e$	+ 0.85
Cr	$Cr \leftrightarrows Cr^{3+} + 3e$	– 0.74	Au	$Au \leftrightarrows Au^{3+} + 3e$	+1.50

Электрохимический ряд напряжений иначе называется *рядом стандартных электродных потенциалов* (их значения представлены в таблице). Электродный потенциал - это разность потенциалов, возникающая в

двойном электрическом слое на границе "металл - раствор". Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода (металла) невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода – платиновой пластинки, погруженной в раствор, содержащий ионы водорода с концентрацией 1 моль/л (напри-мер, в раствор серной кислоты), и омываемой водородом при нормальных условиях. Потенциал водородного электрода принят равным нулю. Потенциал каждого электрода (металла) зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, температуры.

Стандартным электродным потенциалом называется разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом.

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная активность металла и меньше окислительная активность его катиона. Таким образом, каждый металл вытесняет из солей другие металлы, имеющие бо́льшие значения стандартных электродных потенциалов. Кроме того, металлы, имеющие потенциал меньше нуля, способны вытеснять водород из кислот, а наиболее активные - и из воды.

I. Взаимодействие с неметаллами.

1) $2Me + \frac{x}{2}O_2 \rightarrow Me_2O_x$ оксиды (основные или амфотерные)

2) $Me + \frac{x}{2}Hal_2 \rightarrow MeHal_x$ галогениды (например, $Ba + F_2 \rightarrow BaF_2$)

3) $3Me + \frac{x}{2}N_2 \rightarrow Me_3N_x$ нитриды (например, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, железо)

4) $2Me + xS \rightarrow Me_2S_x$ сульфиды (например, щелочные и щелочноземельные металлы, железо, хром, алюминий, цинк)

5) $3Me + xP \rightarrow Me_3P_x$ фосфиды (например, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий)

6) $2Me + xH_2 \rightarrow 2MeH_x$ гидриды (например, щелочные и щелочноземельные металлы)

7) с углеродом - карбиды (см. тему "Углерод").

II. Взаимодействие со сложными веществами.

1) С водой при комнатной температуре взаимодействуют только щелочные и щелочноземельные металлы, при нагревании - некоторые другие металлы (см. также темы "Алюминий" и "Железо"):

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$

$$Mg + 2H_2O \xrightarrow{t} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

2) С кислотами:

а) Кислоты - "неокислители" (все кислоты, кроме концентрированной H_2SO_4 и HNO_3 любой концентрации) окисляют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода:

$$Zn + H_2SO_4(разб.) \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow; \qquad 2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

б) Продукты взаимодействия металлов с азотной кислотой и с концентрированной серной кислотой определяются типом металла и концентрацией кислоты (см. главы "Азот" и "Сера").

3) С оксидами (при нагревании):

$$2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

4) С растворами солей:

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

5) Металлы, которым соответствуют амфотерные оксиды и гидроксиды, реагируют со щелочами (например, цинк, алюминий):

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$
$$2Al + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

$$Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag \rightarrow CH_3COOAg \rightarrow (AgOH \rightarrow Ag_2O) \rightarrow AgNO_3$$

2. В учебнике химии Амерлинга (1851) говорится: "Если поместить железный гвоздь в раствор соли золота, можно вынуть его позолоченным. Этим экспериментом древние иллюзионисты обманывали как простых людей, так и властителей". В чем состоял обман?

3. Определите формулу оксида четырехвалентного элемента, который реагирует с соляной кислотой так же, как оксид марганца(IV), если известно, что в результате реакции взаимодействия 11.95 г этого оксида с избытком соляной кислоты выделилось 1.12 л хлора.

4. Сплав Al и Cu обработали избытком раствора гидроксида натрия, а затем избытком разбавленной азотной кислоты. Напишите уравнения всех реакций и вычислите массовые доли металлов в сплаве, если известно, что объемы газов, образующихся в реакциях, равны.

5. В раствор сульфата меди(II) поместили пластинку из двухвалентного металла. Определить, какой это металл, если на пластинке выделилось 0.25 моль меди, и пластинка стала тяжелее на 2 г.

6. Определите массовую долю меди в смеси меди и алюминия, если известно, что при обработке 20 г этой смеси соляной кислотой выделяется 11.2 л газа.

7. При растворении 3 г сплава меди и серебра в разбавленной азотной кислоте получено 7.34 г смеси нитратов меди и серебра. Рассчитайте массовую долю серебра в исходной смеси.

8. Масса цинковой пластинки, опущенной в раствор нитрата серебра, после промывания и высушивания изменилась на 3 г. Определить количество молей и атомов серебра, выделившихся на пластинке.

9. В раствор массой 200 г, содержащий 8.5 % хлорида магния, 8 % хлорида никеля и 13.5 % хлорида меди (II) поместили цинк массой 19.5 г. Какие металлы цинк вытеснит из раствора? Определите их массу.

Ответы:

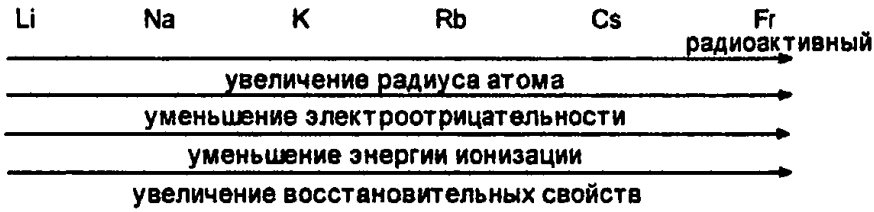
3. Pb. 4. 15.8 % Al, 84.2 % Cu. 5. Fe. 6. 0.55. 7. 0.36. 8. $4 \cdot 10^{-2}$ моль, $2.4 \cdot 10^{22}$ атомов. 9. 12.8 г Cu, 5.9 г Ni.

ГЛАВА 12. ХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В главную подгруппу первой группы периодической системы входят литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Это s-элементы, так как их валентные электроны находятся на s-подуровне.

В природе щелочные металлы в свободном состоянии не встречаются. Наиболее важными минералами натрия и калия являются каменная соль (состоит в основном из хлорида NaCl, иначе именуемого поваренной солью), сильвинит $NaCl \cdot KCl$ и карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Электронное строение внешнего слоя - ns^1, где n - номер периода.
Валентность всегда постоянна и равна I.
Степени окисления: 0, +1.



Все щелочные металлы - очень хорошие востановители, на воздухе легко окисляются, поэтому хранятся под инертным растворителем. Их оксиды имеют общую формулу Me_2O, проявляют основные свойства, им соответствуют гидроксиды MeOH (щелочи, кроме LiOH).

Гидроксид лития ограниченно растворим в воде и может разлагаться при нагревании (500 °C) на оксид и воду. Остальные гидроксиды устойчивы к нагреванию, хорошо растворимы в воде, являются сильными электролитами.

Медико-биологическое значение

Ионы натрия и калия играют важнейшую роль в жизнедеятельности организмов. *Натрий* участвует в передаче нервных импульсов, способствует удержанию воды в тканях, участвует в поддержании кислотно-основного равновесия в крови. Гидрокарбонат натрия применяется при повышенной кислотности желудочного сока, сульфат натрия - при отравлении солями бария и свинца. *Калий* также участвует в передаче нервных импульсов. Его недостаток вызывает нарушения в работе сердца. Соли *лития* применяются для лечения психических заболеваний, а также заболеваний, связанных с отложением солей, например, подагры.

Получение

В природе щелочные металлы встречаются только в составе различных минералов. Основной способ их получения - электролиз расплавов солей или щелочей:

$$2MeCl \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Me + Cl_2\uparrow$$

$$4MeOH \xrightarrow{\text{эл. ток}} 4Me + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Калий получают, вытесняя его избытком натрия из расплавов хлорида или гидроксида (в первом случае используют пары натрия, во втором - жидкий натрий):

$$KCl + Na \rightarrow NaCl + K; \qquad KOH + Na \rightarrow NaOH + K$$

Химические свойства

Во всех реакциях щелочные металлы являются восстановителями.

I. Взаимодействие с неметаллами.

1) При взаимодействии с кислородом литий образует оксид, остальные металлы – пероксиды:

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O, \quad 2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

Пероксиды при нагревании с избытком металлов переходят в оксиды:

$$Na_2O_2 + 2Na \rightarrow 2Na_2O$$

Пероксиды способны поглощать углекислоту, выделяя кислород:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$

2) С галогенами: $2Me + Cl_2 \rightarrow 2MeCl$ (галогениды)
3) С водородом: $2Me + H_2 \rightarrow 2MeH$ (гидриды)
4) С серой: $2Me + S \rightarrow Me_2S$ (сульфиды)
5) С азотом: $6Me + N_2 \rightarrow 2Me_3N$ (нитриды)

II. Взаимодействие со сложными веществами.

1) С водой (литий вступает в реакцию медленно, натрий - бурно, калий - с воспламенением, рубидий и цезий - со взрывом):

$$2Me + 2H_2O \rightarrow 2MeOH + H_2\uparrow$$

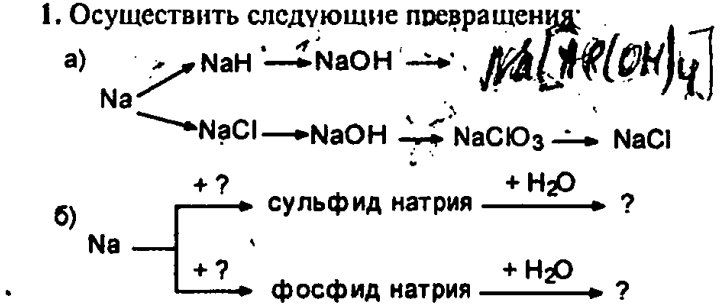
2) С кислотами - сильными окислителями (азотной и концентрированной серной) реакции идут с выделением продуктов восстановления азота или серы:

$$8Na + 10HNO_3(конц.) \rightarrow N_2O\uparrow + 8NaNO_3 + 5H_2O$$
$$8Na + 5H_2SO_4(конц.) \rightarrow H_2S\uparrow + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$$

3) Щелочные металлы широко используются в органических синтезах (см. главы 24, 25).

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:



2. Пероксид натрия применяется на подводных лодках для поглощения углекислого газа и пополнения запаса кислорода в воздухе. Какой объем газа может вступить в реакцию с 78 кг пероксида натрия и какой объем (н.у.) кислорода при этом образуется?

3. К 200 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 20% (ρ=1.2 г/мл) добавили металлический натрий массой 69 г. Какова стала массовая доля образовавшегося раствора?

4. При взаимодействии одновалентного металла с водой образуется хорошо растворимое в воде вещество и выделяется газ, причем масса растворенного вещества в граммах относится к объему выделившегося газа в литрах (н.у.), как 5:1. Какой это металл?

5. Оксид щелочного металла массой 24.8 г растворили в 175.2 г воды. Вычислите массовую долю гидроксида в полученном растворе, если оксид содержит 25.8 % кислорода. Оксид какого металла был взят?

6. Вещество, полученное нагреванием 2.3 г натрия в избытке водорода, обработали 10 г воды. Сколько литров (н.у.) газа выделяется? Какова массовая доля растворенного вещества в полученном растворе?

7. При нагревании 6.06 г нитрата щелочного металла образовалось 5.10 г нитрита. Нитрат какого металла был взят?

8. При электролизе раствора хлорида щелочного металла образовалось 1.02 г щелочи и 112 мл (н.у.) хлора. Что это за металл?

9. При взаимодействии водородного соединения одновалентного металла со 100 г воды получили раствор с массовой долей вещества 2.38 %. Масса раствора оказалась на 0.2 г меньше суммы масс воды и исходного водородного соединения. Определите, какое соединение было взято.

10. Имеется 24 г смеси сульфата, нитрата и гидрокарбоната натрия, при прокаливании которой выделяется газ, объем которого при нормальных условиях составил 2.24 л. При пропускании данного количества газа через избыток известковой воды было получено 5.0 г осадка. Установите состав исходной смеси.

Ответы:

2. 22.4 м^3 CO_2; 11.2 м^3 O_2. **3.** 54.9 %. **4.** Калий. **5.** Натрий, 16%. **6.** 2.24 л; 32.78 %. **7.** Калий. **8.** Рубидий. **9.** LiH. **10.** 8.5 г $NaNO_3$; 8.4 г $NaHCO_3$; 7.1 г Na_2SO_4.

ГЛАВА 13. ХИМИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

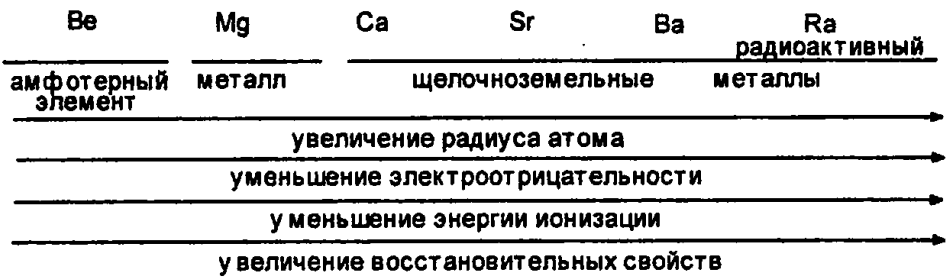
В главную подгруппу второй группы входят берилий Be, магний Mg, кальций Ca, барий Ba, стронций Sr, радий Ra. Это - s-элементы, т.к. их валентные электроны находятся на s-подуровне.

Наиболее распространенные минералы кальция и магния: кальцит $CaCO_3$ (основная часть мрамора, известняка, мела), гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$. В качестве фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ кальций входит в состав апатитов и фосфоритов.

Электронное строение внешнего слоя - ns^2.

Валентность всегда постоянна и равна II.

Степени окисления: 0, +2.



Щелочноземельные металлы - хорошие восстановители. На воздухе легко окисляются, давая основные оксиды MeO, которым соответствуют основания $Me(OH)_2$.

$Be(OH)_2\downarrow$ $Mg(OH)_2\downarrow$	$Ca(OH)_2$ $Sr(OH)_2$ $Ba(OH)_2$
нерастворимые гидроксиды	растворимые гидроксиды, сильные электролиты

увеличение растворимости в воде →

усиление основных свойств →

Медико-биологическое значение

Кальций входит в состав костей. При его недостатке происходит нарушение роста, искривление костей скелета. Кальций улучшает свертываемость крови, снимает спазмы сосудов. Хлорид кальция применяется для лечения неврозов, а также как противоаллергический, противоотечный, противовоспалительный препарат. Хлорная известь - $CaOCl_2$ - дезинфицирующее средство. Сульфат кальция применяется в гипсовых повязках. *Магний* входит в состав хлорофилла, активирует ферменты. Сульфат магния уменьшает спазмы сосудов, применяется как слабительное. Растворимые соли *бария* токсичны, однако, сульфат бария используется в рентгеноскопии.

13.2. КАЛЬЦИЙ

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$.
Валентность II.
Степени окисления: 0, +2.

Простое вещество

Физические свойства

Серебристо-белый, довольно твердый, легкий металл.

Получение

Электролизом расплавов солей (6 ч. $CaCl_2$ и 1 ч. CaF_2, последний добавляется для понижения температуры плавления хлорида кальция):

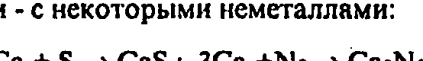
$$CaCl_2 \xrightarrow{\text{эл. ток}} Ca^0 + Cl_2^0\uparrow$$

Химические свойства

Сильный восстановитель. Во всех реакциях легко отдает валентные электроны и превращается в положительно заряженный катион.

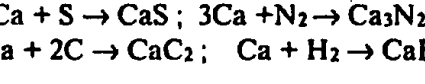
I. Взаимодействие с простыми веществами.

1) При обычных условиях - с хлором, кислородом:



$$Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2\ ; \quad 2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$$

2) При нагревании - с некоторыми неметаллами:



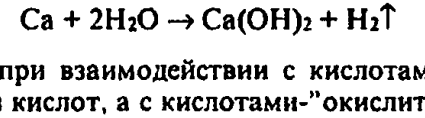
$$Ca + S \rightarrow CaS\ ;\ 3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2$$
$$Ca + 2C \rightarrow CaC_2\ ; \quad Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$$

II. Взаимодействие со сложными веществами.

1) С водой:

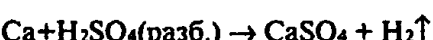
$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

2) С кислотами (при взаимодействии с кислотами-"неокислителями" вытесняет водород из кислот, а с кислотами-"окислителями" - образуются продукты восстановления серы и азота):



$$Ca + H_2SO_4(разб.) \rightarrow CaSO_4 + H_2\uparrow$$
$$4Ca + 5H_2SO_4(конц.) \rightarrow 4CaSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$
$$4Ca + 10HNO_3(разб) \rightarrow 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$4Ca + 10HNO_3(конц.) \rightarrow 4Ca(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$$

3) С оксидами (при нагревании):



$$V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 2V + 5CaO$$

Соединения кальция

CaO - оксид кальция(II), негашеная известь

Получение

1) Взаимодействие с кислородом (см. свойства Ca).
2) Термическое разложение карбоната кальция:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$$

Химические свойства

CaO - типичный основной оксид, взаимодействует с водой, кислотами и кислотными оксидами:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
$$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O;\quad CaO + N_2O_5 \rightarrow Ca(NO_3)_2$$

$Ca(OH)_2$ - гидроксид кальция(II), гашеная известь

Получение

Взаимодействием оксида кальция с водой (см. выше).

Химические свойства

1) $Ca(OH)_2$ - растворимое основание, его раствор в воде называется *известковой водой*.

Диссоциация: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

2) Реакции с кислотами, кислотными оксидами и солями:

а) $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$

б) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$ (раствор мутнеет),

[осадок исчезает при дальнейшем пропускании углекислого газа:

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$]

в) $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$

Гидрид кальция CaH_2 и карбид кальция CaC_2

Получение

Взаимодействие кальция с водородом и углеродом (см. выше).

Карбид кальция, кроме того, получают взаимодействием оксида кальция с углеродом при нагревании:

$$CaO + 3C \xrightarrow{t} CaC_2 + CO$$

Химические свойства

Наиболее важным является взаимодействие с водой:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$
$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

13.3. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И СПОСОБЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Жесткость воды - совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Количественно выражается суммой миллиэквивалентов этих ионов в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости соответствует 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+}. *Мягкая* вода имеет общую жесткость менее 4 мэкв/л, *жесткая* - более 8 мэкв/л.

В жесткой воде плохо развариваются продукты питания, так как катионы кальция с белками пищи образуют нерастворимые соединения.

Постоянное употребление жесткой воды может привести к отложению солей (мочекаменная болезнь) в организме человека. В то же время мягкая вода плохо влияет на состояние зубной эмали. Жесткая вода из-за образования накипи непригодна для использования в паровых котлах, вредна для металлических конструкций, трубопроводов. В жесткой воде плохо

мылится мыло, так как оно связывается ионами Ca^{2+}, Mg^{2+}, и пена образуется лишь после полного осаждения этих ионов:

$$2C_{17}H_{35}COO^- + Ca^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow$$
$$2C_{17}H_{35}COO^- + Mg^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Mg\downarrow$$

Общая жесткость воды складывается из *временной* и *постоянной жесткости*. Различие между ними, а также способы устранения приведены в таблице:

Жесткость воды	
временная (карбонатная)	постоянная (некарбонатная)
катионы	
Ca^{2+}, Mg^{2+}	Ca^{2+}, Mg^{2+}
анионы	
HCO_3^-	Cl^-, SO_4^{2-}
Устранение	
1. Кипячение. $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$	кипячением устранить нельзя
2. Известково-содовый метод. а) Добавление гашеной извести:	
$Ca(HCO_3)_2+Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow+2H_2O$	$MgCl_2+Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CaCl_2$
б) Добавление соды:	
$Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3$	$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow+2NaCl$
3. Фосфатный метод.	
$3Ca(HCO_3)_2+2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaHCO_3$	$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 3Na_2SO_4$
4. Использование катионитов (твердых веществ, содержащих подвижные катионы, способные обмениваться на катионы внешней среды). $Ca^{2+}_{(раствор)} + Na_2R_{(полимер)} \rightarrow CaR_{(полимер)} + 2Na^+_{(раствор)}$, $Mg^{2+}_{(раствор)} + Na_2R_{(полимер)} \rightarrow MgR_{(полимер)} + 2Na^+_{(раствор)}$, где R - остаток ионообменной смолы (катионита)	

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. С какими из перечисленных веществ взаимодействует кальций:

H_2O, HCl, HNO_3, $NaOH$, $Pb(NO_3)_2$, $NaHSO_4$?

2. Осуществить превращения:

а) $Ca \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaC_2$

$Ca \rightarrow CaH_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca(NO_2)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2$

б) $Ba \rightarrow BaCl_2 \rightarrow Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_3 \rightarrow Ba(HSO_3)_2 \rightarrow SO_2$

$Ba \rightarrow Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaCO_3$

в) $Mg \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2 \rightarrow MgO \xrightarrow{CO_2} ?$

3. Сравните отношение к воде, гидроксиду натрия и соляной кислоте оксидов бериллия, магния и бария.

4. При действии воды на гидрид металла массой 0.84 г выделился водород объемом 896 мл (н.у.). Определите, гидрид какого элемента был взят, если известно, что этот элемент проявляет степень окисления +2.

5. Определите формулу гидроксида элемента II группы, если из 6.84 г гидроксида можно получить 11.88 г бромида. Какое вещество и в каком количестве выделится на катоде при полном электролизе раствора бромида этого металла?

6. К 10 г раствора хлорида кальция добавили избыток раствора карбоната натрия. Выделившийся осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы, равной 1.12 г. Вычислите массовую долю соли в анализируемом растворе.

7. Найдите, в каком молярном соотношении находятся гидрид и карбид кальция, если известно, что при обработке такой смеси водой образуются газы, которые полностью реагируют между собой в присутствии платинового катализатора. Для сжигания же образующегося вещества расходуется 3.5-кратный объем кислорода.

8. При взаимодействии 13.7 г металла, образующего двухзарядный катион, с водой выделяется 2.24 л (н.у.) газа. Что это за металл? Какой осадок и в каком количестве (в граммах) образуется, если к полученному раствору прибавить избыток сульфата натрия.

9. Определите количественный состав (в граммах) смеси, состоящей из кальция и оксида кальция, если при нагревании этой смеси с углеродом выделяется 4.48 л газа (н.у.) и образуется 19.2 г продукта реакции.

10. Для умягчения воды, содержащей сульфат и гидрокарбонат кальция, 100 г ее прокипятили - при этом образовалось 0.2 г осадка, а затем обработали избытком соды - при этом выпало 0.1 г осадка. Сколько граммов сульфата и гидрокарбоната кальция содержится в 1 кг воды?

11. Концентрация ионов кальция в жесткой воде из колодцев может достигать величины 160 мг/л. Для ее умягчения можно использовать золу подсолнечника, в которой содержится около 20% (по массе) карбоната калия. Сколько граммов золы нужно израсходовать, чтобы устранить жесткость такой воды объемом 50 л?

12. Жесткая вода содержит гидрокарбонат кальция (массовая доля 0.015 %) и гидрокарбонат магния (массовая доля 0.005 %). Какую массу гашеной извести надо добавить к воде объемом 10 л для устранения жесткости? Плотность воды принять равной 1 г/мл.

Ответы:

4. Ca. **5.** $Ba(OH)_2$; 0.04 моль H_2. **6.** 22.2 %. **7.** 1:1. **8.** Ba, 23.3 г $BaSO_4$. **9.** 4 г Ca, 11.2 г CaO. **10.** 1.36 г $CaSO_4$; 3.24 г $Ca(HCO_3)_2$. **11.** 138 г. **12.** 1.19 г.

ГЛАВА 14. ХИМИЯ АЛЮМИНИЯ

Простое вещество

Алюминий - р-элемент главной подгруппы III группы периодической системы. Это самый распространенный в природе металл. Важнейшие природные соединения - алюмосиликаты, в частности - нефелин $(Na,K)_2[Al_2Si_2O_8]$, корунд Al_2O_3, бокситы (содержат до 60 % Al_2O_3), криолит - Na_3AlF_6.

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^63s^23p^1$.
Валентность постоянна и равна III.
Степени окисления: 0, +3.

Физические свойства

Алюминий - серебристо-белый металл, легкий, механически прочный и очень пластичный. Обладает высокой электро- и теплопроводностью, температура плавления 650 ^{0}C.

Получение алюминия

Алюминий получают электролизом Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой фторида кальция CaF_2:

На катоде выделяется алюминий: $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al^0$

На графитовом (угольном) аноде - кислород: $2O^{-2} - 4e \rightarrow O_2^0 \uparrow$

Химические свойства

Алюминий - сильный восстановитель (уступает только s-металлам).

I. Взаимодействие с простыми веществами - неметаллами (при нагревании).

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3; \qquad 2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$$

$$2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3; \qquad 4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3; \qquad 2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$$

Алюминий соединяется с кислородом уже при обычной температуре; при этом поверхность его покрывается оксидной пленкой Al_2O_3 и дальше окисление не идет, так как пленка защищает металл от коррозии. Мелкораздробленный алюминий при нагревании на воздухе сгорает ярким пламенем, выделяя много тепла:

$$4Al + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Al_2O_3 + Q$$

II. Взаимодействие со сложными веществами.

Алюминий взаимодействует с водой при нагревании и разрушении оксидной пленки (а), с кислотами (б) и со щелочами (в):

а) $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$

б) С кислотами -"неокислителями":

$$2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow$$

При обычных условиях алюминий пассивируется концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами, а при нагревании взаимодействует как активный металл:

$$8Al + 15H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow 4Al_2(SO_4)_3 + 3H_2S\uparrow + 12H_2O$$
$$8Al + 30\,HNO_{3(разб.)} \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

С *концентрированной азотной кислотой* алюминий *не реагирует.*

в) Взаимодействие со щелочами;

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow \quad \text{или}$$
$$2Al + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow$$

Оксид алюминия Al_2O_3

Получение

Сжигание алюминия в кислороде или прокаливание гидроксида алюминия:

$$4Al + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Al_2O_3; \quad 2Al(OH)_3 \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 3H_2O$$

Природное сырье в промышленности для получения Al_2O_3 – бокситы или нефелины.

Химические свойства

Оксид алюминия не растворяется в воде. Медленно реагирует с кислотами и щелочами в водном растворе, но легко реагирует со щелочами в расплаве, проявляя амфотерные свойства:

$$Al_2O_3 + 6\,HCl_{(конц.)} \xrightarrow{t} 2AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 6NaOH_{(конц.)} + 3H_2O \xrightarrow{t} 2Na_3[Al(OH)_6]$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH_{(расплав)} \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + Na_2CO_{3(расплав)} \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + CO_2$$

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$

Получение

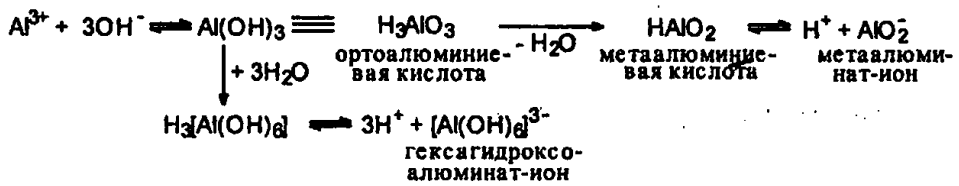
$Al(OH)_3$ получают действием щелочи или гидроксида аммония на соли алюминия:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Химические свойства

Гидроксид алюминия - амфотерный электролит:

1) Диссоциация:



2) Взаимодействие с кислотами и щелочами:

а) $Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$

б) $Al(OH)_3 + NaOH_{(расплав)} \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$

в) $Al(OH)_3 + 3NaOH_{(раствор)} \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$

Соли алюминия

Соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы, легко подвергаются гидролизу по катиону, создавая сильнокислую среду.

Соли алюминия и слабых кислот гидролизуются как по катиону, так и по аниону, поэтому их нельзя получить осаждением из водного раствора.

Медико-биологическое значение

Некоторые соли алюминия, такие как $Al(CH_3COO)_3$ - ацетат алюминия, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - алюмокалиевые квасцы, применяются в медицине для лечения кожных заболеваний. Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ входит в состав адсорбирующего и обволакивающего средства, применяемого при язвенной болезни желудка, гастритах. Сульфат алюминия используется для очистки воды.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

$Al_2O_3 \rightarrow Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow AlCl_3 \rightarrow \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow K_3[Al(OH)_6] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$

2. Определите, какой объем водорода выделится в результате взаимодействия 13.5 г алюминия с 1.5 л 1 М раствора гидроксида натрия.

3. При взаимодействии алюминия массой 8.1 г с галогеном образовался галогенид алюминия массой 80.1 г. Какой был взят галоген?

4. Алюминий массой 5.4 г сплавили с серой, продукт подвергли полному гидролизу, затем прокалили и растворили в соляной кислоте. Напишите уравнения всех реакций. Рассчитайте массу кристаллогидрата $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, который может быть выделен из полученного раствора.

5. Термитная смесь, используемая при сварке, содержит оксид Fe_3O_4 и металлический алюминий. Рассчитайте массу полученного железа при нагревании этой смеси, если масса алюминия, вступившего в реакцию, равна 135 г.

6. Для полного растворения смеси, состоящей из алюминия и его оксида, потребовалось 100 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 24 %, при этом выделилось 13.44 л газа (н.у.). Определите массовые доли компонентов смеси.

7. Сплав меди с алюминием массой 2 г обработали раствором щелочи с массовой долей 40 % (ρ = 1.43 г/мл). Нерастворившийся остаток обработали избытком разбавленной азотной кислоты, полученную смесь выпарили и прокалили. Масса остатка составила 0.8 г. Рассчитайте объем израсходованного раствора гидроксида натрия и содержание металлов в сплаве (в % по массе). [redacted]у.

8. Сколько граммов кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ образуется, если 1134 г насыщенного при 100 ^{0}C раствора охладить до 20 ^{0}C (растворимость безводной соли при 100 ^{0}C - 89 г, при 20 ^{0}C - 36.2 г).

9. Для растворения 1.26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл раствора серной кислоты (ρ = 1.14 г/мл) с массовой долей 19.6%. Избыток кислоты вступил в реакцию с 28.6 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 1.4 моль/л с образованием средней соли. Вычислите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (н.у.), выделившегося при растворении сплава.

Ответы:

2. 16.8 л. 3. Бром. 4. 48.3 г. 5. 315 г. 6. 51.4% Al, 48.6% Al_2O_3. 7. 3.52 мл 40% раствора NaOH; 32% Cu, 68% Al. 8. 483.48 г. 9. 57.1% Mg, 42.9% Al; 1.344 л H_2.

ГЛАВА 15. ХИМИЯ ЖЕЛЕЗА

Простое вещество

Железо - d-элемент, находится в побочной подгруппе VIII группы периодической системы. Самый распространенный в природе металл после алюминия. Входит в состав многих минералов: бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, красный железняк (гематит) Fe_2O_3, магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4, пирит FeS_2.

Электронное строение: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$.
Валентность: II, III, (VI).
Степени окисления: 0, +2, +3, +6 (только в ферратах K_2FeO_4).

Физические свойства

Железо - блестящий, серебристо-белый металл, т. пл. - 1539 ^{0}C.

Получение

Чистое железо можно получить восстановлением оксидов водородом при нагревании, а также электролизом растворов его солей. Доменный процесс – получение железа в виде сплавов с углеродом (чугун и сталь):

$$1)\ 3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$2)\ Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2;\quad 3)\ FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Химические свойства

I. Взаимодействие с простыми веществами – неметаллами

1) С хлором и серой (при нагревании). Более сильным окислителем хлором железо окисляется до Fe^{3+}, более слабым- серой - до Fe^{2+}:

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3;\quad Fe + S \rightarrow FeS$$

2) С углем, кремнием и фосфором (при высокой температуре).

3) В сухом воздухе окисляется кислородом, образуя окалину – смесь оксидов железа(II) и (III):

$$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4\ (FeO \cdot Fe_2O_3)$$

II. Взаимодействие со сложными веществами.

1) Во влажном воздухе протекает коррозия (ржавление) железа:

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

При высокой температуре(700–900 ^{0}C) в отсутствие кислорода железо реагирует с парами воды, вытесняя из нее водород:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

2) Вытесняет водород из разбавленной соляной и серной кислот:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow; \qquad Fe + H_2SO_{4(разб.)} \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Высококонцентрированные серная и азотная кислоты при обычной температуре с железом не реагируют вследствие его пассивации.

Разбавленной азотной кислотой железо окисляется до Fe^{3+}, продукты восстановления HNO_3 зависят от ее концентрации и температуры:

$$8Fe + 30HNO_{3(оч.\ разб.)} \rightarrow 8Fe(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

$$Fe + 4HNO_{3(разб.)} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$Fe + 6HNO_{3(конц.)} \xrightarrow{t} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

3) Реакция с растворами солей металлов, стоящих правее железа в электрохимическом ряду напряжений металлов:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

Медико-биологическое значение

Железо - составная часть жизненно важных биологических комплексов, таких как гемоглобин (транспорт кислорода и углекислого газа), миоглобин (запасание кислорода в мышцах), цитохромы (ферменты). В организме взрослого человека содержится 4-5 г железа. Недостаток железа в организме приводит к таким заболеваниям, как анемия, малокровие.

Соединения железа(II)

Оксид железа(II)

Оксид FeO - черный порошок, нерастворим в воде.

Получение

Восстановление из оксида железа(III) при 500 ^{0}C действием оксида углерода(II):

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$$

Химические свойства

Основной оксид, ему соответствует гидроксид $Fe(OH)_2$; растворяется в кислотах, образуя соли железа(II):

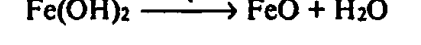
$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$$

Гидроксид железа(II)

Гидроксид $Fe(OH)_2$ - нерастворимое в воде основание.

Получение

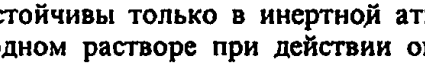
Действие щелочей на соли железа(II) без доступа воздуха:



$$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

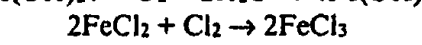
Химические свойства

Гидроксид $Fe(OH)_2$ проявляет основные свойства, хорошо растворяется в минеральных кислотах, образуя соли.



$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O$$

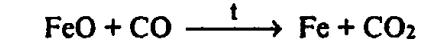
При нагревании разлагается:



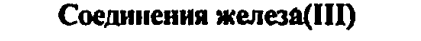
$$Fe(OH)_2 \xrightarrow{t} FeO + H_2O$$

Окислительно-восстановительные свойства

Соединения железа(II) проявляют достаточно сильные восстановительные свойства, устойчивы только в инертной атмосфере; на воздухе (медленно) или в водном растворе при действии окислителей (быстро) переходят в соединения железа (III):



$$4Fe(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$



$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Соединения железа(II) могут выступать и в роли окислителей:

$$FeO + CO \xrightarrow{t} Fe + CO_2$$

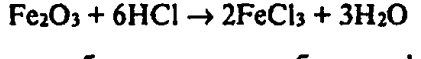
Соединения железа(III)

Оксид железа(III)

Оксид Fe_2O_3 - самое устойчивое природное кислородсодержащее соединение железа. Это амфотерный оксид, нерастворимый в воде. Образуется при обжиге пирита FeS_2 (см. 20.4 "Получение SO_2").

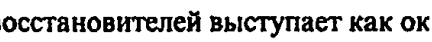
Химические свойства

1) Растворяясь в кислотах, образует соли железа(III):



$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

2) При сплавлении с карбонатом калия образует феррит калия:



$$Fe_2O_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{t} 2KFeO_2 + CO_2\uparrow$$

3) При действии восстановителей выступает как окислитель:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t} 2Fe + 3H_2O$$

Гидроксид железа(III)

Гидроксид $Fe(OH)_3$ - красно-бурое вещество, нерастворимое в воде.

Получение

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Химические свойства

Гидроксид $Fe(OH)_3$ - более слабое основание, чем гидроксид железа(II), обладает слабо выраженной амфотерностью.

1) Растворяется в разбавленных кислотах:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

2) При кипячении в 50 % растворе NaOH образует гидроксокомплекс:

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Fe(OH)_6]$$

Соли железа(III)

Подвергаются сильному гидролизу в водном растворе:

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows Fe(OH)^{2+} + H^+;\ Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \leftrightarrows 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4$$

При действии сильных восстановителей в водном растворе проявляют *окислительные свойства*, переходя в соли железа(II) :

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4$$

Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

Реактивом на ион Fe^{2+} является гексацианоферрат(III) калия (красная кровяная соль), который дает с ним интенсивно синий осадок смешанной соли - гексацианоферрат(III) калия-железа (II) или *турнбулева синь*:

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]\downarrow + 2KCl$$

Реактивом на ион Fe^{3+} является тиоцианат-ион (роданид-ион) CNS^-, при взаимодействии которого с солями железа(III) образуется вещество кроваво-красного цвета - роданид железа(III):

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightarrow Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

Ионы Fe^{3+} можно обнаружить также с помощью гексацианоферрата (II) калия (желтая кровяная соль). При этом образуется нерастворимое в

воде вещество интенсивно синего цвета - гексацианоферрат(II) калия-железа(III) или *берлинская лазурь*:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) $FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow$
$\rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$

$$FeSO_4 \downarrow Fe_2(SO_4)_3$$

б) $Fe(NO_3)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 \longrightarrow Fe$

$$Fe \rightarrow FeCl_2 \xrightarrow{H_2O} A$$
$$Fe \rightarrow FeCl_3 \xrightarrow{H_2O} B$$
$$FeCl_2 \rightleftarrows FeCl_3$$

2. Железную пластинку массой 10 г держали в 200 г раствора сульфата меди(II) с массовой долей 20% до тех пор, пока ее масса не увеличилась на 2%. Определите массовую долю оставшегося в растворе сульфата меди.

3. Сплав железа с углеродом массой 5 г поместили в соляную кислоту (кислота в избытке). По окончании реакции объем выделившегося водорода составил 1.96 л (н.у.). Вычислите массовую долю углерода в сплаве.

4. Железо массой 22.4 г прореагировало с хлором объемом 15.68 л (н.у.). Полученный хлорид растворили в воде массой 500 г. Вычислите массовую долю соли в полученном растворе.

5. Вычислите количество взятого серного колчедана (FeS_2) и оксида железа(III), образовавшегося при обжиге всего колчедана, если на растворение оксида потребовалось 200 г раствора соляной кислоты с массовой долей 21.9 %.

6. Железную пластину опустили в раствор, содержащий смесь хлорида меди(II) и хлорида железа(II). После окончания реакции масса пластины возросла на 1.6 г. Определите массы солей в исходном растворе, если молярные количества солей были одинаковыми.

7. Нагревали 360 г гидроксида железа(III). Масса образца после нагревания составила 287 г. Рассчитать массовую долю гидроксида железа (III) в образце после нагревания.

8. Смесь железных и цинковых опилок массой 2.51 г растворили в 30.7 мл серной кислоты (ρ=1.14 г/мл) с массовой долей 19.6 %. Для нейтрализации избытка кислоты затратили 25 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 2.4 моль/л. Определите массовые доли металлов в исходной смеси и объем газа (н.у.), выделившегося при растворении.

9. Для полного хлорирования 3 г смеси железа и меди потребовалось 1.12 л хлора. Определите, какие массы серной кислоты с массовой долей

83.3 % и соляной кислоты с массовой долей 36.5 % прореагируют с 3 г этой смеси на холоду. Рассчитайте массовые доли металлов в этой смеси.

10. Смесь железа и меди обработали концентрированной азотной кислотой. Твердый остаток отфильтровали и прохлорировали. Получилось 16.25 г хлорида. Фильтрат выпарили, получившуюся соль высушили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 15.9 г. Определите молярный состав смеси металлов, а также массу оксида марганца(IV) и массу 36%-ной соляной кислоты, требующихся для получения хлора, если на реакцию хлорирования расходуется 50% полученного хлора.

11. Для установления формулы кристаллогидрата двойного сульфата железа(III) и аммония 19.28 г его растворили в воде, к раствору добавили избыток крепкой щелочи. При этом выделился газ, занявший при нормальных условиях объем 896 мл, и бурый осадок, который, будучи прокаленным, имел массу 3.2 г. Напишите формулу исходного соединения.

12. Определите состав (в % по массе) раствора, полученного после взаимодействия 150 мл соляной кислоты (ρ=1.1 г/мл) с массовой долей 20% сначала с 10 г железной окалины (Fe_3O_4), а затем с избытком железа.

Ответы:

2. 18 %. 3. 2 %. 4. 11.5 %. 5. 48 г FeS_2, 32 г Fe_2O_3. 6. 27 г $CuCl_2$, 25.4 г $FeCl_2$. 7. 24.7 %. 8. 77.7 % Zn, 22.3 % Fe, 0.896 л H_2. 9. 10 г 83.3% раствора H_2SO_4, 1 г 36.5 % раствора HCl; 9.33 % Fe, 90.67 % Cu. 10. Смесь: 0.1 моль Fe, 0.2 моль Cu; MnO_2 - 26.1 г, 121.66 г 36% раствора HCl. 11. $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. 12. 29.8 % $FeCl_2$.

ГЛАВА 16. ХИМИЯ ХРОМА И МАРГАНЦА

16.1. ХРОМ

Хром - d-элемент, входит в состав побочной подгруппы VI группы периодической системы. Основной природный минерал - хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Электронное строение атома - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.
Валентность: II, III, VI.
Степени окисления: 0, (+2), +3, +6.

Медико-биологическое значение

Входит в состав ферментов. Органические комплексные соединения, содержащие хром, способствуют усвоению глюкозы. Все соединения шестивалентного хрома ядовиты, обладают канцерогенным действием.

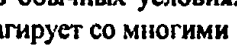
Простое вещество

Физические свойства

Хром - твердый блестящий металл с температурой плавления 1890°С.

Получение

Алюминотермический способ - из оксида хрома(III):



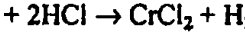
$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

Химические свойства

1) Металлический хром в обычных условиях реагирует лишь со фтором. При высокой температуре реагирует со многими неметаллами:

$$2Cr + 3F_2 \rightarrow 2CrF_3; \quad 4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$$
$$2Cr + 3S \rightarrow Cr_2S_3; \quad 2Cr + N_2 \rightarrow 2CrN$$

2) Из кислот реагирует с разбавленными соляной и серной:



$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$$

С концентрированными серной и азотной кислотами хром при низкой температуре не реагирует (пассивация).

Соединения хрома (II)

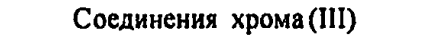
CrO и $Cr(OH)_2$ – сильные восстановители, очень неустойчивы:

$$4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cr(OH)_3$$
$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O$$

Соединения хрома (III)

Оксид хрома (III)

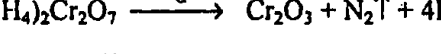
Получение в лаборатории



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

Химические свойства

Cr_2O_3 – нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами:



$$Cr_2O_3 + 2KOH \rightarrow 2KCrO_2 + H_2O$$
$$Cr_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3H_2O$$

При сплавлении оксида хрома(III) с оксидами других металлов (чаще всего двухвалентных) образуются соли метахромистой кислоты общей формулы $Me(CrO_2)_2$.

Гидроксид хрома(III)

Получение

Щелочная обработка солей трехвалентного хрома:

$$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + Cr(OH)_3\downarrow$$

Химические свойства

Гидроксид хрома(III) амфотерен, однако, плохо диссоциирует как по кислотному, так и по основному типу:

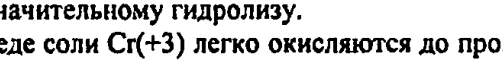
$$CrCl_3 + 3H_2O \leftarrow 3HCl + Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 + 3KOH \rightarrow K_3CrO_3 + 3H_2O$$

Соли, образованные гидроксидом хрома(III) при реакции со щелочами, - хромиты (K_3CrO_3-орто-, $KCrO_2$ -мета-) - могут быть представлены в виде комплексных соединений - $K_3[Cr(OH)_6]$.

Соли хрома(III)

Известны лишь для сильных кислот. В водных растворах (темно-зеленого цвета) склонны к значительному гидролизу.

В щелочной среде соли Cr(+3) легко окисляются до производных шестивалентного хрома:



$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 16NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Соединения хрома(VI)

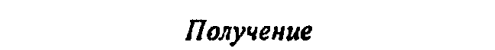
Оксид хрома(VI), хромовый ангидрид

Получение

$$K_2Cr_2O_7\,(\text{насыщ р-р}) + H_2SO_4(\text{конц}) \rightarrow 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

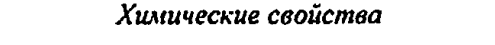
Химические свойства

1) Кислотный оксид, при растворении образует две кислоты:



$$3CrO_3 + 2H_2O \rightarrow H_2CrO_4 + H_2Cr_2O_7$$

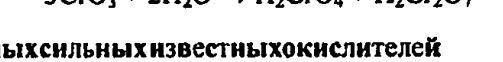
2) Один из самых сильных известных окислителей



$$4CrO_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3CH_3COOH + 3H_2O$$

Реакция используется для обнаружения спирта в выдыхаемом воздухе, проводится в присутствии серной кислоты

3) При температуре свыше 200 ^oC разлагается



$$4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Кислоты и соли хрома(VI)

Важнейшими соединениями хрома в степени окисления +6 являются соли хромовой H_2CrO_4 и двухромовой $H_2Cr_2O_7$ кислот - *хроматы* и *бихроматы* (или *дихроматы*). Обе кислоты - слабые и неустойчивые, существуют только в водном растворе.

Хроматы и бихроматы могут переходить друг в друга под действием кислот и оснований:

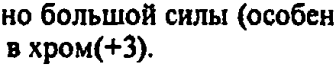
$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Таким образом, хромат- и бихромат-ионы являются формами существования хрома(+6) в различных средах: бихромат - в кислой, хромат - в нейтральной и щелочной.

Переход хромата в бихромат легко обнаружить по изменению желтой окраски раствора на оранжевую.

Окислительные свойства

Хроматы и бихроматы в любых условиях могут быть только окислителями, причем достаточно большой силы (особенно в кислой среде). При этом хром(+6) переходит в хром(+3).



$$K_2Cr_2O_7 + 14HI \rightarrow 2CrI_3 + 3I_2 + 2KI + 7H_2O$$

Раствор бихромата калия и концентрированной серной кислоты - сильнейший окислитель - называют *хромовой смесью*.

16.2. МАРГАНЕЦ

Марганец - d-элемент, входит в состав побочной подгруппы VII группы периодической системы. Основные минералы: пиролюзит MnO_2, гаусманит Mn_3O_4 и браунит Mn_2O_3.

Электронное строение - $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$.

Валентность (совпадает со степенями окисления): II, IV, VI и VII.

Медико-биологическое значение

Марганец относится к биометаллам. Он ускоряет образование хлорофилла, влияет на процессы деления, размножения и кроветворения. Он ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное влияние чужеродных белков (например, внутривенная инъекция сульфата марганца $MnSO_4$ спасает от укуса паука - каракурта).

Окислительные свойства перманганата калия $KMnO_4$ позволяют использовать его в медицине в качестве дезинфицирующего, антисептического и кровеостанавливающего средства.

Простое вещество

Физические свойства

Серебристый металл, плавящийся при 1245 ^{o}C.

Получение

1) Электролиз растворов солей (например, $MnSO_4$).
2) Восстановление кремнием из оксидов:

$$MnO_2 + Si \rightarrow Mn + SiO_2$$

Химические свойства

На воздухе пассивируется, но в мелкораздробленном состоянии может быть окислен.

При обычных условиях реагирует с разбавленными соляной и азотной кислотами, а также галогенами, при нагревании - с серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и концентрированной серной кислотой (см. свойства металлов).

Соединения марганца(II)

Оксид марганца(II)

Получение

1) Оксид марганца(II) получают, восстанавливая водородом другие его оксиды.
2) Разложение гидроксида марганца(II) при нагревании:

$$Mn(OH)_2 \xrightarrow{t} MnO + H_2O$$

Химические свойства

Оксид марганца (II) является основным, ему соответствует нестойкий гидроксид $Mn(OH)_2$.

Гидроксид марганца(II)

Получение

$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Химические свойства

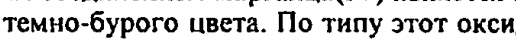
На воздухе постепенно окисляется:

$$2Mn(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4\downarrow$$

Проявляет все свойства нерастворимых в воде оснований.

Соли марганца(II)

Все соли марганца(II) в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в растворах, являются восстановителями:



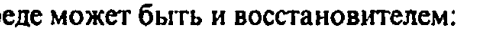
$$3Mn(NO_3)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4HNO_3 + 2KNO_3$$

Соли марганца(II) не гидролизуются, образуя прочные комплексы:

$$Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}$$

Соединения марганца(IV)

Самым прочным соединением марганца(IV) является нерастворимый в воде оксид MnO_2 темно-бурого цвета. По типу этот оксид является амфотерным, но соответствующие свойства выражены крайне слабо. В кислой среде проявляет свойства окислителя.



$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

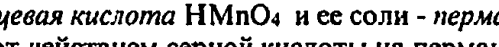
В щелочной среде может быть и восстановителем:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

Соединения марганца(VII)

Высшей степени окисления марганца +7 соответствуют кислотный *оксид* Mn_2O_7, *марганцевая кислота* $HMnO_4$ и ее соли - *перманганаты*.

Оксид получают действием серной кислоты на перманганат калия:



$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

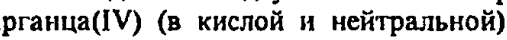
Неустойчив, легко разлагается на кислород и диоксид марганца.

Марганцевая кислота существует лишь в водном растворе.

Ее соли - перманганаты - в окислительно-восстановительных реакциях являются *сильными окислителями*. В зависимости от реакции среды они восстанавливаются либо до солей двухвалентного марганца (в кислой среде), оксида марганца(IV) (в кислой и нейтральной) или соединений марганца(VI) - манганатов - (в щелочной):

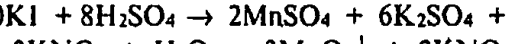
$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 5I_2 + 8H_2O$$

$$2KMnO_4 + 3KNO_2 + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3KNO_3 + 2KOH$$



$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

При нагревании перманганат калия разлагается:



$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Эта реакция используется для получения кислорода.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществите следующие переходы:

а) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow{HCl} ?$

б) $KMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_4$; $MnO_2 \rightarrow Mn$

в) $Cr \rightarrow CrSO_4 \rightarrow Cr(OH)_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7$; $Cr \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow KCrO_2 \rightarrow CrCl_3$

2. Через раствор бихромата калия, содержащий 25 г соли, пропустили 22.4 л сероводорода (реакцию проводили в кислой среде). Сколько граммов серы образовалось?

3. Определите объем (н.у.) кислорода, пошедшего на окисление сероводорода, если известно, что образовавшимся в этой реакции оксидом серы(IV) можно восстановить в сернокислой среде 5.24 г бихромата натрия до сульфата хрома(III).

4. Соль натрия желтого цвета массой 6.48 г растворили в воде, подкислили серной кислотой, получив оранжевый раствор. При добавлении избытка раствора сульфита натрия образовался раствор зеленовато-фиолетового цвета. Какая масса металлического хрома может быть выделена при электролизе полученного раствора?

5. Смесь хлоридов алюминия и хрома(III) массой 317 г обработали сначала избытком раствора гидроксида калия, а затем - избытком хлорной воды. К полученному раствору прилили раствор нитрата бария до полного осаждения 126.5 г желтого осадка (хромата бария). Рассчитайте процентное содержание хлорида хрома в исходной смеси.

6. Смесь хлорида натрия, карбоната кальция и хлорида хрома(II) массой 201.5 г обработали избытком соляной кислоты. При этом выделилось 0.2 моля газа. При стоянии на воздухе масса раствора увеличилась на 8 г и затем оставалась постоянной. Определите количественный состав (по массе) исходной смеси.

7. Механическая смесь порошкообразных хрома и марганца массой 50 г обработана избытком хлора без нагревания. При этом поглотилось 11.2 л газа. Сколько хрома было в смеси?

8. Для смачивания обожженной кожи используется раствор перманганата калия с массовой долей 4 %. Сколько граммов воды необходимо добавить к 100 г раствора перманганата калия с массовой долей 25 %, чтобы разбавить его до нужной концентрации?

9. Свежеприготовленный гидроксид двухвалентного марганца в количестве 20 г оставили в открытой склянке. Через некоторое время масса

осадка увеличилась на 7 г. Почему это произошло? Сколько процентов исходного соединения прореагировало?

10. К 158 г раствора перманганата калия с массовой долей 10 % добавили избыток раствора нитрита натрия. Реакцию проводили в нейтральной среде. Выделившийся осадок растворили в избытке соляной кислоты. Сколько литров газа выделилось? Что это за газ?

11. Перманганат калия взаимодействует с 200 мл раствора с массовой долей хлороводорода 36 % (ρ=1.18 г/мл). Сколько граммов соляной кислоты участвует в окислительно - восстановительном процессе, сколько - в солеобразовании?

Ответы:

2. 8.16 г. **3.** 2.016 л. **4.** 2.08 г. **5.** 25 %. **6.** 20 г $CaCO_3$, 123 г $CrCl_2$, 58.5 г NaCl. **7.** 22.5 г. **8.** 525 г. **9.** 91.6 %. **10.** 2.24 л Cl_2. **11.** 53.1 г и 31.9 г, соответственно.

ГЛАВА 17. ХИМИЯ МЕДИ И ЦИНКА

17.1. МЕДЬ

Медь - d-элемент, расположенный в побочной подгруппе I группы IV периода периодической системы. Важнейшие природные соединения: медный колчедан $(CuFe)S_2$, медный блеск Cu_2S, красная медная руда Cu_2O, малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$.

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$.
Валентность: I, II.
Степени окисления: 0, +1, +2.

Медико-биологическое значение

В медицине раствор медного купороса применяется как антисептическое и вяжущее средство. Комплексные соединения меди входят в состав ферментов, участвуют в кроветворении. Для растений медь - важнейший микроэлемент. Соединения меди токсичны для низших организмов.

Простое вещество

Физические свойства

Блестящий мягкий металл желто-красного цвета. Второй (после серебра) по тепло- и электропроводности. Температура плавления 1083 °С.

Получение

1) Восстановление оксидных руд коксом: $CuO + C \rightarrow Cu + CO$

2) Окисление сульфидных руд (черновая медь):

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$$

3) Особо чистую медь получают электролитическим способом:

анод: Cu^0 (черновая) – 2e → Cu^{2+}
катод: Cu^{2+} + 2e → Cu^0 (особо чистая)

Химические свойства

Малоактивный металл, переводится в раствор только кислотами-окислителями.

I. Взаимодействие с простыми веществами.

1) С кислородом.

а) Образует на поверхности защитную пленку Cu_2O:

$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$$

б) Во влажном воздухе покрывается зеленым налетом ("патина"):

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3$$

в) при прокаливании образует черный оксид меди(II):

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t} 2CuO; \quad 2Cu_2O + O_2 \xrightarrow{t} 4CuO$$

2) При обычной температуре реагирует с хлором:

$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$$

3) С серой взаимодействует при нагревании:

$$2Cu + S \xrightarrow{t} Cu_2S; \quad Cu + S \xrightarrow{t} CuS$$

II. Взаимодействие со сложными веществами.

1) С водой, щелочами, соляной и разбавленной серной кислотами не реагирует. Однако в присутствии кислорода может протекать реакция:

$$2Cu + O_2 + 4HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$

2) Взаимодействует с азотной и горячей концентрированной серной кислотой:

$$Cu + 4HNO_3(конц.) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_3(разб.) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$Cu + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

3) Может быть переведена в раствор под действием раствора хлорида железа(III):

$$Cu + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + CuCl_2$$

Соединения меди(I)

На воздухе почти всегда переходят в соединения меди(II), устойчивы только нерастворимые соединения: цианид CuCN, иодид CuI, сульфид Cu_2S и оксид Cu_2O.

Оксид меди(I) Cu_2O - желтый или красный порошок (в зависимости от способа получения). Является продуктом качественной реакции на альдегидную группу (реакция "медного зеркала"):

$$RCH{=}O + 2Cu(OH)_2 \rightarrow RCOOH + 2CuOH + H_2O$$
$$2CuOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O$$

Обладает слабоосновными свойствами. Растворяется в кислотах.

Соединения меди(II)

Оксид меди(II)

Получение

Высокотемпературное окисление меди, термическое разложение гидроксида, карбоната и нитрата меди(II):

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t} 2CuO; \qquad Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CuO + H_2O$$
$$CuCO_3 \xrightarrow{t} CuO + CO_2; \quad 2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Химические свойства

1) С водой не реагирует, проявляет слабые амфотерные свойства с преобладанием основных.

2) Со щелочами реагирует только при сплавлении, легко растворяется в кислотах:

$$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$$

3) При температуре выше 800 ^{0}C неустойчив и разлагается до Cu_2O:

$$4CuO \xrightarrow{t} 2Cu_2O + O_2$$

4) Легко восстанавливается:

$$CuO + H_2 \xrightarrow{t} Cu + H_2O; \quad CuO + CO \xrightarrow{t} Cu + CO_2$$

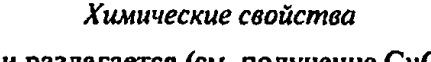
Гидроксид меди(II)

Получение

Выпадает в виде голубого осадка из растворов солей меди(II) при добавлении щелочи или гидроксида аммония:

$$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

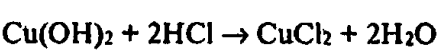
При действии избытка гидроксида аммония растворяется с образованием комплекса тетраамминмеди(II) синего цвета:



$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

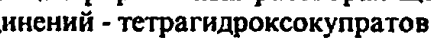
Химические свойства

1) При нагревании разлагается (см. получение CuO).
2) Слабо амфотерен (с преобладанием основных свойств):



$$Cu(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$$

Растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием комплексных соединений - тетрагидроксокупратов:

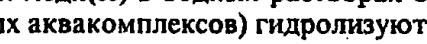


$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$$

Соли меди(II)

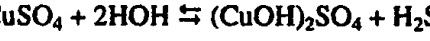
Растворимые соли меди(II) в водных растворах очень слабо (из-за образования устойчивых аквакомплексов) гидролизуются по катиону:

$$Cu^{2+} + HOH \leftrightarrows CuOH^+ + H^+$$



$$2CuSO_4 + 2HOH \leftrightarrows (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Достаточно устойчивы, кроме иодида и цианида, которые при попытке их получения разлагаются до устойчивых солей меди(I):



$$2CuI_2 \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN + C_2N_2$$

17.2. ЦИНК

Цинк - d-элемент, расположен в побочной подгруппе II группы периодической системы.

Важнейшие природные соединения цинка - ZnS (цинковая обманка), $ZnCO_3$ (цинковый шпат).

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$.
Валентность (совпадает со *степенью окисления)*- II.

Медико-биологическое значение

Цинк - жизненно необходимый микроэлемент, входит в состав многих ферментов и биологически активных веществ. Его соли ядовиты. В медицине применяется гептагидрат сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (входит в состав глазных капель), а также оксид цинка ZnO (вяжущее, подсушивающее и дезинфицирующее средство при кожных заболеваниях).

Простое вещество

Физические свойства

Голубовато-белый металл с высокой электро- и теплопроводностью, температура плавления - 419.5 ^{0}C.

Получение

Обжиг руды или термическое разложение карбоната:

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{t} 2ZnO + 2SO_2;\ ZnCO_3 \xrightarrow{t} ZnO + CO_2$$

Твердый остаток ZnO прокаливают без доступа воздуха с углем:

$$2ZnO + C \rightarrow 2Zn + CO_2$$

либо растворяют в серной кислоте и выделяют цинк электролизом:

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$$

Химические свойства

На воздухе покрыт слоем гидроксокарбоната цинка ("белая ржавчина"), предохраняющим от окисления.

I. Взаимодействие с простыми веществами (при нагревании).

1) С кислородом (горит зеленоватым пламенем, образуя белый дым):

$$2Zn + O_2 \xrightarrow{t} 2ZnO$$

2) С хлором, серой и фосфором:

$$Zn + Cl_2 \xrightarrow{t} ZnCl_2;\ Zn + S \xrightarrow{t} ZnS;\ 3Zn + 2P \xrightarrow{t} Zn_3P_2$$

II. Взаимодействие со сложными веществами (после разрушения оксидной пленки).

1) С водой:

$$Zn + 2H_2O \xrightarrow{t} Zn(OH)_2 + H_2\uparrow;\ Zn + H_2O_{(пар)} \xrightarrow{t} ZnO + H_2\uparrow$$

2) С разбавленными кислотами - неокислителями:

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

3) С концентрированной серной кислотой (при нагревании) или с азотной кислотой любой концентрации:

$$4Zn + 5H_2SO_4(конц.) \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3(сильно\ разб.) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

4) Со щелочами:

$$Zn + 2NaOH_{(раствор)} + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Соединения цинка

Оксид цинка ZnO

Получение

Сжиганием цинка в кислороде; прокаливанием его карбоната или обжигом сульфида (см. выше); прокаливанием гидроксида или нитрата:

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t} ZnO + H_2O; \quad 2Zn(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2ZnO+4NO_2+O_2$$

Химические свойства

1) С водой не реагирует, обладает амфотерными свойствами:

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O; \quad ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$

Получение

$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Химические свойства

Амфотерен. Под действием избытка раствора гидроксида натрия растворяется с образованием тетрагидроксоцинката натрия:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

при подкислении такого раствора снова выпадает осадок:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2H_2O + 2NaCl$$

который при избытке кислоты переходит в соответствующую соль:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

Соли цинка

Растворимые соли цинка подвергаются гидролизу по катиону:

$$Zn^{2+} + HOH \leftrightarrows ZnOH^+ + H^+, \quad 2ZnSO_4 + 2HOH \leftrightarrows (ZnOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) Медь→оксид меди(II)→гидроксид меди(II)→оксид меди(I) → медь;
б) $Cu \rightarrow CuCl_2 \rightarrow (CuOH)Cl \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow CuSO_4$;
в) $Cu \rightarrow (CH_3C00)_2Cu \rightarrow Cu(N0_3)_2 \rightarrow Cu0 \rightarrow CuS0_4 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu \rightarrow CuCl_2$;

г) Сульфид цинка→ оксид цинка → цинк → хлорид цинка → гидроксид цинка → тетрагидроксоцинкат калия → хлорид цинка;

д) $ZnO \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(HSO_4)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow ZnCl_2$ → гидролиз;

2. При взаимодействии металла с концентрированной серной кислотой при нагревании масса выделившегося газа оказалась приблизительно той же, что и масса растворившегося металла. Что это за металл?

3. При действии азотной кислотой на некоторое количество смеси меди и оксида меди(II) выделяется 11.2 л оксида азота(II), причем в реакцию вступило 189 г азотной кислоты. Какой объем серной кислоты с массовой долей 94 % (ρ=1.83 г/мл) потребовался бы для растворения такого же количества исходной смеси.

4. Смесь массой 235.8 г оксида меди(II) с металлической медью нагревали в токе водорода, после чего масса остатка оказалась равной 228.6 г. Какова масса воды, получившейся в результате реакции?

5. На обжиг 19.1 г сульфида некоторого металла потребовалось 6.72 л кислорода (н.у.). В сульфиде и в образовавшемся после обжига оксиде металл имеет степень окисления +2. Сульфид какого металла был подвергнут обжигу? Какая масса иода может прореагировать с газом, образовавшимся в результате обжига?

6. При нагревании в токе кислорода порошка сплава цинка, магния и меди масса увеличилась на 9.6 г. Продукт частично прореагировал с раствором гидроксида калия, причем потребовалось 40 мл раствора с массовой долей гидроксида калия 40 % (ρ=1.4 г/мл). Для реакции с такой же порцией сплава потребовалось 0.7 моль соляной кислоты. Вычислите молярные количества компонентов в сплаве.

7. Для извлечения серебра из раствора, содержащего его растворимые соли, раствор прокипятили с гранулированным цинком, после чего масса металла возросла на 7.5 г. Сколько граммов серебра извлечено из раствора?

8. На растворение 14.6 г смеси цинка и оксида цинка израсходовали 400 мл раствора гидроксида калия, при этом выделилось 2.24 л газа. Какова молярная концентрация раствора гидроксида калия?

9. Цинк массой 16.25 г реагирует со 150 г раствора соляной кислоты с массовой долей 36 %. Вычислить массу образовавшегося хлорида цинка и его массовую долю в растворе, а также ω оставшейся HCl?

10. При растворении в водном растворе гидроксида калия 8 г сплава кремния и цинка выделяется 6.72 л (н.у.) водорода. Определить процентное содержание цинка и кремния в сплаве.

11. Для взаимодействия с 400 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 5 % потребовалось 20.25 г амфотерного оксида двухвалентного металла. Какой это металл?

12. При обработке образца смеси цинка и железа хлороводородной кислотой выделилось 0.896 л (н.у.) газа, а при действии раствора щелочи на такой же образец смеси получили 0.448 л газа. Определите массовые доли компонентов смеси.

13. Для растворения смеси цинка и оксида цинка массой 10.7 г израсходовали 100 г раствора соляной кислоты с массовой долей растворенного вещества 10.22 %. Определите количественный состав (в граммах) исходной смеси.

14. Пробирку с раствором хлорида цинка нагрели и поместили в нее предварительно зачищенный кусочек цинка. Что при этом происходит? Напишите уравнения реакций.

Ответы :

2. Медь. 3. 114 мл. 4. 8.1 г. 5. Cu, 50.8 г. 6. 0.2 моль Zn, 0.15 моль Mg, 0.25 моль Cu. 7. 10.8 г. 8. 1 моль/л. 9. 34 г, 20.51%. 10. 60.5 % Zn, 39.5 % Si. 11. Zn. 12. 46.3% Fe; 53.7 % Zn. 13. 2.6 г Zn, 8.1 г ZnO.

ЧАСТЬ II. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

ГЛАВА 18. ХИМИЯ ВОДОРОДА

Водород – элемент I (и VII) группы I периода периодической системы. Природный водород состоит из двух стабильных изотопов: протия ^1H (>99.9 %) и дейтерия $^2H(D)$ (<0.1 %). Искусственным путем получают неустойчивый радиоактивный изотоп тритий $^3H(T)$.

Это самый распространенный элемент Вселенной. В свободном виде на Земле встречается редко, в основном – в виде соединений с неметаллами (вода, нефть, природный газ).

Электронная структура атома - $1s^1$.
Валентность: I.
Степени окисления: –1, 0, +1.

Медико-биологическое значение

Перенос водорода по биохимической цепочке организма является одним из фундаментальнейших процессов в живой природе. Многие реакции организма протекают лишь при определенной величине концентрации ионов водорода.

Простое вещество

Физические свойства

Легкий бесцветный газ без запаха. Плохо растворяется в воде и органических растворителях. Хорошо растворим во многих металлах: никеле, платине, палладии.

Получение

I. Промышленные способы.

1) Взаимодействие водяного пара с раскаленным коксом и далее с оксидом углерода(II) (нагревание, катализатор):

$$H_2O + C \rightarrow CO + H_2 \text{ (синтез-газ)}$$

$$H_2O + CO \leftrightarrows CO_2 + H_2 \text{ (конверсия при избытке воды)}$$

2) Конверсия метана с водяным паром (катализатор Ni, MgO, Al_2O_3):

$$H_2O + CH_4 \leftrightarrows CO + 3H_2$$

$$H_2O + CO + 3H_2 \leftrightarrows CO_2 + 4H_2$$

3) Железо-паровой метод:

$$4H_2O + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \quad (t^0 < 570\ ^0C)$$
$$H_2O + Fe \rightarrow FeO + H_2 \quad (t^0 > 570\ ^0C)$$

4) Электролиз воды (обычно раствора щелочи):

$$2H_2O \xrightarrow{\text{эл.ток}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

5) Крекинг углеводородов:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2; \qquad C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

II. Лабораторные способы:

1) Восстановление воды активными металлами:

а) $2H_2O + Ca \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$ (щелочные и щелочноземельные);

б) $H_2O + Mg \rightarrow MgO + H_2\uparrow$ (нагревание, другие активные металлы);

в) $6H_2O + 2Al + 6NaOH \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow$

2) Восстановление разбавленных кислот металлами (кроме HNO_3):

$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

3) Восстановление воды гидридами активных металлов:

$$2H_2O + CaH_2 \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

Химические свойства

В обычных условиях малоактивен, реагирует только со фтором. При нагревании вступает во взаимодействие практически со всеми элементами основных подгрупп (кроме благородных газов), проявляя свойства восстановителя при реакции с неметаллами и окислителя - с активными металлами.

$$2H^- \xleftarrow{+2e} H_2 \xleftarrow{-2e} 2H^+$$

1) Взаимодействие с неметаллами:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl; \quad 3H_2 + N_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

$$H_2 + S \leftrightarrows H_2S; \quad 2H_2 + O_2 \leftrightarrows 2H_2O$$

2) Взаимодействие со щелочными и щелочноземельными металлами:

$$2Na + H_2 \rightarrow 2NaH; \quad Ca + H_2 \rightarrow CaH_2 \text{ (гидриды)}$$

3) Взаимодействие с оксидами неметаллов и малоактивных металлов:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O; \qquad CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

4) Присоединение к органическим соединениям:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_3{-}CH_3$$

$$CH_3{-}C{<}^{O}_{H} + H_2 \xrightarrow{Pd,\ t} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

$$\square + H_2 \xrightarrow{t} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Соединения водорода

Соединения водорода со степенью окисления +1 способны проявлять слабые окислительные свойства:

$$2H_2O + 2Na \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow; \qquad 2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

При образовании ковалентной связи донорно-акцепторным путем протон выступает в роли акцептора:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+; \qquad H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$$

В свою очередь, гидрид-ион H^- является сильным восстановителем, а также обладает выраженными донорными свойствами.

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$
$$2LiH + B_2H_6 \rightarrow 2Li[BH_4]$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Растворы каких из перечисленных ниже веществ можно использовать для получения водорода: H_2SO_4, $NaHCO_3$, NaOH, NaCl, HCl ?

2. Как изменится давление в закрытом сосуде после прохождения реакций: а) водород + кислород; б) водород + хлор ? Газы взяты в стехиометрических соотношениях.

3. Осуществить следующие превращения:

а) $Ca \xrightarrow{?} H_2 \rightarrow H_2S \rightarrow Ca(HS)_2 \rightarrow CaS \rightarrow CaCl_{2(раствор)} \xrightarrow{эл.ток} ?$

б) $NaCl \rightarrow NaOH \rightarrow NaCl \rightarrow Na \rightarrow NaH$

в) $K + H_2O \rightarrow A + Б$; $A \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow$ гидролиз соли;
$Б \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl \rightarrow$ гидролиз соли

4. Какова плотность гремучего газа (2 объема H_2 и 1 объем O_2) по:
а) водороду; б) кислороду; в) воздуху?

5. Масса 1 литра газа при 31 ^{0}C и давлении 103.97 кПа составляет 1.154 г. Рассчитайте плотность газа по водороду.

6. Некоторый элемент (Э) образует гидрид $ЭH_3$, массовая доля водорода в котором равна 8.82 %. Назовите этот элемент.

7. Какая масса серы прореагирует с газом, полученным при взаимодействии 6.5 г цинка с избытком разбавленной серной кислоты, если используют только 80 % газа.

8. При взаимодействии гидрида кальция массой 4.2 г с водой выделился водород объемом 4 литра (н.у.). Найдите массовую долю примесей в образце гидрида кальция.

9. Газ, выделившийся при обработке водой гидрида кальция, пропустили над раскаленным оксидом железа(II). В результате произошло

уменьшение массы оксида на 16 г. Какую массу гидрида кальция обработали водой?

10. Какой объем раствора с массовой долей гидроксида натрия 20 % (ρ=1.22 г/мл) необходимо взять, чтобы выделившегося при его взаимодействии с кремнием газа хватило на получение 8 г гидрида лития?

11. Какая масса алюминия должна прореагировать с раствором щелочи, чтобы выделившегося водорода хватило на восстановление до металла 480 г оксида железа(III).

12. Смесь порошков железа и цинка массой 4.1 г растворили в избытке соляной кислоты, при этом выделилось 1.568 л газа (н.у.). Вычислите состав исходной смеси.

13. Найдите массовую долю растворенного вещества в растворе, полученном при добавлении 4.6 г натрия к 40 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 %.

14. Газ, полученный при действии 3.0 г цинка на 18.69 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой долей 14.6 % (ρ=1.07 г/мл), пропущен при нагревании над 4.0 г оксида меди(II). Рассчитайте, каким минимальным объемом раствора серной кислоты с массовой долей 19.6 % (ρ=1.14 г/мл) надо обработать полученную смесь, чтобы выделить из нее металлическую медь.

15. При обработке 9.9 г смеси алюминия с некоторым металлом (степень окисления +2) избытком раствора щелочи выделилось 3.36 л водорода (н.у.), а при действии на такую же массу смеси избытка HCl газа выделилось в два раза больше (н.у.). Определите состав смеси и назовите металл, если известно, что со щелочью он не реагирует.

Ответы:

4. 6, 0.375, 0.41. **5.** 14. **6.** Фосфор. **7.** 2.56 г. **8.** 10.7 %. **9.** 21г. **10.** 82 мл. **11.** 162 г. **12.** m(Fe) = 2.8 г, m(Zn) = 1.3 г. **13.** 27 %. **14.** 4.39 мл. **15.** m(Al) = 2.7 г, m(Ti) = 7.2 г.

ГЛАВА 19. ХИМИЯ ГАЛОГЕНОВ

19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНОВ

К *галогенам* относятся пять элементов: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Галогены – неметаллы, расположены в главной подгруппе VII группы периодической системы.

Электронное строение внешнего слоя - ns^2np^5 (n – номер периода).

Характерная *валентность* равна I, в возбужденном состоянии возможно появление 3, 5, 7 валентных электронов (за исключением фтора).

Степени окисления: –1, 0 (F); –1, 0, +1, +3, +5, +7 (Cl, Br, I).

Положительные степени окисления галогены проявляют в соединениях с более электроотрицательным элементом – кислородом (HXO, HXO_2, HXO_3, HXO_4) или с более активным галогеном (FCl).

Галогены (за исключением астата) широко распространены в природе в виде солей (NaCl, KCl, $MgCl_2$, CaF_2 и др.), содержатся в морской воде; в свободном состоянии не встречаются.

Физические свойства и медико-биологическое значение

Фтор и хлор – газы, бром - жидкость, иод - твердое вещество. Молекулы галогенов двухатомны.

Фтор в виде фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$ содержится в зубах и костях.

Хлор в составе NaCl является одним из основных компонентов плазмы крови, раствор NaCl с массовой долей 0.9 % (физиологический раствор) используется в медицине, в санитарно-гигиенической практике применяется как дезинфицирующее вещество хлорная известь CaCl(ClO). Большие количества брома и иода расходуются на изготовление лекарств. Все галогены ядовиты и обладают бактерицидными свойствами.

Получение

Фтор, как самый сильный окислитель, получают только электролизом расплава CaF_2.

Хлор в промышленных условиях получают электролизом расплава и раствора NaCl:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{эл.ток}} 2Na + Cl_2\uparrow$$

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл.ток}} Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2NaOH$$

В лабораторных условиях хлор получают при действии на соляную кислоту окислителей:

$$16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O; \quad 6HCl + KClO_3 \rightarrow 3Cl_2 + KCl + 3H_2O$$

Аналогично хлору получают бром и иод. Кроме того, используют взаимодействие солей брома и иода с более активным галогеном:

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$

Химические свойства

При переходе от фтора к иоду возрастает радиус атома, уменьшается электроотрицательность, ослабевают окислительные свойства галогенов, и усиливаются восстановительные свойства их ионов.

1) Галогены взаимодействуют с металлами и неметаллами:

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3; \quad Ca + F_2 \rightarrow CaF_2$$

$$Fe + I_2 \rightarrow FeI_2; \quad 2S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$$

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HIO_3$$

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

Последняя реакция протекает по радикальному механизму:

$$а)\ Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}\ ;\ б)\ Cl^{\cdot} + H{-}H \rightarrow HCl + H^{\cdot}$$

$$в)\ H^{\cdot} + Cl{-}Cl \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}\quad \text{и т.д.}$$

2) Взаимодействие галогенов с водой и щелочами (диспропорционирование):

$$F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O\ (O_2, O_3, F_2O, H_2O_2)$$

$$2F_2 + 2NaOH \rightarrow F_2O + 2NaF + H_2O$$

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HCl + HClO\ ;\quad 3Cl_2 + 3H_2O \xrightarrow{t} 5HCl + HClO_3$$

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

$$3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{t} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow \underbrace{CaCl_2 + Ca(OCl)_2}_{\text{хлорная известь, общая формула } CaOCl_2} + 2H_2O$$

Хлорная известь – сильный окислитель (за счет выделения атомарного кислорода).

Так, на воздухе идет реакция:

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + CaCl_2 + 2HOCl$$

$$HOCl \rightarrow HCl + O$$

Бром и иод взаимодействуют с водой и щелочами аналогично хлору, но менее активно и обратимо.

3) Галогены вступают в реакции присоединения (а,б) и замещения (в,г) с органическими соединениями:

$$а)\ H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow H_2\underset{Cl}{C}{-}\underset{Cl}{C}H_2 \qquad б)\ HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow Cl{-}\underset{Cl}{C}H{-}\underset{Cl}{C}H{-}Cl$$

$$в)\ CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl;\quad г)\ C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

Водородные соединения галогенов

В ряду $HF \rightarrow HCl \rightarrow HBr \rightarrow HI$ последовательно возрастает радиус атома галогена, а следовательно, уменьшаются энергия связи H–X и прочность молекулы. В этом же направлении возрастает сила кислот и их восстановительные свойства, поэтому HI – самая сильная кислота, а I^- – самый сильный восстановитель.

Плавиковая кислота (HF) намного слабее других галогеноводородных кислот за счет водородных связей, приводящих к ее существованию в виде димера H_2F_2, и даже полимера $(H_2F_2)_n$.

Получение галогеноводородных кислот

1) Прямой синтез из элементов:

$$H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$$

Фтор взаимодействует со взрывом, для получения HCl нужен свет, реакции брома и иода с водородом обратимы и идут при нагревании.

2) Взаимодействие твердых солей галогенов с концентрированной серной кислотой (используется только для получения фтороводородной и хлороводородной кислот, т.к. в случае бромидов и иодидов идут окислительно-восстановительные процессы):

$$NaF(тв.) + H_2SO_4(конц.) \rightarrow HF + NaHSO_4$$
$$NaCl(тв.) + H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow HCl + NaHSO_4$$
$$2NaBr(тв.) + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow Br_2 + SO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$8NaI(тв.) + 5H_2SO_4(конц.) \rightarrow 4I_2 + H_2S + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$$

3) Взаимодействие галогенов с сероводородом:

$$H_2S + X_2 \rightarrow S + 2HX$$

4) Взаимодействие галогенидов фосфора с водой:

$$PX_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HX$$
$$PX_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HX$$

19.2. ХЛОР

Получение и *химические свойства* хлора см. выше ("Общая характеристика галогенов").

Хлороводород и соляная кислота

Физические свойства

Хлористый водород - бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворяется в воде. Раствор хлороводорода в воде называется хлороводородной или соляной кислотой. Концентрированная соляная кислота содержит до 37 % HCl.

Получение см. выше ("Водородные соединения галогенов").

Химические свойства

1) Сильная кислота, в растворах полностью распадается на ионы:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

2) Реагирует с основными оксидами (а), основаниями (б), солями (в):

$$а)\ 2HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$
$$б)\ HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$$
$$в)\ HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

(последняя реакция является качественной на хлорид-ион)

3) Проявляет окислительные свойства ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$), взаимодействуя с металлами, стоящими до водорода в электрохимическом ряду напряжений:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

4) Может быть восстановителем ($2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$):

$$16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Кислородные кислоты хлора

Формула кислоты	Название кислоты	Название соли
$HClO$	хлорноватистая	гипохлорит
$HClO_2$	хлористая	хлорит
$HClO_3$	хлорноватая	хлорат
$HClO_4$	хлорная	перхлорат

Получение

Взаимодействием хлора с водой и щелочами (см. выше: "Химические свойства галогенов").

При нагревании кислородные соединения с промежуточной степенью окисления хлора могут подвергаться реакциям диспропорционирования.

$$4HClO_3 \xrightarrow{t} HCl + 3HClO_4$$

$$4NaClO_3 \xrightarrow[\text{без. кат.}]{t} NaCl + 3NaClO_4$$

В ряду $HClO \rightarrow HClO_2 \rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4$ устойчивость и сила кислот возрастает, а окислительная активность падает.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить превращения:

а) $Cl_2 \rightarrow HCl \rightarrow NaCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaClO_3 \rightarrow NaClO_4$;

б) $Cl_2 \rightarrow Ca(ClO)_2 \rightarrow HClO \rightarrow HCl$;

в) Бром → бромид алюминия → бром → бромоводород → бромид калия → бромид серебра;

г) $HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow PCl_3 \rightarrow HCl \rightarrow NaCl \rightarrow NaNO_3$;

д) $HCl \rightarrow H_2 \rightarrow NaH \rightarrow NaCl \rightarrow HCl \rightarrow$ $MnO \rightarrow ?$; $MnO_2 \rightarrow ?$

2. В одном объеме воды было растворено 125 объемов хлористого водорода (н.у.). Рассчитайте массовую долю хлороводорода в растворе.

3. Раствор, содержащий 10 г смеси гидроксида калия и хлорида калия, подвергли электролизу. При этом на аноде выделилось 224 мл (н.у.) хлора. Вычислите процентное содержание хлорида калия в смеси, считая электролитическое разложение полным.

4. Продукт взаимодействия смеси 5 л (н.у.) водорода и 4.48 л (н.у.) хлора растворили в 85.4 мл воды. Какой газ находился в исходной смеси в избытке и какова массовая доля полученного раствора?

5. Сколько миллилитров раствора с массовой долей соляной кислоты 36 % (ρ = 1.2 г/мл) необходимо для взаимодействия с 0.1 моля перманганата калия? Какой объем хлора (н.у.) выделится при этом?

6. Через 200 г раствора поваренной соли с массовой долей 17.55 % пропустили электрический ток. При этом выделилось 3.36 л (н.у.) хлора. Определить массу раствора после окончания электролиза. Какие вещества и в какой концентрации содержатся в этом растворе?

7. Хлор, полученный при действии соляной кислоты на 24.5 г бертолетовой соли ($KClO_3$), пропущен через 200 мл горячего раствора гидроксида натрия с массовой долей 12 % (ρ = 1.1 г/мл). Какие соли и в каком количестве образуются при этом?

8. Хлор, полученный взаимодействием 83 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 36 % (ρ = 1.18 г/мл) с перманганатом калия, пропустили через раствор бромида калия с массовой долей 40 % (ρ = 1.2 г/мл). Определить объем вступившего в реакцию раствора бромида калия.

9. Смесь газов объемом 1 л (н.у.), состоящую из хлора, водорода и хлористого водорода, пропустили через раствор иодистого калия. При этом выделилось 2.54 г иода, а оставшийся объем газа составил 500 мл (н.у.). Определить процентный состав исходной смеси газов.

10. Твердый хлорид натрия массой 5.85 г взаимодействует с концентрированной серной кислотой. Выделившийся газ пропущен через 200 мл раствора нитрата серебра с массовой долей 10 % (ρ = 1.1 г/мл). Сколько нитрата серебра осталось в растворе после окончания реакции?

11. Хлор объемом 6.72 л (н.у.) пропустили через 200 мл раствора гидроксида калия, в 1 мл которого содержится 0.15 г вещества. Какие вещества и в каком количестве содержатся в растворе после окончания реакции?

12. Сколько граммов бромной воды потребуется для окисления 200 мл раствора сероводорода с массовой долей 20 % (ρ = 1.2 г/мл), если известно, что в 100 г воды при 20 ^{0}C растворяется 3.6 г брома.

13. К 100 г раствора сульфита натрия прибавили раствор иода, содержащий 0.05 моль иода в 1 л раствора. Смесь обесцветилась, когда было прибавлено 100 мл раствора иода. Определите массовую долю раствора сульфита натрия.

14. При взаимодействии 10 г хлорида железа с избытком нитрата серебра образовалось 26.5 г хлорида серебра. Найдите степень окисления железа в хлориде железа.

15. Газ, образовавшийся при взаимодействии 50 г карбоната кальция с соляной кислотой, пропустили через 200 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 %. Какая соль образовалась при этом?

16. После электролиза раствора хлорида натрия получили раствор, содержащий 20 г гидроксида натрия. Газ, выделившийся на аноде, пропустили через раствор иодида калия с массовой долей 10 % (ρ=1.1 г/мл). Определите объем раствора иодида калия, израсходованный на поглощение газа.

17. Поваренную соль расплавили и подвергли электролизу. Из выделившегося при электролизе газа и водорода получили новый газ, который растворили в воде. При этом образовалось 300 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 15% (ρ=1.1 г/мл). Рассчитайте, какая масса хлорида натрия подверглась электролизу.

18. К раствору галогенида натрия добавили 10 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0.1 моль/л. Образовалось 0.235 г осадка. Какой галогенид-ион был в исходном растворе?

19. В сосуд объемом 500 мл, в котором находились 50 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % (ρ=1.124 г/мл), при 0 ^{0}C добавлено 0.5 г цинка. Исходное давление в сосуде 100 кПа. Определите давление в сосуде после окончания реакции.

20. К 416 г раствора хлорида бария с массовой долей 10 % прилит избыток раствора соды с массовой долей 14 %. Осадок отфильтровали. К фильтрату прибавили 438 г раствора соляной кислоты с массовой долей 5 %, при этом выделение газа прекратилось. Вычислите массу прибавленного раствора соды.

21. В замкнутом сосуде смешали 0.224 л (н.у.) хлора с двумя газами, полученными: первый при действии 7.15 г цинка на разбавленную серную кислоту, второй - при разложении 4.08 г хлората калия. Газовую смесь взорвали. Какая кислота образовалась? Вычислите ее массовую долю в растворе.

22. Через трубку с порошкообразной смесью хлорида и иодида натрия массой 3 г пропустили 1.3 л хлора при 42 ^{0}C и $1.01 \cdot 10^5$ Па. Полученное в трубке вещество прокалили, при этом его масса уменьшилась до 2.0 г. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

23. К раствору 3.88 г смеси бромида калия и иодида натрия добавили 78 мл раствора нитрата серебра с массовой долей 10 % (ρ=1.09 г/мл). Вы-

павший осадок отфильтровали. Фильтрат обработали 13.3 мл соляной кислоты с концентрацией 1.5 моль/л. Вычислите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (при нормальных условиях), необходимый для приготовления израсходованного количества соляной кислоты.

24. Газовую смесь объемом 3.6 л с плотностью по водороду 20, предназначенную для синтеза хлороводорода, пропустили через 200 г раствора, содержащего 26.12 г смеси бромида и иодида калия. (Хлор и соли прореагировали полностью). Определите массовые доли KI и KBr в исходном растворе, а также процентный состав (по объему) исходных газов.

Ответы:

2. 16.9 %. **3.** 14.9 %. **4.** H_2, 14.6 %. **5.** 67.59 мл, 5.6 л. **6.** 189.05 г; 9.28% NaCl, 6.35% NaOH. **7.** 32.17 г NaCl, 11.715 г $NaClO_3$. **8.** 148.75 мл. **9.** 22.4 % Cl_2, 27.6 % HCl, 50 % H_2. **10.** 5 г. **11.** 19.96 г KCl, 24.25 г KClO, **12.** 6500.4 г. **13.** 0.63%. **14.** +3. **15.** 0.5 моля $NaHCO_3$. **16.** 754.5 мл. **17.** 79.3 г. **18.** I^-. **19.** 139 кПа. **20.** 378.5 г. **21.** 28.85 % HCl. **22.** 45 % NaCl, 55 % NaI. **23.** 38.7% NaI, 61.3% KBr, 0.448 л. **24.** 4.8% KBr, 8.3% KI, 45% H_2, 55% Cl_2.

ГЛАВА 20. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА

20.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА

В главную подгруппу VI группы периодической системы входят кислород O, сера S, селен Se (типичные неметаллы), теллур Te (амфотерный элемент) и полоний Po (радиоактивный металл).

Общее название этих элементов - *халькогены*.

Электронное строение внешнего уровня - ns^2np^4 (n – номер периода).

Характерная валентность – II, в возбужденном состоянии может увеличиваться до IV и VI (кроме кислорода).

Наиболее характерные *степени окисления:* –2, –1, 0, +4; +6 (две последние - кроме кислорода).

Химические свойства

Окислительно-восстановительные свойства халькогенов изменяются следующим образом: при переходе от кислорода к теллуру окислительная активность элемента $Э^0$ падает, а восстановительная активность иона $Э^{2-}$ нарастает.

Образуют устойчивые водородные соединения общей формулы $H_2Э$. При обычных условиях вода – жидкость, остальные халькогеноводороды являются газами. При их растворении в воде образуются кислоты, сила которых при переходе от серы к теллуру увеличивается.

Сера, селен и теллур образуют кислотные оксиды $ЭO_2$ и $ЭO_3$, которым соответствуют кислоты $H_2ЭO_3$ и $H_2ЭO_4$. Сила кислородных кислот халькогенов увеличивается в ряду Te → Se → S.

20.2. КИСЛОРОД

Кислород – самый распространенный элемент на Земле. Природный кислород состоит из трех изотопов: ^{16}O (>99 %), ^{17}O и ^{18}O. Известны три его аллотропных модификации: O (атомарный кислород), O_2 (молекулярный кислород), O_3 (озон). Свободный кислород (O_2) содержится в атмосфере (20.95 % по объему), в гидросфере и литосфере – соответственно 85.82 % и 47 % по массе связанного кислорода. В состав большинства веществ, из которых построен живой организм, входит кислород: тело человека состоит по массе на 65 % из кислорода.

Электронное строение: $1s^22s^22p^4$.

Основная *валентность* – II (донорно-акцепторным путем образуется третья валентная связь, например, в ионе гидроксония H_3O^+).

Степени окисления: –2, –1 (пероксиды), 0, +1, +2 (фториды).

Простое вещество O_2

Физические свойства и медико-биологическое значение

Кислород (O_2) – бесцветный газ без вкуса и запаха, тяжелее воздуха. Широко используется в медицинской практике (при лечении легочных и сердечных заболеваний), а также в кислородно-дыхательных аппаратах (в космических кораблях, на подводных судах, при высотных полетах, при проведении подводных работ). Жидкий кислород – окислитель ракетного топлива.

Получение

I. Промышленные методы.

1) Ректификация (перегонка) жидкого воздуха, основанная на различии в температурах кипения N_2 (–196 ^{0}C) и O_2 (–183 ^{0}C).

2) Электролиз воды (см. получение водорода).

II. Лабораторные методы основаны на нагревании веществ, способных к внутримолекулярному окислению-восстановлению:

$$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2 \text{ (все оксиды пассивных металлов)}$$

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2 \text{ (катализатор } MnO_2\text{)}$$

$$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2;\ 2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

III. Для регенерации воздуха в замкнутых помещениях (подводные лодки, космические аппараты) используют патроны, заполненные пероксидом щелочного металла:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$

Химические свойства

Вследствие высокой прочности молекулы взаимодействие кислорода с большинством как простых, так и сложных веществ требует инициирования. Однако, NO, Cu^{1+} и гемоглобин крови вступают в реакцию с кислородом при комнатной температуре.

Непосредственно кислород не вступает в реакцию только с Au, Pt, Xe, Kr и галогенами, оксиды которых получают косвенным путем. В реакциях с простыми веществами (кроме фтора) кислород – окислитель.

1) Взаимодействие с металлами.

Наиболее активны щелочные и щелочноземельные металлы, образующие в зависимости от условий оксиды и пероксиды:

$$4Na + O_2 \rightarrow 2\,Na_2O^{-2}\,;\quad Ba + O_2 \rightarrow BaO_2^{-1}$$

Остальные металлы образуют оксиды. В присутствии воды возможно образование гидроксида.

$$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4\,(Fe^{+2}, Fe^{+3})\,;\quad 4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

2) Взаимодействие с неметаллами.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2\,;\quad 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O\,;$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2\,;\quad 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \text{ (в присутствии катализатора)}$$

3) Реакция с водородными соединениями неметаллов.

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O \text{ (при избытке кислорода)}$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \text{ (в присутствии катализатора)}$$

4) Окисление органических соединений.

$$C_2H_6 \xrightarrow{O_2} C_2H_5OH \xrightarrow{O_2} CH_3CH{=}O \xrightarrow{O_2} CH_3COOH$$

При жестком окислении (горении) органические соединения сгорают до оксида углерода(IV). Эта реакция является основным источником энергии животных организмов (реакция биологического окисления):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

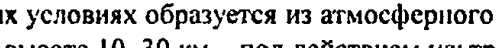
Простое вещество O_3 (озон)

Очень токсичный газ синего цвета, легко разлагается.

Сильные окислительные (и, соответственно, бактерицидные) свойст-ва озона используются для обеззараживания воды и воздуха. Длительное пребывание в атмосфере, содержащей повышенное количество озона (физиотерапевтические кабинеты, кварцевое облучение) может вызвать тяжелые нарушения нервной системы.

Получение

Образуется в процессах, сопровождающихся образованием атомарного кислорода.

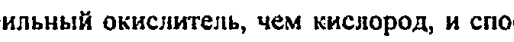


$$O_2 \rightarrow 2O; \qquad O + O_2 \rightarrow O_3; \qquad 3O_2 \rightarrow 2O_3$$

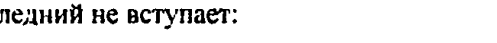
В естественных условиях образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, на высоте 10–30 км – под действием ультрафиолета. В технике получают при действии тихого разряда на кислород.

Химические свойства

Озон – более сильный окислитель, чем кислород, и способен на ряд реакций, в которые последний не вступает:



$$2Ag + O_3 \rightarrow Ag_2O + O_2$$



$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

(количественное определение озона в воздухе)

Соединения кислорода (с.о. –1)

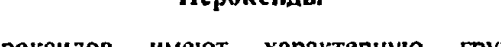
Пероксиды

Молекулы пероксидов имеют характерную группировку –O–O– (пероксогруппу, кислородный мостик).

Наибольшее значение имеет пероксид водорода H_2O_2 - вязкая бесцветная жидкость с температурой кипения 150.2 ^{0}C. Водный раствор применяется в медицинской практике как антисептик.

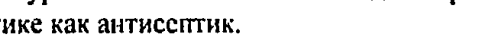
Получение

I. В лаборатории - действием серной кислоты на пероксид бария:



$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2O_2 + BaSO_4\downarrow$$

II. Промышленный способ – анодное окисление крепкого раствора серной кислоты с последующим гидролизом образовавшейся пероксодисерной кислоты ($H_2S_2O_8$).



$$2H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_8 \text{ (на аноде)} + H_2 \text{ (на катоде)}$$

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Химические свойства

1) Перекись водорода легко диспропорционирует в присутствии ионов тяжелых металлов, на свету, при нагревании, а в организме человека – под действием фермента каталазы:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

2) Перекись водорода проявляет слабые кислотные свойства:

$$H_2O_2 \leftrightarrows H^+ + HO_2^{-1}$$

Может образовывать соли – пероксиды – при реакции с основаниями:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow BaO_2 + 2H_2O$$

3) Пероксиды легко вступают в окислительно-восстановительные превращения, проявляя гораздо чаще сильные окислительные свойства (а, б), и реже – восстановительные (в):

$$а)\ 2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$б)\ 3Na_2O_2 + 2CrCl_3 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 2H_2O$$
$$в)\ 2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. С какими из перечисленных ниже веществ реагирует кислород:

а) Na, Cl_2, Br_2, Fe, C, Pt, Au; б) CO, CO_2, SiO_2, CuO, SO_2, SO_3 ?

Напишите уравнения процессов дыхания, горения, коррозии.

2. Закончите следующие реакции:

$Ag + O_3 \rightarrow$ $\qquad$ $Na_2SO_3 + O_3 \rightarrow$

$Ag + O_2 \rightarrow$ $\qquad$ $KI + O_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

3. Закончите уравнения рекций:

$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow$ $\qquad$ H_2O_2 (катализатор) $\rightarrow$

$MgI_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $\qquad$ $H_2S + H_2O_2 \rightarrow$

4. Осуществить превращения:

а) $K \rightarrow KOH \rightarrow KClO_3 \rightarrow O_2 \xrightarrow{?} Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow$
$\rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$ гидролиз соли.

б) $KOH + H_2O \xrightarrow{эл.ток} A + Б$; $A_{(на\ катоде)} \xrightarrow{Cl_2} ? \xrightarrow{?} AgCl$;

$Б_{(на\ аноде)} \xrightarrow{эл.дуга} ? \xrightarrow{KI} ?$

5. Определите среднюю атомную массу кислорода, если смесь изотопов содержит 99.76 % $^{16}_{8}O$, 0.04 % $^{17}_{8}O$ и 0.2 % $^{18}_{8}O$.

6. Выведите формулы трех оксидов марганца и хрома на основании значения массовой доли (%) кислорода в этих соединениях.

Название элемента	Массовая доля (%) кислорода в оксидах		
	1	2	3
Марганец	22.50	36.78	50.45
Хром	23.53	31.58	48.00

7. В лаборатории имеются следующие соединения: бертолетова соль ($KClO_3$), перманганат калия ($KMnO_4$) и пероксид бария (BaO_2). Какое из них при термическом разложении в пересчете на одну и ту же массу даст наибольшее количество кислорода?

8. При электролизе 200 мл раствора сульфата натрия с массовой долей 20 % (ρ=1.14 г/мл) выделилось 11.6 л кислорода (н.у.). Определите массу разложившегося вещества и массовую долю сульфата натрия в полученном растворе.

9. Какова масса кислорода, находящегося в баллоне объемом 20 л при 20 ^{0}C и давлении $1 \cdot 10^7$ Па? Какой объем занял бы этот кислород при нормальных условиях?

10. К 3 литрам смеси оксида азота(II) и оксида азота(IV) с относительной плотностью по водороду 18.2 добавили 2 л кислорода. Все объемы газов измерены при одинаковых условиях. Определите изменение общего объема газов после добавления кислорода.

11. Взорвали 10 литров смеси (н.у.) ацетилена с воздухом с объемной долей ацетилена 3 %. Каков тепловой эффект этой реакции, если теплота сгорания 1м^3 ацетилена 58240 кДж ?

12. Какой объем аммиака (н.у.) можно окислить (с катализатором) кислородом, полученным при разложении 20.4 г хлората калия?

13. Для определения содержания кислорода в воздухе 200 мл последнего смешали со 100 мл водорода, затем смесь взорвали. После окончания реакции и конденсации паров воды остаток газов составил 174 мл. Учитывая, что все объемы газов определялись при одинаковых условиях, рассчитайте объемную долю кислорода в воздухе.

14. Определите объем кислорода (н.у.), необходимого для сжигания 20 л (н.у.) смеси оксида углерода (II) и водорода, если ее плотность по гелию равна 3.1.

15. Над серебром пропущен 1 л смеси озона и кислорода (н.у.), которая имела плотность по водороду 18. Что произошло с серебром и на сколько граммов увеличилась его масса ?

16. Через озонатор пропустили 15 л кислорода; 10 % кислорода превратились в озон. Какой объем занимает озонированный кислород?

17. Какой объем смеси озона с кислородом, плотность которой по водороду равна 20, потребуется для сжигания 5 л водорода? Объемы всех газов измерены при одинаковых условиях.

18. При добавлении к раствору пероксида водорода массой 0.8 г раствора иодида калия в присутствии серной кислоты образовалось 0.3 г иода. Вычислите массовую долю пероксида в исходном растворе.

19. Какую массу раствора пероксида водорода с массовой долей 3.4% необходимо взять для окисления 15.2 г сульфата железа(II) в присутствии серной кислоты.

Ответы:

5. 16.00 г/моль. 6. MnO, MnO_2, Mn_2O_7, CrO, Cr_2O_3, CrO_3. 7. $KClO_3$. 8. $m(H_2O)$ = 18.64 г; $\omega(Na_2SO_4)$ = 21.78 %. 9. $m(O_2)$ = 2.63 кг, $V(O_2)$ = 1840 л. 10. ΔV=0.9 л. 11. 17.47 кДж. 12. 4.48 л. 13. 21 %. 8. $NaBr{\cdot}2H_2O$. 14. 10 л. 15. 0.178 г. 16. 14.5 л. 17. 2 л. 18. 5 %. 19. 50 г.

20.3. ВОДА

Строение и физические свойства

В молекуле воды орбитали кислорода sp^3-гибридизованы, она представляет собой тетраэдр, в двух вершинах которого – атомы водорода, а в двух остальных – неподеленные электронные пары кислорода. Молекула воды полярна, т.е. является диполем. Легко образует водородные связи, благодаря чему обычно ассоциирована – $(H_2O)_x$. При комнатной температуре степень ассоциации (x) равна 2–4. Межмолекулярные водородные связи являются причиной аномально высоких теператур плавления (0 ^{0}C) и кипения (100 ^{0}C) воды по сравнению с ее аналогами (H_2S при обычных условиях – газ).

Вода - единственное вещество, у которого плотность жидкой фазы (1 г/см^3 при 4 ^{0}C) больше, чем твердой, благодаря чему большие водоемы не промерзают до дна. Исключительно высока теплоемкость воды - она является важным регулятором климата, стабилизируя температуру поверхности планеты. Ту же термостатирующую роль играет вода в животных организмах. Благодаря высоким диэлектрической проницаемости и дипольному моменту вода - хороший растворитель.

Организмы животных и растений содержат от 50 до 90 % воды. Вода составляет 61 % от массы тела человека.

Химические свойства

I. Кислотно-основные свойства.

Вода является идеальным амфотерным соединением, т.к. при ее диссоциации образуются ионы H^+ и OH^-:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Более правильно изображать диссоциацию воды иначе:

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

ибо протон (H^+) вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с молекулой воды, образуя ион гидроксония $[H_3O]^+$.

Вода – очень слабый электролит ($\alpha < 10^{-10}$). При взаимодействии с кислотными оксидами проявляет основные свойства:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

а с основными – кислотные:

$$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$$

II. Окислительно-восстановительные свойства.

Поскольку оба составляющих воду элемента находятся в очень устойчивых степенях окисления, такие реакции возможны только при участии сильных окислителей или восстановителей.

1) Окислительные свойства (за счет H^+):

а) с активными металлами (см. "Получение водорода");

б) с малоактивными неметаллами:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \text{ (при высокой температуре)}$$
$$Si + H_2O + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

в) с гидридами активных металлов:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

2) Восстановительные свойства (за счет O^{-2}):

При взаимодействии со фтором происходит окисление кислорода:

$$H_2O + F_2 \longrightarrow 2\,HF + \text{"O"} \longrightarrow \begin{cases} + O_2 \longrightarrow O_3 \\ + F_2 \longrightarrow F_2O \\ + H_2O \longrightarrow H_2O_2 \end{cases}$$

III. Реакции гидратации (присоединения воды к веществу).

1) Гидратация ионов.

При растворении электролитов в воде образующиеся ионы за счет ион-дипольного взаимодействия удерживают некоторое число молекул воды, т.е. существуют в гидратированном виде, например $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Связь в некоторых из них настолько прочна, что сохраняется и в кристаллах. Этим объясняется существование кристаллогидратов, например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

2) Гидратация органических соединений.

Непредельные углеводороды способны вступать в реакцию присоединения воды, образуя кислородсодержащие органические соединения.

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2O \rightarrow H_3C{-}CH(OH){-}CH_3$$
$$HC{\equiv}C{-}CH_3 + H_2O \rightarrow H_3C{-}CO{-}CH_3$$

IV. Реакции гидролиза (разложения вещества водой).

1) Гидролиз карбидов (способ получения углеводородов).

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow$$
$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

2) Гидролиз органических соединений.

$$C_2H_5Cl + H_2O \leftrightarrows C_2H_5OH + HCl$$

$$H_3C{-}COOC_2H_5 + H_2O \leftrightarrows H_3C{-}COOH + C_2H_5OH$$

$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{сахароза}) + H_2O \leftrightarrows C_6H_{12}O_6(\text{глюкоза}) + C_6H_{12}O_6(\text{фруктоза})$$

3) Гидролиз солей.

Гидролиз солей – взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию *слабого* электролита. Гидролиз – обратимый процесс.

В общем виде: $MA + HOH \underset{\text{нейтрализация}}{\overset{\text{гидролиз}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{основание}}{MOH} + \underset{\text{кислота}}{HA}$,

где M - катион металла или катион аммония, A - анион кислоты

Нагревание и разбавление (добавление воды) усиливают гидролиз.

В том случае, когда продукты уходят из сферы реакции, гидролиз может протекать *необратимо*:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Гидролизу подвергаются соли, образованные *хотя бы одним слабым электролитом (кислотой или основанием)*. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

Степень гидролиза (β) - отношение числа гидролизованных молекул ($C_{гидр.}$) к общему числу растворенных молекул (C_0), измеряется в долях единицы или в процентах. Чем больше температура и меньше концентрация (больше разбавление), тем больше степень гидролиза.

а) Гидролиз соли, образованной *слабой* кислотой и *сильным* основанием (гидролиз по аниону):

$$KCN + HOH \leftrightarrows HCN + KOH$$

$$CN^- + HOH \leftrightarrows HCN + OH^- \text{ (среда щелочная)}$$

Если соль образована многоосновной кислотой, то гидролиз идет ступенчато, но в основном – по первой ступени:

1-я ступень: $Na_2CO_3 + HOH \leftrightarrows NaHCO_3 + NaOH$

$$CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrows HCO_3^- + OH^-$$

2-я ступень (при нагревании и разбавлении):

$$NaHCO_3 + HOH \leftrightarrows H_2CO_3\,(CO_2\uparrow + H_2O) + NaOH$$

$$HCO_3^- + HOH \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-$$

б) Гидролиз соли, образованной *слабым* основанием и *сильной* кислотой (гидролиз по катиону):

$$NH_4Cl + H_2O \leftrightarrows NH_4OH\,(NH_3{\cdot}H_2O) + HCl$$

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH\,(NH_3{\cdot}H_2O) + H^+ \quad \text{(среда кислая)}$$

Для солей, образованных многокислотным основанием:

1-я ступень: $AlCl_3 + HOH \leftrightarrows Al(OH)Cl_2 + HCl$

$$Al^{3+} + HOH \leftrightarrows Al(OH)^{2+} + H^+$$

2-я ступень: $Al(OH)Cl_2 + HOH \leftrightarrows Al(OH)_2Cl + HCl$

$$Al(OH)^{2+} + HOH \leftrightarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$

3-я ступень (при нагревании и разбавлении):

$$Al(OH)_2Cl + HOH \leftrightarrows Al(OH)_3 + HCl$$

$$Al(OH)_2^+ + HOH \leftrightarrows Al(OH)_3 + H^+$$

в) Гидролиз соли, образованной *слабым* основанием и *слабой* кислотой (одновременно и по катиону, и по аниону):

$$\begin{array}{l} CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + \boxed{OH^-} \\ NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + \boxed{H^+} \end{array} \Longrightarrow H_2O$$

В результате связывания образующихся путем гидролиза ионов H^+ и OH^- в молекулы воды гидролиз усиливается.

Реакция среды в растворах таких солей зависит от степени диссоциации кислоты и основания. Если они приблизительно одинаковы, как в приведенном примере, то реакция среды нейтральная. Если кислота сильнее основания – кислая (гидролиз соли $HCOONH_4$), если же наоборот (гидролиз соли NH_4CN) – щелочная.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Укажите процессы, протекающие на электродах при электролизе воды. Почему при этом в воду добавляют серную кислоту? Можно ли заменить кислоту растворами сульфата калия, хлорида калия, сульфата меди?

2. Закончите уравнения реакций:

$Na + H_2O \rightarrow$ $\qquad$ $CaO + H_2O \rightarrow$

$AlCl_3 + H_2O \rightarrow$ $\qquad$ $Cl_2 + H_2O \rightarrow$

$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$ $Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$

$CuSO_4 + H_2O$ (эл. ток) $\rightarrow$ $KCl + H_2O$ (эл. ток) $\rightarrow$

3. Осуществить следующие превращения:

$Al_2S_3 + H_2O \rightarrow A + Б$

$A \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow AlCl_{3(раствор)} \xrightarrow{эл.ток} ?$

$Б \rightarrow (CaOH)_2S \rightarrow CaS \rightarrow H_2S \rightarrow S$

4. Изобразить в ионном и молекулярном видах реакции гидролиза следующих солей: карбоната калия, хлорида магния, нитрата аммония, сульфата цинка, нитрита калия, цианида натрия, ацетата калия.

5. Известно, что в парах воды при температуре кипения существует два вида воды: мономер H_2O и небольшое количество димера $(H_2O)_2$. Определите объемную долю тех и других молекул, если при 100 ^{0}C относительная плотность паров воды по водороду имеет значение 9.32.

6. В каком молярном соотношении вода кристаллизуется с хлоридом кальция, если 2.22 г безводной соли образуют с водой 4.38 г кристаллогидрата?

7. При взаимодействии кристаллогидрата бромида натрия массой 1.39г с избытком нитрата серебра было получено 1.88 г осадка. Выведите формулу кристаллогидрата.

8. При прокаливании 1.5 г смеси $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ масса трубки, заполненной P_2O_5 и соединенной с нагреваемой смесью, увеличилась на 0.9 г. Определите количества вещества кристаллогидратов в смеси.

9. В каком молярном соотношении следует смешать гексагидрат хлорида железа(III) и воду, чтобы получить раствор с массовой долей хлорида железа(III) 20 % ?

Ответы:

5. $\omega_{об.}(H_2O)=96.44\%$, $\omega_{об.}(H_2O)_2=3.56\%$. **6.** $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. **7.** $NaBr \cdot 2H_2O$. **8.** $\nu(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 0.002$ моль, $\nu(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 0.003$ моль. **9.** $\nu(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : \nu(H_2O) = 1 : 30.1$.

20.4. СЕРА

Изотопы серы: ^{32}S (>95 %), ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S.

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^63s^23p^4$.

Валентность: II, IV, VI.

Степени окисления: −2, −1, 0, (+2), +4, +6.

Входит в состав белков (аминокислоты цистеин и цистин образуют дисульфидные мостики, определяющие пространственное строение белков).

Простое вещество

Аллотропные модификации серы: ромбическая (α), моноклинная (β), пластическая. Сера - желтое твердое вещество, нерастворимое в воде. Образует зигзагообразные цепи S_n (n>1000). Наиболее устойчивое состояние серы – S_8 (циклическое соединение).

В природе встречается в виде самородной серы S и соединений: FeS_2 (пирит), ZnS, PbS, HgS, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая соль).

Химические свойства

Образует соединения со многими элементами, проявляя свойства как окислителя, так и восстановителя.

1) Взаимодействие с простыми веществами:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \quad S + H_2 \xrightarrow{t} H_2S; \quad S + Fe \xrightarrow{t} FeS$$

$$3S + 2P \xrightarrow{t} P_2S_3; \quad 2S + C \xrightarrow{t} CS_2; \quad 2S + Cl_2 \xrightarrow{t} S_2Cl_2$$

2) Взаимодействие с кислотами:

$$S + 2H_2SO_4\ (\text{конц.}) \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2HNO_3\ (\text{разб.}) \rightarrow 2NO\uparrow + H_2SO_4$$

$$S + 6HNO_3\ (\text{конц.}) \rightarrow 6NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 2H_2O$$

3) Взаимодействие со щелочами (диспропорционирование):

$$3S + 6KOH \xrightarrow{t} 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O$$

Соединения серы

Сероводород H_2S

Физические свойства и медико-биологическое значение

Газ с запахом тухлых яиц. Ядовит.

Сероводородная вода (раствор сероводорода в воде) применяется в медицине для лечения ревматизма и кожных заболеваний. Является одним из компонентов минеральных вод.

Получение

1) Взаимодействие сульфидов с HCl или разбавленной H_2SO_4:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

2) Реакция серы с водородом:

$$H_2 + S \xrightarrow{t} H_2S$$

3) Взаимодействие активных металлов с концентрированной серной кислотой (наряду с H_2S в этой реакции могут выделяться SO_2 и $S\downarrow$):

$$4Zn + 5H_2SO_4\,(конц.) \rightarrow H_2S\uparrow + 4ZnSO_4 + 4H_2O$$

Химические свойства

I. Кислотно-основные свойства.

1) Раствор сероводорода в воде – сероводородная кислота – слабая двухосновная кислота, диссоциирующая ступенчато.

2) Реагирует с основными оксидами, основаниями и солями:

$$H_2S + CaO \rightarrow CaS + H_2O\,; \quad H_2S + KOH \rightarrow KHS + H_2O$$
$$H_2S + CuSO_4 \rightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4$$

3) Соли сероводородной кислоты гидролизуются по аниону:

$$S^{2-} + HOH \leftrightarrows HS^- + OH^-$$

$$HS^- + HOH \leftrightarrows H_2S + OH^-$$

Сульфид алюминия Al_2S_3 необратимо гидролизуется по аниону и катиону (см. тему "Вода").

II. Окислительно-восстановительные свойства.

1) Как окислитель взаимодействует только с металлами, стоящими до водорода в электрохимическом ряду напряжений металлов:

$$Zn + H_2S \rightarrow ZnS + H_2\uparrow$$

2) Сильный восстановитель: $S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6}$.

$$2H_2S + 3O_2(избыток) \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$
$$2H_2S + O_2(недостаток) \rightarrow 2S^0\downarrow + 2H_2O$$
$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S^0\downarrow + 2HCl$$
$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4(разб.) \rightarrow 5S^0\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4(разб.) \rightarrow 3S^0\downarrow + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$
$$H_2S + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S^0\downarrow$$

Оксид серы(IV), сернистый газ

Физические свойства

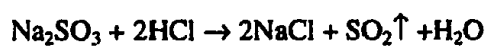
Бесцветный газ с резким запахом, ядовит.

Получение

1) Взаимодействие серы с кислородом:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

2) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с неактивными металлами:



$$Cu + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow SO_2\uparrow + CuSO_4 + 2H_2O$$

3) Горение сероводорода в избытке кислорода (см. выше).

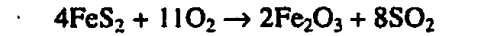
4) Взаимодействие сульфитов с соляной кислотой или разбавленной серной кислотой:

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

5) Окислительный обжиг сульфидов:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2ZnO$$

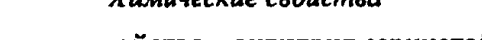
6) Обжиг пирита FeS_2 (промышленный способ):



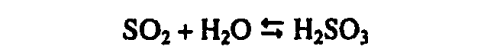
$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Химические свойства

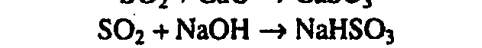
I. Кислотно-основные свойства – ангидрид сернистой кислоты.



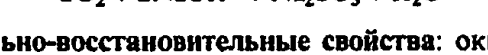
$$SO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2SO_3$$



$$SO_2 + CaO \rightarrow CaSO_3$$



$$SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$$

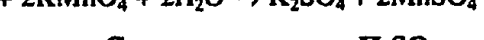


$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

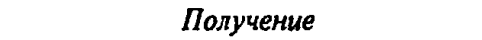
II. Окислительно-восстановительные свойства: окислитель (а) и восстановитель (б, в):

$$S^0 \leftarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6}$$

а) $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S^0\downarrow + 2H_2O$



б) $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$



в) $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

Сернистая кислота H_2SO_3

Получение

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2SO_3; \quad Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SO_3$$

Химические свойства

Неустойчива, существует только в водных растворах:

$$H_2SO_3 \leftrightarrows SO_2 + H_2O$$

I. Кислотные свойства.

Слабая двухосновная кислота. Образует кислые соли – гидросульфиты [$NaHSO_3$, $Ca(HSO_3)_2$] и средние соли – сульфиты (Na_2SO_3, $CaSO_3$), подвергающиеся гидролизу по аниону:

$$SO_3^{2-} + HOH \leftrightarrows HSO_3^- + OH^-$$

Взаимодействует с основными оксидами, основаниями и солями:

$$H_2SO_3 + CaO \rightarrow CaSO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 + KOH \rightarrow KHSO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 + 2KOH \rightarrow K_2SO_3 + 2H_2O$$
$$H_2SO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_3\downarrow + 2HCl$$

II. Окислительно-восстановительные свойства.

Сернистая кислота и ее соли являются восстановителями (а,б,в,г), реже – окислителями (д), диспропорционируют (е):

а) $2H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$

б) $H_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$

в) $5H_2SO_3 + 2KMnO_4 \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$

г) $3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$

д) $H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3S + 3H_2O$

е) $4Na_2SO_3 \xrightarrow{t} Na_2S + 3Na_2SO_4$

Оксид серы(VI), серный газ

Физические свойства

Бесцветная жидкость, хорошо поглощает влагу.

Получение

Каталитическое окисление сернистого газа (см. выше).

Химические свойства

Кислотный оксид, ангидрид серной кислоты:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4; \quad SO_3 + CaO \rightarrow CaSO_4$$
$$SO_3 + KOH \rightarrow KHSO_4$$
$$SO_3 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$$

Серная кислота

Физические свойства и медико-биологическое значение

Тяжелая маслянистая жидкость без цвета и запаха, гигроскопична. Хорошо растворяется в воде.

Соли серной кислоты широко используются в медицине: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая соль) – как слабительное, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) – гипсовые повязки, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос) – вяжущее и антисептическое средство.

Получение (контактный способ)

1) Обжиг пирита:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 8SO_2 + 2Fe_2O_3$$

2) Окисление сернистого газа в контактном аппарате:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

3) Получение серной кислоты и олеума (раствор серного газа в концентрированной серной кислоте):

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4; \quad SO_3 + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow H_2SO_4 \cdot nSO_3 \text{ (олеум)}$$

Химические свойства

I. Кислотно-основные свойства - сильная двухосновная кислота.
Дает кислые соли – гидросульфаты – и средние – сульфаты.

$$2H_2SO_4 + CaO \rightarrow Ca(HSO_4)_2 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgSO_4 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

(последняя реакция является качественной реакцией на сульфат-ион)

II. Окислительно-восстановительные свойства.

1) В разбавленной серной кислоте окислителем является ион водорода, поэтому она взаимодействует только с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода:

$$2Al + 3H_2SO_4(разб.) \rightarrow 3H_2\uparrow + Al_2(SO_4)_3$$

2) В концентрированной кислоте окислителем является сера со степенью окисления +6. Неактивные металлы и неметаллы восстанавливают ее до SO_2, активные металлы - до H_2S (SO_2, S).

Металлы Fe, Al, Cr при обычной температуре пассивируются.

$$Cu + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O$$
$$4Zn + 5H_2SO_4(конц.) \rightarrow H_2S + 4ZnSO_4 + 4H_2O$$
$$C + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$
$$2P + 5H_2SO_4(конц.) \rightarrow 5SO_2 + 2H_3PO_4 + 2H_2O$$

Концентрированная кислота обугливает органические соединения, например, сахарозу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 \rightarrow 12C + H_2SO_4 \cdot nH_2O$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) $S \rightarrow K_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$

$S \rightarrow FeS \rightarrow SO_2 \rightarrow S$

$S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow KHSO_3 \rightarrow K_2SO_3$

б) $H_2SO_4 \rightarrow H_2 \rightarrow CaH_2 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2$

$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow Ca(HSO_4)_2 \rightarrow CaSO_4$

в) $H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow SO_2$

г) $CuSO_4 \rightarrow Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow CuS \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4$

2. 400 мл (н.у.) смеси сероводорода с кислородом (кислород взят в недостатке) подвергли взрыву. Объем смеси (н.у.) сократился до 100 мл. Определить состав смеси (в объемных единицах) до взрыва.

3. При полном сжигании 2.66 г некоторого вещества получили 1.54 г углекислого газа и 4.48 г сернистого газа. Определить простейшую формулу неизвестного вещества.

4. Сколько ионов бария необходимо для связывания всех сульфатных ионов, находящихся в 1 мл раствора сульфата алюминия с массовой долей 10% (ρ=1.14 г/мл).

5. При электролизе раствора сульфида натрия с массовой долей 25 % (ρ=1.1 г/мл) образуется 160 мл раствора щелочи с массовой долей 30 % (ρ=1.1 г/мл). Рассчитайте объем взятого раствора сульфида натрия.

6. При обжиге 100 г пирита, содержащего 4 % примесей, израсходовано 0,5 м^3 воздуха. Каков состав образовавшейся газовой смеси (в объемных единицах, н.у.)? Считать, что в воздухе 21 % O_2 и 78 % N_2.

7. Из 400 мл раствора сульфата меди (массовая доля 25%, ρ=1.19 г/мл) при охлаждении выпал осадок кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ массой 50 г. Определите массовую долю сульфата меди, оставшегося в растворе.

8. После обработки серы раствором гидроксида калия реакционную смесь выпарили, сухой остаток обработали соляной кислотой, в результате чего выделилось 2.24 л (н.у.) смеси двух газов, которые при взаимодействии друг с другом образуют твердое вещество. Сколько граммов твердого вещества образовалось в результате этих превращений?

9. Какой объем (н.у.) сероводорода потребуется пропустить через 270 мл раствора хлорида меди с массовой долей 5 % (ρ=1 г/мл), чтобы содержание хлорида меди в растворе уменьшилось вдвое?

10. Сернистый газ, образовавшийся при окислении избытком кислорода 11.2 л (н.у.) сероводорода, растворен в 60 мл воды. Какова массовая доля полученной кислоты?

11. Оксид серы(IV), полученный при сжигании 67.2 л (н.у.) сероводорода, пропущен через 1 л раствора гидроксида натрия с массовой долей 25 % (ρ=1.3 г/мл). Какого состава образуется при этом соль?

12. При обжиге 19.4 г сульфида двухвалентного металла израсходовано 6.72 л (н.у.) кислорода. Полученный газ окислен далее в присутст-вии катализатора, а продукт реакции растворен в воде. Сульфид какого металла подвергался обжигу? Сколько миллилитров раствора гидроксида калия с массовой долей 33.6 % (ρ=1.17 г/мл) потребуется для полной нейтрализации образовавшейся кислоты?

13. Продукт, полученный при прокаливании смеси серы с железом, полностью растворили в соляной кислоте. Выделилось 8.96 л (н.у.) газообразного продукта реакции, после сгорания которого образовалось 0.2 моля газа (н.у.). Определите состав исходной смеси (по массе).

14. Сколько потребуется сульфида железа(II) и какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 7.3 % (ρ=1.03 г/мл) (считая 50 % избыток) необходимо использовать, чтобы при пропускании газа, образующегося при их взаимодействии, через раствор нитрата свинца образовалось 2.39 г осадка?

15. Оксид серы(IV) растворили в воде. К раствору прилили бромной воды до появления окраски брома, а затем – избыток раствора хлорида бария. При этом выпало 1.165 г осадка. Какой объем сернистого ангидрида (н.у.) был растворен в воде?

16. Кусочек серы обработан концентрированной серной кислотой; выделившийся газ пропущен через сероводородную воду, в результате чего выпало 28.8 г осадка. Определить количество взятой серы.

17. Серный ангидрид, полученный окислением сернистого газа, образовавшегося при обжиге 30 г пирита, растворили в 400 мл раствора серной кислоты с массовой долей 60 % (ρ=1.4 г/мл). Вычислите массовую долю полученного раствора серной кислоты.

18. Сплав цинка с двухвалентным металлом, стоящим в ряду напряжений после водорода, массой 32.05 г обработали избытком разбавленной серной кислоты. При этом выделилось 4.48 л (н.у.) газа. При растворении нерастворившегося остатка в концентрированной серной кислоте выделилось 6.72 л (н.у.) газа. Определить состав сплава (в граммах).

19. На нейтрализацию 34.5 г олеума расходуется 74.5 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 40 % (ρ=1.41 г/мл). Сколько молей оксида серы(VI) приходится на 1 моль серной кислоты?

20. На 40 г смеси карбоната кальция, сульфида цинка и хлорида натрия подействовали избытком соляной кислоты. Выделилось 6.72 л (н.у.) газов, при взаимодействии которых с оксидом серы(IV) образовалось 9.6 г осадка. Определить состав (в граммах) исходной смеси солей.

21. Взаимодействие 13 г цинка с 0.3 моля концентрированной серной кислоты происходит с выделением сероводорода. Сколько молей кон-

центрированной серной кислоты расходуется на солеобразование, сколько - на окислительно-восстановительный процесс?

22. Оксид серы(IV), полученный при обработке меди концентрированной серной кислотой при нагревании, пропустили через раствор щелочи и получили 500 мл раствора сульфита натрия, в 1 мл которого содержится 0.003 моля сульфита натрия. Рассчитайте массу растворившейся меди.

23. К 100 г раствора серной кислоты с массовой долей 27.2 % добавлено 20 г раствора олеума с массовой долей оксида серы(VI) 40 %. Сколько граммов хлорида бария необходимо добавить, чтобы осадить все сульфат-ионы?

24. Имеется хлорид бария и сульфид железа(II), из которых надо получить сульфат бария. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить это превращение и рассчитайте, сколько граммов сульфата бария можно получить из 0.1 моля сульфида железа(II). Выход продуктов реакции на каждой стадии – 100 %.

Ответы:

2. 100 мл O_2, 300 мл H_2S. **3.** CS_2. **4.** $6.02 \cdot 10^{20}$. **5.** 187.2 мл. **6.** 390 л N_2, 55.78 л O_2, 35.84 л SO_2. **7.** 20.4 %. **8.** 3.2 г. **9.** 1.12 л. **10.** 44.56%. **11.** Na_2SO_3. **12.** ZnS, 57 мл. **13.** 22.4 г Fe, 6.4 г S. **14.** 0.88 г FeS, 14.56 мл. **15.** 0.112 л. **16.** 3.2 г. **17.** 64.16 %. **18.** 13.1 г Zn, 18.95 г Cu. **19.** 1:2. **20.** 10 г $CaCO_3$, 19.4 г ZnS, 10.6 г NaCl. **21.** 0.2 моля, 0.05 моля. **22.** 96 г Cu. **23.** 104 г $BaCl_2$. **24.** 23.3 г $BaSO_4$.

ГЛАВА 21. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЗОТА

21.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЗОТА

В главную подгруппу пятой группы входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi.

Общее название этих элементов - *пниктогены.*

N	P	As	Sb	Bi
азот	фосфор	мышьяк	сурьма	висмут
неметаллы		амфотерные элементы		металл

увеличение радиуса атома →

уменьшение электроотрицательности →

увеличение металлических свойств

Электронное строение внешнего уровня: ns^2np^3 (n – номер периода).

Характерная *валентность* – III, возможная – IV (азот), V (фосфор, мышьяк, сурьма и висмут).

Проявляют *степени окисления* от –3 до +5, хотя для сурьмы и висмута отрицательные степени окисления мало характерны.

Важнейшие формы кислотных оксидов $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$, им соответствуют гидроксиды типа $НЭO_2$ или $H_3ЭO_3$ [$Э(OH)_3$] и $НЭO_3$ [$H_3ЭO_4$].

Кислотные свойства гидроксидов от азота к висмуту уменьшаются, основные – увеличиваются. При степени окисления атома +3 гидроксиды азота и фосфора – кислоты, мышьяка и сурьмы – амфотерные соединения, гидроксид висмута – основание. При степени окисления +5 все гидроксиды этих элементов – кислоты, сила которых уменьшается при переходе от азота к висмуту.

Устойчивость кислородных соединений со степенью окисления +3 в том же направлении увеличивается, со степенью окисления +5 – ослабевает, поэтому P^{+3} – хороший восстановитель а Bi^{+5} – сильный окислитель:

$$P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5; \quad PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$$

$$5NaBiO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 16HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 7H_2O + 5NaNO_3$$

Элементы подгруппы азота образуют газообразные водородные соединения $ЭH_3$, устойчивость которых резко падает от азота к висмуту.

21.2. АЗОТ

Основные изотопы: ^{14}N, ^{15}N.

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^3$.

Валентность: III, IV (по донорно-акцепторному механизму).

Степени окисления: –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3, +4, +5.

Входит в состав белков и ферментов (строительный материал клеток и участие в обмене веществ); нуклеиновых кислот (передача наследственной информации); играет важную роль в энергетике клетки (входит в состав АТФ).

Простое вещество

Бесцветный газ без вкуса и запаха, очень плохо растворим в воде. Главная составная часть воздуха (78.09 % по объему и 75.51 % по массе). Встречается также в виде селитр ($NaNO_3$, KNO_3). В природе связывание (фиксация) азота происходит с помощью азотфиксирующих микроорганизмов, которые живут в клубеньках корней бобовых растений.

В медицине применяется как хладоагент в криотерапии.

Получение

I. Промышленные способы.

1) Ректификация жидкого воздуха (см. получение кислорода).

2) Удаление кислорода из воздуха:

$$2C(\text{кокс}) + O_2 \rightarrow 2CO$$

II. Лабораторные способы.

1) Разложение нитрита аммония при нагревании:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

2) Сжигание аммиака:

$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{\text{без катализатора}} 2N_2 + 6H_2O$$

3) Взаимодействие с оксидом меди(II):

$$2NH_3 + 3CuO \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

Химические свойства

Молекула азота очень прочна ($E_{\text{связи}}$ = 945 кДж/моль) и потому крайне инертна.

1) Взаимодействие с металлами (при комнатной температуре – только с литием).

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N; \qquad 3Mg + N_2 \xrightarrow{t} Mg_3N_2$$

2) Взаимодействие с водородом (см. ниже).

3) Взаимодействие с кислородом (только при грозовых разрядах).

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

Соединения азота

Аммиак

Бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде. Раствор аммиака в воде с концентрацией 3–10 % называется нашатырным спиртом, 18–25 % - аммиачной водой.

В медицине используются и раствор аммиака, и его соли. Аммиак – как местнораздражающее средство, для возбуждения сердечной деятельности и центра дыхания (нашатырный спирт). Хлорид аммония – диуретик и отхаркивающее средство. При взаимодействии с хлором аммиак образует монохлорамин (дезинфицирующее средство):

$$NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + HCl$$

Получение

I. Промышленный способ (синтез Габера–Боша).

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q \ (52 \text{ кДж/моль})$$

Условия: $t^0 \approx 450 - 500\ ^0C$, наиболее выгодное давление 350 атм, катализатор – пористое железо, активированное K_2O, Al_2O_3 и др.

II. Лабораторные способы.

1) Взаимодействие солей аммония с сильными основаниями (качественная реакция на ион NH_4^+ – обнаружение запаха аммиака):

$$NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O + KCl$$

2) Взаимодействие нитридов с водой:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

III. В природе аммиак выделяется при гниении веществ белковой природы.

Химические свойства

I. Кислотно-основные свойства.

1) Слабое основание:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl, \quad NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$$

$$2NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

2) Очень слабая кислота:

$$2NH_{3(жидк.)} + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

3) Лиганд (донор электронной пары) в комплексных соединениях:

$$4NH_3 + CuSO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

II. Окислительно-восстановительные свойства.

Аммиак – хороший восстановитель:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt+Rh} 4NO + 6H_2O$$

Соли аммония

Получение

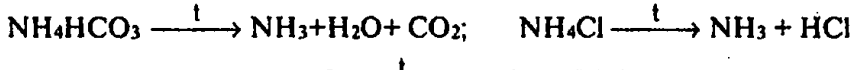
$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4; \qquad NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4$$

Химические свойства

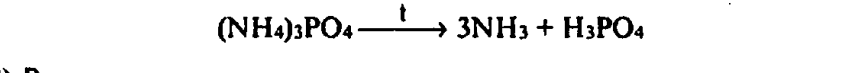
1) Гидролиз (по катиону):

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+ \text{ (кислая среда)}$$

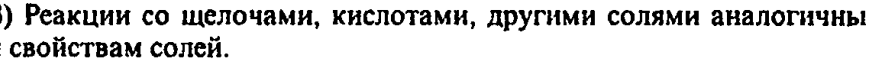
2) Термическое разложение:



$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O; \quad NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2O + 2H_2O$$



$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NH_3 + H_2O + CO_2$$



$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{t} NH_3 + H_2O + CO_2; \quad NH_4Cl \xrightarrow{t} NH_3 + HCl$$

$$(NH_4)_3PO_4 \xrightarrow{t} 3NH_3 + H_3PO_4$$

3) Реакции со щелочами, кислотами, другими солями аналогичны общим свойствам солей.

Оксиды азота

Физические свойства

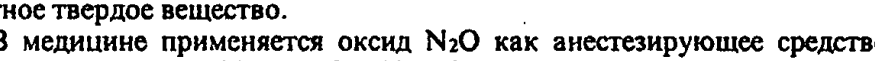
N_2O – оксид азота(I) или "веселящий газ", NO – оксид азота(II), NO_2 – оксид азота(IV) – газы, N_2O_3 – оксид азота(III) или азотистый ангидрид – жидкость при $t < 0\ ^0C$, N_2O_5 – оксид азота(V) или азотный ангидрид – бесцветное твердое вещество.

В медицине применяется оксид N_2O как анестезирующее средство в смеси с кислородом (80 % N_2O и 20 % O_2) для газового наркоза.

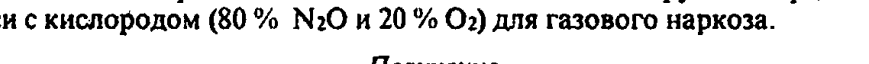
Получение

1) Оксид азота(I): разложением нитрата аммония (см. выше).

2) Оксид азота (II):



$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{эл.дуг а}} 2NO$$

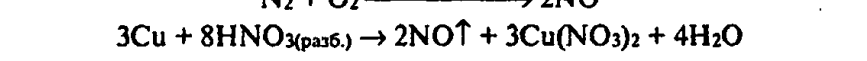


$$3Cu + 8HNO_{3(разб.)} \rightarrow 2NO\uparrow + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

а также окислением аммиака (см. выше).

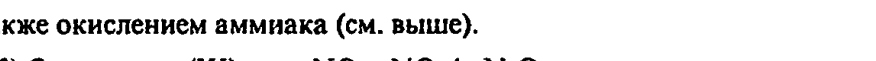
3) Оксид азота(III): $NO + NO_2 \leftrightarrows N_2O_3$

4) Оксид азота(IV):



$$Cu + 4HNO_{3(конц.)} \rightarrow 2NO_2\uparrow + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

а также окислением оксида азота(II) (см. ниже), либо термическим разложением нитрата металла, стоящего в ряду напряжений правее магния:

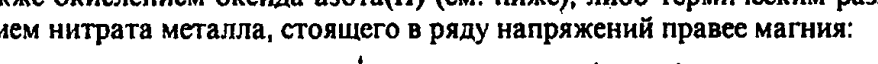


$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

5) Оксид азота(V): $2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$

Химические свойства

1) Оксид N_2O – несолеобразующий, при нагревании разлагается:



$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

2) Оксид NO – несолеобразующий, восстановитель:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2; \quad 2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$ (хлористый нитрозил)

3) Оксиды N_2O_3 и N_2O_5 – кислотные, при взаимодействии с водой образуют соответствующие кислоты HNO_2 и HNO_3. Неустойчивы.

$$N_2O_3 \rightarrow NO_2 + NO; \quad 2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

4) Оксид NO_2 – кислотный, при взаимодействии с водой и щелочами образует две кислоты (азотистую и азотную) или их соли:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$
$$2NO_2 + 2KOH \rightarrow KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$

Подвергается реакции димеризации: $2NO_2 \leftrightarrows N_2O_4$

Азотистая кислота и ее соли

Соли азотистой кислоты - *нитриты* - очень токсичны, т.к. окисляют содержащийся в гемоглобине (переносчик кислорода в крови) ион Fe^{+2}, а также служат причиной образования в продуктах питания канцерогенных веществ – нитрозоаминов $R_2N{-}N{=}O$. Соль $NaNO_2$ применяется в медицине как спазмолитическое средство.

Получение

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

Химические свойства

Азотистая кислота HNO_2 – слабая, неустойчивая кислота:

$$2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

Существует только в водном растворе.

Химические свойства нитритов

1) Гидролиз (по аниону):

$$NO_2^- + HOH \leftrightarrows HNO_2 + OH^-$$ (щелочная среда)

2) Окислительно-восстановительные свойства.

Вследствие промежуточной степени окисления азота (+3) проявляют двойственные свойства:

а) окислитель:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO + I_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

б) восстановитель:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Азотная кислота

Бесцветная жидкость, на свету разлагается:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Получение

I. Лабораторный способ.

$$NaNO_{3(тв.)} + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4$$

II. Промышленный способ.

$$а)\ 4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$б)\ 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2;\quad в)\ 4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Химические свойства

I. Кислотно-основные свойства.

Проявляет все свойства кислот (см. тему "Кислоты").

II. Окислительно-восстановительные свойства.

Азотная кислота – очень сильный окислитель. В ней растворяются многие металлы. При этом *водород, как правило, не выделяется,* образуется смесь продуктов восстановления нитрат-ионов:

$$NO_3^- \longrightarrow N^{+4}O_2,\ HN^{+3}O_2,\ N^{+2}O,\ N_2^{+1}O,\ N_2^0,\ N^{-3}H_3\ (N^{-3}H_4NO_3)$$

Состав смеси зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры. При записи уравнений указывают тот продукт восстановления, который содержится в смеси в наибольшем количестве.

Азотная кислота любой концентрации не реагирует с такими металлами, как золото и платина, но они растворяются в "царской водке":

$$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow \underset{\text{тетрахлороаурат(III) водорода}}{H[AuCl_4]} + NO + 2H_2O$$

1) Окислительные свойства концентрированной азотной кислоты.

а) Не реагирует с Al, Cr, Fe (пассивация).

б) При взаимодействии с другими восстановителями восстанавливается до оксида NO_2:

$$Ag + 2HNO_{3(конц)} \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

$$Zn + 4HNO_{3(конц)} \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$S + 6HNO_{3(конц)} \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

2) Окислительные свойства разбавленной азотной кислоты.

а) При взаимодействии со слабыми восстановителями (малоактивные металлы Cu, Ag, Hg, неметаллы) восстанавливается до NO:

$$3Cu + 8HNO_{3(разб)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$3P + 5HNO_{3(разб)} + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

б) С сильными восстановителями (щелочноземельные металлы, железо, олово, алюминий) образует аммиак или нитрат аммония:

$$8Al + 30HNO_{3(разб)} \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

в) Восстановители средней силы (например, цинк) восстанавливают разбавленную азотную кислоту до различных веществ:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$$

$$2NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O$$

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

Соли азотной кислоты

Нитраты, как и нитриты, – ядовиты, способны окислять Fe^{2+} в Fe^{3+} в гемоглобине, который при этом теряет способность переносить кислород.

В медицине используют прижигающее действие нитрата серебра (ляписа).

Особенностью нитратов являются реакции термического разложения (в зависимости от положения металла в стандартном ряду напряжений):

а) левее Mg: $Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca(NO_2)_2 + O_2\uparrow$

б) от Mg до Cu: $4Cr(NO_3)_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$

в) правее Cu: $Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) $N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow NaNO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow N_2O$

б) $NH_3 \rightarrow NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4NO_2 \rightarrow N_2$

в) $Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow NO_2 \rightarrow KNO_3 \rightarrow KNO_2 \rightarrow KNO_3 \rightarrow HNO_3 \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag$

г) $H_2O \rightarrow H_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow$ гидролиз

д) Азот → оксид азота(II) → оксид азота(IV) → азотная кислота → → нитрат ртути(II) → ртуть

2. Дописать левые части уравнений, не меняя коэффициенты:

а) $... \rightarrow N_2 + 2H_2O$;

б) $... \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$;

в) $... \rightarrow 4NO + 6H_2O$;

г) $... \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$;

д) ... $\rightarrow HNO_3 + HNO_2$;

е) ... $\rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$

3. Написать уравнения реакций разбавленной и концентрированной азотной кислоты с цинком, алюминием, магнием, ртутью, углеродом, фосфором, серой.

4. Получите нитрат аммония, имея только гидроксид натрия, воду и воздух.

5. При сжигании 0.24 г соединения азота с водородом было получено 0.27 г воды и 168 мл (н.у.) азота. Плотность пара азотсодержащего вещества по воздуху равна 1.1. Какова его молекулярная формула?

6. При каталитическом окислении аммиака избытком кислорода в конечном итоге получаются азотная кислота и вода. Вычислить массовую долю (в %) кислоты, растворенной в образовавшейся воде.

7. Определить объем аммиака, который выделится при нагревании до 50 °С 285.43 г насыщенного при 10 °С раствора (растворимость аммиака при 50 °С равна 22.9 г, а при 10 °С – 67.9 г).

8. Газ, полученный при нагревании 21.4 г хлорида аммония с избытком гидроксида натрия, был поглощен раствором, содержащим 39.2 г серной кислоты. Какая соль образовалась при этом? Какова ее масса?

9. Какой объем аммиака (н.у.) надо окислить, чтобы образовалось 700 кг раствора с массовой долей азотной кислоты 99 %, если в процессе производства в азотную кислоту превращается 98.56 % аммиака?

10. Необходимо получить 17 г аммиака. Сколько литров (н.у.) азота и водорода потребуется для этого (выход аммиака - 50 % от теоретического) и какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 20 % (ρ=1.1 г/мл) необходим для нейтрализации этого количества аммиака?

11. Через раствор, содержащий 3.42 г гидроксида бария, пропустили 2.5 л (н.у.) газа, содержащего 40 % оксида азота(IV). Раствор выпарили. Определить состав (в граммах) сухого остатка.

12. В каком весовом соотношении следует взять две навески меди, чтобы при внесении одной в концентрированную азотную кислоту, а другой – в разбавленную, выделить равные объемы газов?

13. При взаимодействии 5 г магния с раствором азотной кислоты (ω=30%, ρ=1.2 г/мл) выделяется азот. Какой объем раствора азотной кислоты израсходуется при этом? Какой объем газа выделяется?

14. Смесь меди и алюминия массой 10 г обработали концентрированной азотной кислотой, при этом выделяется 4.48 л газа (н.у.). Вычислить количественный состав (в граммах) исходной смеси.

15. Восстановили водородом 40 г оксида металла, который проявляет степень окисления +2. Для полного растворения всего полученного металла потребовалось 152.5 мл раствора с массовой долей азотной кислоты 60 % (ρ=1.375 г/мл), которая восстанавливается до оксида азота(IV). Определить относительную атомную массу металла и назвать его.

16. Сколько граммов раствора с массовой долей иодноватой кислоты HIO_3 20 % образуется при взаимодействии 12.7 г иода с разбавленной азотной кислотой?

17. Сколько миллилитров раствора перманганата калия с концентрацией 0.5 моль/л потребуется для окисления 8.5 г нитрита калия в сернокислом растворе?

18. При термическом разложении 6.62 г нитрата тяжелого двухвалентного металла выделилось 1.12 л (н.у.) смеси двух газов. Определить формулу нитрата металла.

19. Имеется раствор нитрата калия неизвестной концентрации. Для ее определения 200 мл раствора выпарили, полученный твердый остаток прокалили до постоянной массы, при этом выделилось 0.224 л (н.у.) газа. Рассчитать молярную концентрацию раствора нитрата калия.

20. При прокаливании 36.4 г смеси нитратов калия и натрия выделяется 4.48 л газа (н.у.). Вычислить состав смеси (в граммах).

21. При прокаливании некоторого количества нитрата меди выделяется определенное количество газообразных продуктов. Если же это количество соли растворить и раствор подвергнуть электролизу, то образуется 2.24 л газа (н.у.). Определить, какие газы и в каком объеме выделяются при прокаливании нитрата меди.

22. Гидроксид цинка (1.98 г) растворили в азотной кислоте и из полученного раствора выкристаллизовали 5.94 г кристаллогидрата. Установить его формулу.

23. Металл главной подгруппы II группы Периодической системы массой 60 г взаимодействует с азотом, образуя нитрид, при реакции которого с водой выделяется аммиак. При каталитическом окислении выделившегося аммиака образуется 11.2 л (н.у.) оксида азота(II). Выход реакции 50 %. Определить исходный металл.

24. При взаимодействии смеси железных и медных опилок с разбавленной серной кислотой выделилось 8.96 л газа (н.у.). При обработке такого же образца концентрированной азотной кислотой образовалась соль, при термическом разложении которой выделяется 11.2 л газа (н.у.). Определить процентное содержание меди в смеси.

25. Уравновешены два сосуда с растворами гидроксида натрия и соляной кислоты. В первый добавили 10.7 г хлорида аммония. Сколько граммов карбоната кальция надо добавить во второй сосуд, чтобы они снова уравновесились, если газы выделяются из растворов полностью?

26. В 100 г раствора, содержащего смесь соляной и азотной кислот, растворяется максимум 24 г оксида меди(II). После упаривания раствора и прокаливания масса остатка составляет 29.5 г. Определить массовые доли (в %) соляной и азотной кислот в исходном растворе.

27. При растворении 260 г неизвестного металла в сильно разбавленной азотной кислоте образуются две соли: $Me(NO_3)_2$ и X. При нагревании соли X с гидроксидом кальция выделяется газ, который с фосфорной кис-

лотой образует 66 г гидрофосфата аммония. Определить металл и формулу соли X.

28. Газы, выделившиеся при прокаливании 27.25 г смеси нитратов натрия и меди, пропущены через 89.2 мл воды, при этом 1.12 л (н.у.) газа не поглотилось. Найти массовую долю (в %) вещества в полученном растворе и состав (в граммах) исходной смеси.

Ответы:

5. N_2H_4. **6.** 77.78 %. **7.** 100.8 л. **8.** 46 г NH_4HSO_4. **9.** 250 м^3. **10.** 22.4 л; 67.2 л; 165.9 мл. **11.** 2.61 г $Ba(NO_3)_2$, 2.29 г $Ba(NO_2)_2$. **12.** 1:3. **13.** 88.2 мл; 0.93 л. **14.** 6.35 г меди, 3.65 г алюминия. **15.**Медь, 64. **16.** 88 г. **17.** 80 мл. **18.** $Pb(NO_3)_2$. **19.** 0.1 моль/л. **20.** 21.25 г $NaNO_3$, 15.15 г KNO_3. **21.** 8.96 л NO_2, 2.24 л O_2. **22.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. **23.** Кальций. **24.** 36%. **25.** 13 г. **26.** ω(HCl)= 7.3 %, ω(HNO_3)=25.2 %. **27.** Zn; NH_4NO_3. **28.** ω(HNO_3) = 12.6%, 8.5 г $NaNO_3$, 18.75 г $Cu(NO_3)_2$.

21.3. ФОСФОР

Существует в природе в виде единственного изотопа ^{31}P.

Электронное строение атома: $1s^22s^22p^63s^23p^33d^0$.

Валентность: III, IV, V.

Степени окисления: –3, 0, +3, +5.

Основные минералы: апатиты $Ca_5X(PO_4)_3$, где X = F(Cl или OH) и фосфориты $Ca_3(PO_4)_2$.

Входит в состав зубов, костей, мышц, нервных тканей и мозга. Участвует в передаче энергии в организме (АТФ), наследственной информации (ДНК и РНК), поддержании постоянства кислотности крови.

Простое вещество

Существует в виде нескольких аллотропных модификаций: белый фосфор P_4 – очень активен, воспламеняется на воздухе, ядовит; красный фосфор P_n – малоактивен, неядовит; черный фосфор – неядовит. Белый фосфор используется в фармации для изготовления лекарств, в военном деле для создания дымовых завес и как боевое зажигательное вещество.

Получение

$$\underset{\text{фосфорит}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{песок}}{3SiO_2} + \underset{\text{кокс}}{5C} \xrightarrow{1500\,^0C} 2P + 3CaSiO_3 + 5CO$$

Химические свойства

1) При взаимодействии с металлами – окислитель:

$$2P + 3Mg \rightarrow Mg_3P_2 \text{ (фосфиды)}$$

2) Восстановительные свойства:

$$4P + 3O_{2\,(недостаток)} \rightarrow 2P_2O_3$$
$$4P + 5O_{2\,(избыток)} \rightarrow 2P_2O_5$$

(эти реакции лежат в основе явления люминесценции белого фосфора на воздухе)

$$2P + 3Cl_{2\,(недостаток)} \rightarrow 2PCl_3; \qquad 2P + 5Cl_{2\,(избыток)} \rightarrow 2PCl_5$$
$$2P + 3S_{(недостаток)} \rightarrow P_2S_3; \qquad 2P + 5S_{(избыток)} \rightarrow P_2S_5$$
$$P + 5HNO_{3\,(конц)} \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$
$$3P + 5HNO_{3\,(разб)} + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$
$$6P + 5KClO_3 \rightarrow 5KCl + 3P_2O_5$$

(реакция, протекающая при зажигании спичек)

Соединения фосфора (с.о. –3)

Фосфин

Физические свойства

Ядовитый газ с запахом гнилой рыбы.

Получение

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$$
$$PH_4I \xrightarrow{t} PH_3 + HI; \qquad PH_4I + NaOH \rightarrow PH_3 + H_2O + NaI$$

Химические свойства

1) Фосфин - очень слабое основание, реагирует только с очень сильными кислотами:

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I$$

2) Восстановитель: $2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$

Соединения фосфора (с.о. +3)

Оксид фосфора (III)

Фосфористый ангидрид - P_2O_3 (или P_4O_6) – кристаллическое вещество. *Получение* см. выше (химические свойства P^0).

Химические свойства

1) Кислотный оксид:

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$
$$P_2O_3 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2HPO_3 + H_2O; \qquad P_2O_3 + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2NaH_2PO_3$$

2) Восстановитель:

$$P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5$$

Фосфористая кислота

Слабая кислота. *Получение* см. выше (свойства P_2O_3).

Химические свойства

Проявляет все свойства кислот, медленно окисляется на воздухе до фосфорной кислоты: $2H_3PO_3 + O_2 \rightarrow 2H_3PO_4$

Соединения фосфора (с.о. +5)

Оксид фосфора(V)

Фосфорный ангидрид - P_2O_5 (или P_4O_{10}) – белый гигроскопичный порошок. *Получение* см. выше (химические свойства P^0).

Химические свойства

Проявляет все свойства кислотных оксидов. Очень энергично взаимодействует с водой, отнимает воду от других соединений, используется как осушитель.

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3 \text{ (метафосфорная кислота)}$$

$$P_2O_5 + 2H_2O \xrightarrow{t} H_4P_2O_7 \text{ (пирофосфорная или дифосфорная кислота)}$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \xrightarrow{t} 2H_3PO_4 \text{ (ортофосфорная кислота)}$$

$$P_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow 2HPO_3 + SO_3 \text{ (серный ангидрид)}$$

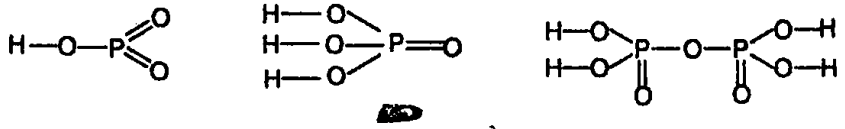
$$P_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5 \text{ (азотный ангидрид)}$$

$$P_2O_5 + 2CH_3COOH \rightarrow 2HPO_3 + (CH_3CO)_2O \text{ (уксусный ангидрид)}$$

Фосфорные кислоты

Все фосфорные кислоты – слабые, графически их можно изобразить следующим образом:

HPO_3 H_3PO_4 $H_4P_2O_7$



мета- орто- пиро-

Наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота – белое кристаллическое вещество. Она входит в состав некоторых микстур, ее соли (например, Na_2HPO_4) применяются при повышенной кислотности желудочного сока, при отравлении кислотами, их используются также при подагре и полиартритах.

Полифосфаты (натриевые соли конденсированных фосфатов) применяются как катиониты для умягчения воды.

Получение ортофосфорной кислоты

I. В промышленности.

1) Экстракционный способ (образуется техническая фосфорная кислота, с примесями):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

2) Термический способ (образуется чистая кислота, ω = 80 %):

$$Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{\text{эл. печь}} P^0 \xrightarrow{O_2} P_2O_5 \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4$$

II. В лаборатории.

1) Действием разбавленной азотной кислоты на фосфор (см. выше).

2) Реакцией метафосфорной кислоты с водой при нагревании:

$$HPO_3 + H_2O \xrightarrow{t} H_3PO_4$$

III. В организме образуется при гидролизе аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ):

$$\text{АТФ} \leftrightarrows \text{АДФ} + H_3PO_4$$

Химические свойства

Проявляет все свойства кислот, образует три типа солей:

$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow \underset{\text{фосфат кальция}}{Ca_3(PO_4)_2\downarrow} + 6H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow \underset{\text{гидрофосфат кальция}}{CaHPO_4\downarrow} + 2H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow \underset{\text{дигидрофосфат кальция}}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2H_2O$$

При нагревании образует пирофосфорную кислоту:

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{t} H_4P_2O_7 + H_2O$$

Соли ортофосфорной кислоты

Фосфаты гидролизуются, создавая сильно щелочную среду:

$$PO_4^{3-} + HOH \leftrightarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

$$Na_3PO_4 + HOH \leftrightarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$

В растворах гидрофосфатов – слабо щелочная среда, так как кроме гидролиза иона (а) одновременно протекает и его диссоциация (б):

$$\text{а) } HPO_4^{2-} + HOH \leftrightarrows H_2PO_4^- + OH^-; \quad \text{б) } HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

Дигидрофосфаты создают в растворе слабо кислую среду, поскольку диссоциация иона $H_2PO_4^-$ подавляет его гидролиз:

$$NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-; \qquad H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) $Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$

б) $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$

в) $P \rightarrow Ca_3P_2 \rightarrow PH_3 \rightarrow PH_4I \rightarrow PH_3 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7$

г) $P \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4$

2. Сколько фосфора можно получить из 77.5 кг фосфата кальция и сколько кокса, содержащего 10 % примесей, потребуется для этого?

3. В костях содержится до 58 % фосфата кальция. Сколько килограммов фосфора входит в состав 10 кг костей?

4. Оксид фосфора(V), полученный при сгорании 1.55 г фосфора, был употреблен для получения соответствующей соли кальция. С этой целью взято 3.7 л раствора с массовой долей гидроксида кальция 0.1 % (ρ = 1 г/мл). Какая соль образовалась в результате реакции?

5. При нагревании водного раствора метафосфорной кислоты образуется ортофосфорная кислота. Рассчитайте массовую долю метафосфорной кислоты в исходном растворе, если при его нагревании получается раствор ортофосфорной кислоты с массовой долей 29.4 %.

6. К раствору, содержащему 5.88 г ортофосфорной кислоты, прибавили раствор, содержащий 8.4 г гидроксида калия. Определить состав осадка (по массе), полученного при выпаривании раствора досуха.

7. К раствору, содержащему 16 г гидроксида натрия, прибавили 21.3 г фосфорного ангидрида, после чего объем раствора оказался равным 400 мл. Определить молярные концентрации образовавшихся солей.

8. Продукты взаимодействия смеси красного фосфора и бертолетовой соли растворены в воде и полностью нейтрализованы гидроксидом аммония. При добавлении раствора хлорида кальция к полученному раствору выпал осадок массой 31 г. Определить массу фосфора в исходной смеси.

9. Некоторую навеску фосфора сожгли в избытке кислорода. Продукт реакции растворили в воде, раствор полностью нейтрализовали аммиаком, а затем добавили к нему избыток ацетата кальция. Масса выпавшего осадка равна 15.5 г. Найти массу сожженного фосфора.

10. Сколько граммов перманганата калия разложилось и сколько граммов фосфора окислилось выделившимся кислородом, если после

растворения образовавшегося оксида в воде получилось 100 г раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 4.9 %?

11. Какой объем раствора с массовой долей гидроксида натрия 2 % (ρ=1.02 г/мл) потребуется для нейтрализации продукта полного сгорания 1.02 г фосфина?

12. При полном электролизе раствора сульфата железа(II) на катоде выделилось 56 г железа. Сколько граммов фосфора может вступить в реакцию с веществом, выделившимся на аноде, и каков будет состав соли, если полученный продукт реакции растворить в 87.91 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 28 % (ρ=1.3 г/мл)?

13. Смесь массой 20 г, состоящую из сульфата бария, фосфата кальция, карбоната кальция и фосфата натрия, растворили в воде. Масса нерастворившейся в воде части смеси стала равной 18 г. При действии на нее соляной кислоты выделился газ, и масса нерастворившегося осадка составила 8 г. При действии на этот осадок избытком раствора серной кислоты масса осадка увеличилась до 9.58 г. Определить количественный состав смеси (по массе).

Ответы:

2. 16.5 кг C, 15.5 кг P. **3.** 1.16 кг. **4.** $CaHPO_4$. **5.** 24%. **6.** $m(K_3PO_4)$ = 6.36 г; $m(K_2HPO_4)$ = 5.22 г. **7.** 0.5 моль/л NaH_2PO_4, 0.25 моль/л Na_2HPO_4. **8.** 6.2 г. **9.** 3.1 г. **10.** $m(KMnO_4)$ = 19.75 г; m(P) = 1.55 г. **11.** 176.4 мл. **12.** 12.4 г P; Na_2HPO_4. **13.** 2 г Na_3PO_4, 3 г $BaSO_4$, 10 г $CaCO_3$, 5 г $Ca_3(PO_4)_2$.

ГЛАВА 22. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА

22.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА

В главную подгруппу четвертой группы входят неметаллы углерод C и кремний Si, а также амфотерные элементы – германий Ge, олово Sn и свинец Pb.

Электронное строение внешнего уровня: ns^2np^2 (n – номер периода).

Характерная *валентность:* II, IV.

Степени окисления: от –4 до +4, но для металлов отрицательные степени окисления малохарактерны.

Образуют оксиды ЭО и $ЭO_2$, которым соответствуют гидроксиды типа $Э(OH)_2$ [$H_2ЭO_2$] (только для металлов!) и $H_2ЭO_3$ [$Э(OH)_4$].

Оксиды углерода и кремния в степени окисления +2 – несолеобразующие (первый – при обычных условиях). Кислотные свойства остальных

оксидов уменьшаются от углерода к свинцу (оксиды углерода и кремния - кислотные, оксиды металлов в любой степени окисления – амфотерны).

Аналогично изменяются и свойства гидроксидов этих элементов.

Соединения, в которых они проявляют степень окисления +2, обладают восстановительными свойствами (ослабевают к свинцу), +4 – окислительными (в том же направлении усиливаются). В частности, PbO_2 – сильный окислитель:

$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

а CO, $SnCl_2$ – сильные восстановители:

$$CO + FeO \rightarrow Fe + CO_2$$
$$SnCl_2 + Cl_2 \rightarrow SnCl_4$$

Образуют летучие водородные соединения общей формулы $ЭH_4$, устойчивость которых уменьшается от углерода к свинцу.

22.2. УГЛЕРОД

Изотопы: ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C (радиоактивен, получается только искусственным путем).

Электронное строение: $1s^22s^22p^2$.
Валентность: II, III, IV.
Степени окисления: –4, –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3, +4.

В природе встречается как в свободном (алмаз, графит), так и в связанном состоянии (нефть, газ, каменный уголь, углекислый газ, карбонаты металлов). Главная составная часть органических веществ животных и растительных организмов.

Простое вещество

Имеет несколько аллотропных модификаций: две природные – алмаз, графит, и две, полученные искусственным путем: карбин –C≡C–C≡C–, поликумулен =C=C=C=C=.

Получение

В промышленности – нагреванием каменного угля, либо термическим разложением метана:

$$CH_4 \xrightarrow{t} C + 2H_2$$

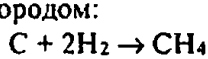
Активированный уголь, используемый в медицине и военном деле в качестве адсорбента, получают нагреванием древесины без доступа воздуха.

Химические свойства

В обычных условиях инертен. При нагревании проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства (более характерны).

1) Окислительные свойства:

а) взаимодействие с водородом:



$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

б) взаимодействие с металлами с образованием карбидов:

$$3C + 4Al \rightarrow Al_4C_3; \qquad 2C + Ca \rightarrow CaC_2$$

2) Восстановительные свойства:

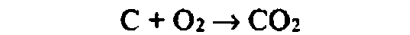
а) горение:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

б) восстановление металлов из их оксидов:

$$C + FeO \rightarrow Fe + CO$$

в) восстанавление некоторых неметаллов:

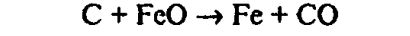


$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \xrightarrow{t} 2P + 5CO + 3CaSiO_3$$

г) восстановление оксида углерода(IV) до угарного газа:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

д) реакция с концентрированными серной и азотной кислотами:



$$C + 2H_2SO_{4(к)} \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 4HNO_{3(к)} \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

3) Диспропорционирование: $3C + CaO \rightarrow CaC_2 + CO$

Неорганические соединения углерода с отрицательными степенями окисления (карбиды металлов)

Химические свойства

Карбид алюминия при взаимодействии с водой образует метан:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3\downarrow$$

В результате реакции карбида кальция с водой образуется ацетилен:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

Соединения углерода (с.о. +2)

К соединениям углерода в данной степени окисления относятся оксид углерода(II) ("угарный газ"), цианистый водород HCN, соответствующая

ему слабая синильная кислота и ее соли – цианиды. Все вышеперечисленные соединения крайне ядовиты.

Оксид углерода(II)

Бесцветный газ без запаха. Может взаимодействовать с гемоглобином крови, образуя карбоксигемоглобин, неспособный переносить кислород.

Получение

I. Промышленные способы.

$$2C + O_2 \text{ (недостаток)} \rightarrow 2CO\ ; \quad CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

$$C + H_2O \leftrightarrows CO + H_2 \text{ (синтез-газ)}\ ; \quad 2C + SnO_2 \rightarrow Sn + 2CO$$

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni, 1300^0C} CO + 3H_2$$

II. Лабораторные способы.

Действием концентрированной серной кислоты на муравьиную или щавелевую кислоты при нагревании:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_{4(к.)}, t} CO + H_2O$$

$$HOOC–COOH \xrightarrow{H_2SO_{4(к.)}, t} CO_2 + CO + H_2O$$

Химические свойства

I. Окислительно-восстановительные свойства.

1) Восстановительные свойства (наиболее характерны):

а) восстанавливает металлы из их оксидов (см. получение железа).

б) горение:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

в) при взаимодействии с хлором образует ядовитый газ фосген:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

2) Окислительные свойства:

$$CO + H_2 \leftrightarrows C + H_2O$$

II. Кислотно-основные свойства.

Иногда относят к несолеобразующим оксидам, поскольку при обычных условиях с водой и щелочами не реагирует. Однако, в жестких условиях реагирует со щелочью, давая соль муравьиной кислоты – формиат натрия:

$$CO + NaOH \xrightarrow{t, p} HCOONa$$

Таким образом, CO можно считать ангидридом муравьиной кислоты.

III. Реакции комплексообразования.

Угарный газ может выступать лигандом в комплексных соединениях:

$$5CO + Fe \xrightarrow{t,p} \underset{\text{пентакарбонил железа}}{[Fe(CO)_5]}, \quad 4CO + Ni \xrightarrow{t,p} \underset{\text{тетракарбонил никеля}}{[Ni(CO)_4]}$$

Соединения углерода (с.о. +4)

Оксид углерода(IV)

Бесцветный газ, тяжелее воздуха, относительно мало растворим в воде, не поддерживает горения и дыхания.

Смесь CO_2 (5 %) с кислородом или воздухом (карбоген) является средством для возбуждения дыхательного центра, применяется в медицине в случаях резкого угнетения дыхания. Используется также как охлаждающий агент ("сухой лед").

Получение

I. Промышленные способы.

$$C + O_2 \xrightarrow{t} CO_2; \quad CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$$

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \xrightarrow{t} nCO_2 + (n+1)H_2O$$

II. Лабораторные способы.

Действием кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

III. Образование в природе.

1) Биологическое окисление (ферментативная реакция):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

2) Спиртовое брожение (ферментативная реакция):

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Химические свойства

I. Кислотный оксид.

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows CO_2 \cdot H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$
$$CO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2CO_3; \quad CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Качественная реакция обнаружения (помутнение известковой воды):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

При пропускании избытка CO_2 осадок растворяется, и раствор снова становится прозрачным:

$$CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

II. Окислитель.

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO\ ;\quad CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O\ ;\quad CO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + C$$

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

(ферментативная реакция фотосинтеза)

Угольная кислота

Слабая двухосновная кислота, по второй ступени диссоциирует незначительно. Проявляет все свойства кислот. Неустойчива, существует только в разбавленных водных растворах:

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Соли угольной кислоты

Угольная кислота образует два ряда солей: средние (*карбонаты*) и кислые (*гидрокарбонаты*). Из карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония.

Питьевая сода - $NaHCO_3$ - применяется в медицине при болезнях, связанных с нарушением кислотно-основного равновесия; $CaCO_3$ (мел, известняк, мрамор) используется в зубных порошках, пастах.

Получение

1) Получение гидрокарбонатов:

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3;\quad Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$$

2) Получение карбонатов:

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Химические свойства

1) Разложение сильными или нелетучими кислотами:

$$BaCO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Очень слабые кислоты (борная, кремниевая) разлагают карбонаты только при прокаливании.

2) Термическое разложение:

а) карбонаты всех металлов, кроме щелочных:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{прокаливание}} CaO + CO_2\uparrow$$

б) карбонаты щелочных металлов разлагаются только при добавлении термостойкой кислоты или ее ангидрида (см. получение стекла).

в) гидрокарбонаты:

$$Ca(HCO_3)_{2(р\text{-}р)} \xrightarrow{\text{кипячение}} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

3) Гидролиз (по аниону):

а) карбонаты в водном растворе дают сильно щелочную среду:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}\ ;\ CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrows HCO_3^- + OH^-$$

б) гидрокарбонаты в растворе дают слабощелочную среду, так как ион HCO_3^- частично диссоциирует, понижая щелочность раствора:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + HOH \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-$$

$$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) $Al \rightarrow Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow$
$\rightarrow CO \rightarrow HCOOK \rightarrow HCOOH$

б) $CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_2)_2 \rightarrow BaCl_2 \rightarrow NaCl \rightarrow NaOH \rightarrow$
$\rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow NaCl \rightarrow Na \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3$

в) $CaCO_3 \xrightarrow{t} A + Б;\quad A \xrightarrow{+\text{углерод},\ t} B \xrightarrow{Cl_2} Г \xrightarrow{H_2O} A + HCl;$

$Б \xrightarrow{+\text{углерод},\ t} Д \xrightarrow{H_2O} E + Ca(OH)_2;\quad E + O_2 \longrightarrow A + H_2O$

2. Каким химическим путем можно очистить углекислый газ от: а) оксида серы(IV), б) оксида углерода(II), в) этилена, г) сероводорода.

3. Составить уравнения реакций гидролиза следующих солей: цианида калия, карбоната калия и гидрокарбоната калия.

4. Определить состав смеси (по массе) после проведения реакции 5.6 г оксида кальция с 5.4 г углерода.

5. Для сжигания 68 г смеси водорода и оксида углерода(II) израсходовано 89.6 л (н.у.) кислорода. Определить процентный состав (по объему) исходной смеси газов.

6. Газ, полученный при восстановлении 16 г оксида железа(III) с помощью оксида углерода(II), пропущен через 3 л раствора гидроксида ка-

лия с концентрацией 0.1 моль/л. Какой объем оксида углерода(II) при этом израсходуется? Сколько граммов соли образуется?

7. Определить состав смеси газов: азот, оксид углерода(II), оксид углерода(IV) (в процентах по объему), если при последовательном пропускании 10 л (н.у.) такой смеси через избыток известковой воды и над нагретым оксидом меди(II) выпадает 10 г осадка и образуется 6.35 г меди.

8. С 200 кг гидроксида натрия прореагировало 89.6 $м^3$ (н.у.) оксида углерода(II). Найти процентный состав (по массе) полученной смеси.

9. Смешали с кислородом 8.96 л смеси оксида углерода(II) и оксида углерода(IV) и взорвали. Объем газов уменьшился на 3.36 л. Какова объемная доля (в %) компонентов исходной смеси.

10. Вычислить массу 2 л (н.у.) смеси, состоящей из равных весовых количеств оксида углерода(IV) и азота. Какая соль образуется при пропускании 2 л этой смеси через 100 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 28 %.

11. К 63.3 г раствора хлорида магния с массовой долей 15 % прилили 250 г раствора соды с массовой долей 8.48 %. Осадок отфильтровали. К фильтрату прибавляли раствор соляной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л до прекращения выделения газа. Рассчитать объем израсходованного раствора соляной кислоты.

12. При осторожном нагревании 51.8 г безводной соли неизвестного металла выделились вода и оксид углерода(IV). После пропускания оксида углерода(IV) над раскаленным углем объем газа увеличился на 4.48 л (н.у.). Определить неизвестный металл.

13. Определить состав и массу солей, образующихся при пропускании через раствор, содержащий 3.2 г гидроксида натрия, 1.568 л (н.у.) углекислого газа.

14. Какой процент примеси содержит мрамор, если при реакции со 120 мл раствора с массовой долей азотной кислоты 20 % (ρ=1.41 г/мл) расходуется 45 г мрамора.

15. На чашках весов уравновешены два стакана, в каждом из которых находится по 50 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 3.2 моль/л. В один из стаканов насыпали 25 г карбоната кальция, в другой - 25 г карбоната магния. Какой стакан и на сколько станет тяжелее?

16. В каком молярном соотношении нужно смешать карбонат кальция и карбонат магния, чтобы при прокаливании масса смеси уменьшилась вдвое?

17. Для анализа на содержание углекислого газа в воздухе промышленного помещения 1120 л воздуха (н.у.) было пропущено через раствор, содержавший избыток гидроксида бария. Рассчитать объемную долю CO_2 в воздухе, если выпало 3.94 г осадка.

18. Газ, образовавшийся при пропускании избытка оксида углерода (IV) над 0.84 г раскаленного угля, направлен на реакцию с 11.2 г нагретого оксида меди (II). Какой объем раствора азотной кислоты с концентрацией

14 моль/л потребуется для полного растворения образовавшегося в последней реакции вещества?

19. При нагревании смеси карбоната и гидрокарбоната калия массой 13.5 г образовалось 896 мл (н.у.) углекислого газа. Установите состав (в граммах) смеси.

20. Газ, полученный при сжигании смеси этана и пропана общим объемом 5.6 л (н.у.), плотность по водороду которой равна 19.9, пропустили через раствор, содержащий 32 г едкого натра (гидроксид натрия). Определить процентный состав (по объему) исходной смеси, а также состав и массы образовавшихся солей.

21. К 100 мл (н.у.) газовой смеси, состоящей из ацетилена, углекислого газа и азота, прибавили 200 мл (н.у.) кислорода. После реакции объем смеси составил 210 мл (н.у.). При пропускании продуктов реакции через раствор гидроксида калия объем уменьшился до 60 мл (н.у.). Каков объемный состав исходной газовой смеси?

22. На нейтрализацию раствора, содержащего смесь карбоната и гидрокарбоната натрия, израсходовано 0.2 г гидроксида натрия. После упаривания полученного раствора и высушивания остатка на воздухе до постоянной массы получено 2.86 г кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Каков состав исходной смеси в процентах.

23. Имеется смесь гидрокарбонатов аммония, натрия и кальция. Если прокалить 48.8 г этой смеси до постоянной массы, то масса твердого остатка составит 16.2 г. При обработке последнего избытком раствора соляной кислоты выделится 2.24 л (н.у.) газа. Определить состав (по массе) исходной смеси.

24. Через раствор соды, содержащий 1000 г воды и 132.5 г безводного карбоната натрия, пропустили избыток углекислого газа. Вычислить массу соли, выпавшей в осадок по окончании реакции, если ее растворимость при температуре опыта составляет 8 г в 100 г воды.

25. Почему при смешивании растворов карбоната натрия и сульфата алюминия образуется белый студенистый осадок, а также выделяется газ?

Ответы:

4. 6.4 г CaC_2, 1.8 г C. **5.** 25 % CO, 75 % H_2. **6.** 6.72 л CO, 30 г $KHCO_3$. **7.** 22.4 % CO_2, 22.4 % CO, 55.2 % N_2. **8.** 87.18 % HCOONa, 12.82% NaOH. **9.** 75 % CO, 25 % CO_2. **10.** 3.06 г; Na_2CO_3. **11.** 2 л. **12.** Барий. **13.** 1.06 г Na_2CO_3, 5.04 г $NaHCO_3$. **14.** 40 %. **15.** Равновесие не нарушится. **16.** $\nu(CaCO_3):\nu(MgCO_3)$ = 1:3. **17.** 0.04 %. **18.** 40 мл. **19.** 8.0 г $KHCO_3$, 5.5 г K_2CO_3. **20.** 30 % C_2H_6, 70 % C_3H_8, 13.25 г Na_2CO_3, 46.2 г $NaHCO_3$. **21.** 60 мл C_2H_2, 10 мл N_2, 30 мл CO_2. **22.** 55.79 % Na_2CO_3, 44.21 % $NaHCO_3$. **23.** 15.8 г NH_4HCO_3, 16.2 г $Ca(HCO_3)_2$, 16.8 г $NaHCO_3$. **24.** 131.5 г.

22.3. КРЕМНИЙ

Изотопы: ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si.
Электронное строение: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$.
Валентность: (II), IV.
Степени окисления: –4, 0, (+2), +4.

Самый распространенный после кислорода элемент. Оболочка земной коры на 97 % состоит из соединений кремния. В природе встречается только в связанном состоянии: кремнезем (песок, кварц) SiO_2, силикаты (производные кремниевой кислоты), особенно алюмосиликаты (глины – $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ – полевой шпат, и т.д.).

Полисилоксаны (силиконовые масла, резины $HO–[–SiR_2–O–]_n–$) – медицинские материалы, обладающие хорошей совместимостью с кровью. Тальк ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) применяется в медицине для изготовления таблеток и паст.

Простое вещество

Имеет две аллотропные модификации: кристаллический кремний (алмазоподобная структура) и аморфный (более реакционноспособен).

Получение

I. Промышленный способ:

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{t} Si + 2CO$$

II. Лабораторные способы:

1) Прокаливание SiO_2 с магнием или алюминием:

$$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t} Si + 2MgO; \qquad 3SiO_2 + 4Al \xrightarrow{t} 3Si + 2Al_2O_3$$

2) Восстановление тетрахлорида кремния парами цинка:

$$SiCl_4 + 2Zn \xrightarrow{t} Si + 2ZnCl_2$$

Химические свойства

Из-за инертности кремния все реакции (кроме взаимодействия со фтором) идут только при высокой температуре.

1) Взаимодействие с неметаллами (Si – восстановитель):

$$Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4; \qquad Si + 2Cl_2 \xrightarrow{t} SiCl_4$$

$$Si + O_2 \xrightarrow{t} SiO_2; \qquad Si + 2S \xrightarrow{t} SiS_2$$

$$Si + C \xrightarrow{t} SiC$$

(карборунд, очень твердое вещество, применяется как абразив)

2) Взаимодействие с металлами (Si – окислитель):

$$Si + 2Mg \xrightarrow{t} Mg_2Si$$

3) Взаимодействие со щелочью (горячий раствор):

$$Si + 2NaOH + H_2O \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Соединения кремния (с.о.–4)

Водородные соединения (силаны)

Общая формула силанов – Si_nH_{2n+2} (n = 1÷8). Все они мало устойчивы. Простейший силан SiH_4 – ядовитый газ с неприятным запахом.

Получение

Силан получают взаимодействием силицидов металлов с водой или с соляной кислотой:

а) $Mg_2Si + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2\downarrow + SiH_4\uparrow$

б) $Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$

Химические свойства

1) Разложение:

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$$

2) Самовоспламенение на воздухе:

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

Соединения кремния (с.о. +4)

Широко применяются в медицине и военном деле.

Насыщенные растворы Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 используются для огнезащитной пропитки тканей.

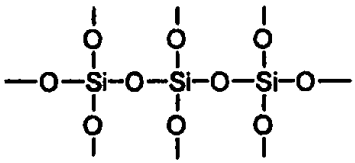
Оксид кремния(IV) применяется как осушитель и адсорбент.

Реакция тетрахлорида кремния применяется для создания дымовой завесы:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow_{(дым)} + 4HCl\uparrow_{(туман)}$$

Оксид кремния(IV)

Оксид кремния(IV) или кремнезем – твердое, очень тугоплавкое вещество, имеет полимерную структуру:



Химические свойства

1) Взаимодействие с плавиковой кислотой ("травление стекла"):

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

2) Кислотный оксид – ангидрид кремниевой кислоты:

$$SiO_2 + CaO \xrightarrow{t} CaSiO_3; \quad SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \xrightarrow[\text{(сплавление до полного удаления газов)}]{1400^0C} \underline{Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2}_{\text{стекло}} + 2CO_2\uparrow$$

В отличие от других кислотных оксидов не взаимодействует с водой.

Кремниевые кислоты

Общая формула поликремниевых кислот $(SiO_2)_x(H_2O)_y$, где x и y – целые числа. Наиболее часто встречаются H_2SiO_3 – метакремниевая кислота и H_4SiO_4 – ортокремниевая кислота.

Получение метакремниевой кислоты

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaHCO_3$$

Химические свойства

Слабая двухосновная кислота (слабее угольной), плохо растворима в воде. При нагревании легко разлагается:

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{t} SiO_2 + H_2O$$

Проявляет все свойства кислот.

Соли кремниевых кислот (силикаты)

Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 – растворимые в воде силикаты ("жидкие стекла"). Подвергаются гидролизу по аниону:

$$SiO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows SiO_2 + 2OH^- \text{ (щелочная среда)}$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:

а) $Si \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow SiF_4$

б) $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3$

в) $SiCl_4 \rightarrow Si \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4$

2. Вывести формулу изумруда в виде оксидов, если известно, что массовые доли бериллия, алюминия, кремния и кислорода в нем соответственно равны: 5.07 %, 10.05 %, 31.48 % и 53.40 %.

3. При сгорании смеси силана и метана выделяется газ, а масса твердого продукта реакции составляет 6 г. После пропускания газообразного продукта через избыток раствора гидроксида натрия образовалось соединение массой 31.8 г. Определить объемный состав исходной смеси и объем кислорода (н.у.), израсходованный при горении газов.

4. При горении смеси кремния и углерода образовалось 3 г твердого вещества (образованием карборунда пренебречь). Выделившийся газ полностью прореагировал до средней соли с 2 л раствора гидроксида натрия с концентрацией 0.2 моль/л. Определить массу исходной смеси.

5. При обработке смеси железа и кремния раствором гидроксида калия выделяется 8.96 л (н.у.) газа. При обработке того же количества смеси соляной кислотой выделяется 2.8 л (н.у.) газа. Найти массу и процентный состав исходной смеси.

6. Имеется смесь кремния, углерода и карбоната кальция. Определить массу каждого компонента в смеси, если известно, что при обработке раствором гидроксида натрия 34 г этой смеси выделяется 22.4 л (н.у.) газа, а при обработке того же количества смеси соляной кислотой выделяется 0.1 моль газа.

7. Вычислить процентный состав смеси, полученной при сплавлении 5.4 г алюминия с 12 г оксида кремния(IV).

8. При обработке 40 г плавикового шпата (CaF_2) концентрированной серной кислотой образуется такое количество фтороводорода, при взаимодействии которого с оксидом кремния(IV) выделяется 280 мл (н.у.) газообразного тетрафторида кремния. Вычислить, сколько процентов плавикового шпата прореагировало?

9. Какую массу растворимого стекла $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ необходимо взять для его реакции с 20 мл соляной кислоты с концентрацией 2.5 моль/л?

10. Для варки стекла были взяты оксид кремния, карбонат натрия и карбонат кальция в молярном соотношении 6:1:1. В результате реакции выделилось 16.8 м³ газа (н.у.). Установить состав (выразив его в виде формулы через оксиды) и массу образовавшегося стекла.

11. После сгорания смеси силана и оксида углерода(II) получен газ и 12 г твердого продукта. При пропускании этого газа через избыток раствора гидроксида натрия получили 5.3 г соли. Найти объем газовой смеси (н.у.).

12. Смесь кремния и угля массой 20 г обработали избытком концентрированного раствора щелочи. В результате реакции выделился газ объемом 13.44 л (н.у.). Определить массовую долю (в %) кремния в смеси.

13. При обработке смеси кремния, алюминия и карбоната кальция раствором щелочи выделилось 17.92 л газа (н.у.); при обработке такого же количества смеси соляной кислотой выделилось тоже 17.92 л газа (н.у.),

при пропускании которого через раствор гидроксида кальция образовалось 16.2 г кислой кальциевой соли. Установите массовый состав смеси.

14. Сколько литров раствора плавиковой кислоты с концентрацией 10.6 моль/л требуется для растворения 1 кг стекла состава $CaO \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2$, если стекло не содержит примесей?

15. Прокалили смесь, состоящую из 48 г оксида кремния(IV) и 57.6 г магния. При обработке полученной массы раствором соляной кислоты выделяется 13.44 л (н.у.) водорода. Рассчитать массу образовавшегося кремния.

16. При сплавлении 142 г смеси оксида кремния(IV) и соды масса ее уменьшилась до 115.6 г. Определить состав (по массе) взятой и полученной смесей, если при действии на полученную смесь соляной кислотой выделяется углекислый газ.

Ответы:

2. $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. **3.** 6.72 л CH_4, 2.24 л SiH_4, 17.92 л O_2. **4.** 3.8 г. **5.** 12.6 г, 44.44 % Si, 55.56 % Fe. **6.** 14 г Si, 10 г $CaCO_3$, 10 г C. **7.** 24.14 % Si, 58.62% Al_2O_3, 17.24% SiO_2. **8.** 4.88%. **9.** 7.1 г. **10.** $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$; 179.25 кг. **11.** 5.6 л. **12.** 42 %. **13.** 20 г $CaCO_3$, 10.8 г Al, 2.8 г Si. **14.** 5.53 л. **15.** 19.6 г. **16.** 36 г SiO_2 и 106 г Na_2CO_3; 73.2 г Na_2SiO_3 и 42.4 г Na_2CO_3.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 23. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

23.1 ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органическая химия – химия соединений углерода. Многообразие органических соединений вызвано способностью его атомов соединяться между собой в прочные цепи.

Теория строения органических соединений (А.М.Бутлеров, 1861 год), базируется на трех основных положениях.

1. Атомы в молекулах соединяются в соответствии с их валентностью.
2. Свойства соединений зависят не только от их состава, но и от порядка связи атомов в молекуле, т.е. от их строения.
3. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга.

Наглядным доказательством этих закономерностей служит явление *изомерии*. *Изомерами* называют соединения одинакового состава и молекулярной массы, отличающиеся по своим свойствам.

Все изомеры делятся на два типа: *структурные* и *пространственные*.

Рассмотрим виды структурной изомерии.

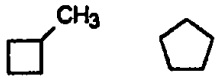
Изомерия углеродного скелета. Наблюдается в том случае, когда два соединения одинакового состава отличаются только порядком соединения атомов углерода в молекуле.

алканы C_4H_{10}

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ бутан

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ 2-метилпропан

циклоалканы C_5H_{10}



метилциклобутан циклопентан

спирты C_4H_9OH

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ бутиловый

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ изобутиловый

Межклассовая изомерия. Наиболее яркий пример структурной изомерии, при котором два изомера относятся к разным классам органических соединений.

C_3H_6

циклопропан

$CH_3–CH=CH_2$

пропен

C_4H_6

$HC\equiv C–CH_2–CH_3$

бутин-1

$CH_2=CH–CH=CH_2$

бутадиен-1,3

C_2H_6O

$CH_3–O–CH_3$

диметиловый эфир

$CH_3–CH_2–OH$

этиловый спирт

$C_3H_6O_2$

$CH_3–C(=O)–OCH_3$

метилацетат

$CH_3–CH_2–C(=O)–OH$

пропионовая (пропановая) кислота

Изомерия положения кратной связи и функциональной группы. Наблюдается при различном расположении кратных связей и функциональных групп в одинаковом углеродном скелете.

$HC\equiv C–CH_2–CH_3$

бутин-1

$CH_3–C\equiv C–CH_3$

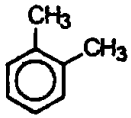
бутин-2

$CH_3–CH_2–CH_2–OH$

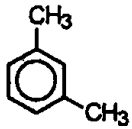
пропанол-1

$CH_3–CH(OH)–CH_3$

пропанол-2



орто-диметилбензол



мета-диметилбензол

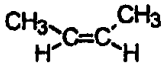
пара-диметилбензол

Пространственная изомерия определяется различным относительным расположением групп в пространстве при одинаковой последовательности соединения атомов и подразделяется на *геометрическую* и *оптическую*.

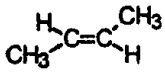
Геометрическая изомерия обычно обусловлена отсутствием свободного вращения вокруг двойной связи. При этом одинаковые заместители могут располагаться по одну (*цис-*) или по разные (*транс-*) стороны плоскости двойной связи.

Аналогичная изомерия относительно плоскости цикла возможна и для циклоалканов.

бутен-2

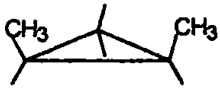


цис-

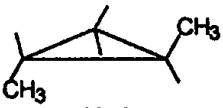


транс-

1,2-диметилциклопропан

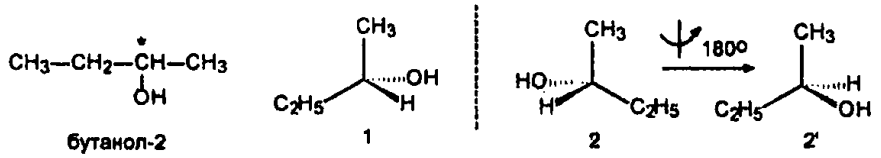


цис-



транс-

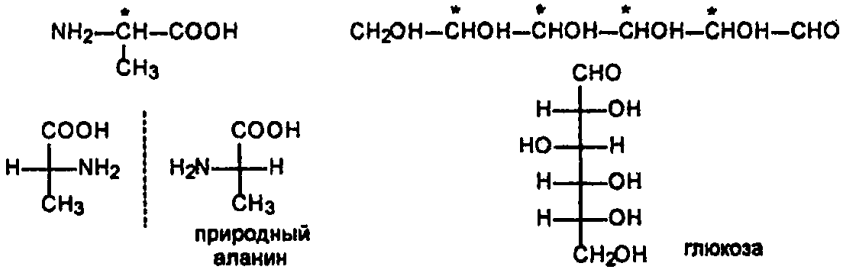
Оптическая (зеркальная) изомерия наблюдается в том случае, если в молекуле имеется sp^3-гибридизованный атом углерода, имеющий четыре разных заместителя. Такой атом называется асимметрическим (обозначается C*). Молекула, содержащая такой атом, несовместима со своим зеркальным отражением, например:



Молекулу и ее отражение называют зеркальными (оптическими) изомерами, а вещество – оптически активным. Если через слой такого вещества пропустить луч плоско-поляризованного света, то плоскость поляризации повернется на определенный угол. Оба зеркальных изомера вращают плоскость поляризации света на одинаковый угол, но в разные стороны.

Явление оптической изомерии крайне важно при изучении свойств биомолекул. Обычно биологически активным является лишь один оптический изомер. В частности, все аминокислоты нашего организма имеют одинаковую конфигурацию асимметрического атома углерода.

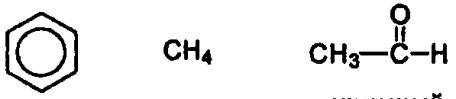
Углеводы, содержащие альдегидную группу, имеют четыре асимметрических атома углерода и шестнадцать оптических изомеров. Только один из этих изомеров со строго определенной конфигурацией асимметрических центров является глюкозой.



23.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Любая органическая молекула должна иметь свое название. В настоящее время используются три основных типа номенклатуры органических соединений: *тривиальная, рациональная* и *систематическая (международная)*.

Согласно *тривиальной* номенклатуре органические соединения называют в соответствии с исторической традицией, т.е. тем именем, которое было дано первооткрывателем данного вещества.



бензол метан уксусный альдегид

Недостатком тривиальной номенклатуры является невозможность логически вывести формулу органического соединения из ее названия, поэтому она, как правило, используется только в тех случаях, когда тривиальное название является широко известным и общепринятым.

Несколько более логичной является *рациональная* номенклатура, в соответствии с которой за основу названия вещества, принадлежащего к тому или иному классу органических соединений, берется название простейшего представителя данного класса.

тетраметилметан триметилэтилэтилен

Недостатком данного вида номенклатуры является возможность ее применения только к достаточно простым структурам.

Наиболее универсальной является *международная номенклатура ИЮПАК* (IUPAC – Международный союз по чистой и прикладной химии). В соответствии с ней каждому органическому соединению вне зависимости от сложности его строения соответствует только одно название, создаваемое в строгом соответствии с определенными правилами.

Для создания названия органического соединения по международной номенклатуре следует:

1. Выбрать основную углеродную цепь.

Основной считается цепь, включающая в себя все кратные (двойные и тройные) связи, а также атом углерода, несущий старшую функциональную группу (определяющий принадлежность соединения к тому или иному классу органических соединений).

При прочих равных условиях основной считается наиболее длинная углеродная цепь.

2. Пронумеровать основную цепь, начиная с того конца, ближе к которому находятся кратные связи (старшая функциональная группа). При отсутствии кратных связей и функциональных групп нумерация начинается с наиболее разветвленного конца цепи.

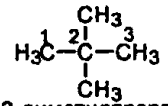
3. Составить химическое название, состоящее из приставки, корня и окончания.

Корень названия определяет количество атомов углерода в основной цепи и выражается греческим числом (-пент-, -гекс-).

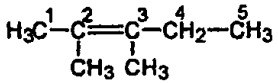
Принадлежность молекулы к тому или иному классу (классам) органических соединений определяется специальными *функциональными определителями*, иначе *суффиксами* (-ан, -ен, -ин, -аль, -овая и т.д.), приводимыми в *окончании* названия, после которых цифрами указывается местонахождение кратной связи или данной функциональной группы в основной цепи. Последним в окончании указывается определитель старшей функциональной группы.

В *приставке (префиксе)* перечисляются заместители (радикалы), присоединенные к основной цепи. Перед названием радикала ставится цифра, соответствующая номеру атома углерода, с которым он соединен. Сначала перечисляются функциональные (в порядке возрастания старшинства), затем – углеводородные заместители (в порядке возрастания числа атомов углерода). Если в соединении несколько одинаковых заместителей или кратных связей, то перед соответствующим обозначением ставится умножающий префикс ди-, три-, тетра- и т.д.

Например:



2,2-диметилпропан



2,3-диметилпентен-2

Старшинство функциональных групп убывает в следующем ряду:

$$—COOH > —SO_3H > —CH{=}O > —OH > —NH_2$$

Другие примеры наименования молекул будут приведены в соответствующих главах данного раздела.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Напишите все изомеры, отвечающие общей формуле C_4H_8.

2. Изобразите и назовите все возможные изомеры (в том числе и пространственные) углеводородов состава C_5H_{12}, C_5H_{10}, C_5H_8, C_9H_{12}, галогенопроизводных состава C_4H_9Cl и двухатомных спиртов состава $C_4H_{10}O_2$.

3. Продемонстрируйте на следующих примерах межклассовую изомерию, изображая и называя все возможные изомеры (в том числе и пространственные) следующих соединений:

а) спирты и простые эфиры общей формулы $C_4H_{10}O$;

б) карбонильные соединения общей формулы $C_5H_{10}O$;

в) карбоновые кислоты и сложные эфиры общей формулы $C_5H_{10}O_2$.

4. Какие виды изомерии характерны для аминокислоты аланина (брутто-формула $C_3H_7O_2N$) и аминов общей формулы C_3H_9N?

5. Сколько асимметрических атомов находится в молекулах глюкозы, фруктозы, рибозы, 2-дезоксирибозы (формулы соответствующих соединений см. главу 26)?

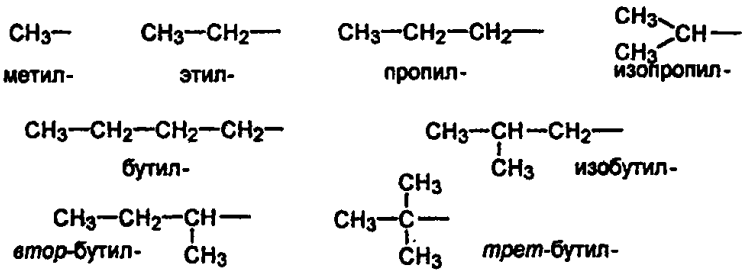
ГЛАВА 24. ХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

24.1. АЛКАНЫ

Алканами называются предельные (насыщенные) углеводороды, содержащие только простые связи С–С. Общая формула алканов – C_nH_{2n+2}. Названия простейших алканов сложились исторически, для остальных – производятся от греческих числительных добавлением суффикса – **ан**.

CH_4	метан	C_5H_{12}	пентан	C_9H_{20}	нонан
C_2H_6	этан	C_6H_{14}	гексан	$C_{10}H_{22}$	декан
C_3H_8	пропан	C_7H_{16}	гептан	$C_{11}H_{24}$	ундекан
C_4H_{10}	бутан	C_8H_{18}	октан	$C_{12}H_{26}$	додекан

Алканы с числом атомов углерода больше четырех имеют скелетные изомеры. Разветвленные предельные углеводороды рассматривают как алканы, в которых некоторые атомы водорода заменены на радикалы. Структуры и названия простейших радикалов необходимо запомнить.



Названия разветвленных алканов строятся по систематической (международной) номенклатуре (см. выше).

Первые четыре алкана – газы, далее до алкана $C_{16}H_{34}$ – жидкости, остальные – твердые вещества. Все они нерастворимы в воде.

Медико-биологическое значение

Метан образуется из клетчатки под действием микроорганизмов, содержится в газах кишечника. *Пентаны и гексаны* – растворители, применяются для обезжиривания рук, поверхностей. *Вазелин* – смесь жидких и твердых углеводородов (C_{12} – C_{25}) – основа мазей. *Парафин* – смесь твердых предельных углеводородов, применяется для лечения теплом.

Получение

I. Основной **промышленный** метод – переработка нефти и газа:

а) *перегонка* – физический процесс разделения нефти на фракции с различными температурами кипения углеводородов: бензин (40–150 °С), лигроин (120–240 °С), керосин (150–300 °С) и соляровое масло(>300 °С);

б) крекинг (см. ниже);

Возможно также получение алканов из угля и водорода при высокой температуре:

$$C + 2\,H_2 \rightarrow CH_4$$

а также нагреванием оксида углерода(II) с водородом в присутствии катализатора:

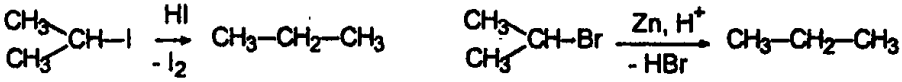
$$nCO + (2n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

II. Лабораторные методы.

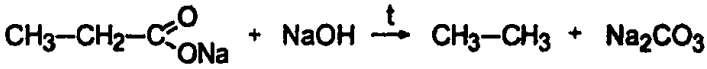
1) Разложение карбида алюминия (получение метана):

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

2) Восстановление галогенопроизводных:

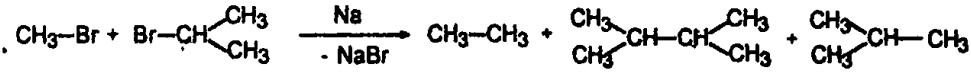


3) Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочью:



4) Взаимодействие галогенопроизводных с металлическим натрием (реакция Вюрца):

Этот метод удобен для получения симметричных алканов, в противном случае образуется смесь продуктов.



Химические свойства алканов

Благодаря своей предельной насыщенности и малой полярности связей С–Н алканы очень прочны, вступают только в реакции радикального замещения, инициируемого условиями проведения реакции.

1) Галогенирование.

Протекает на свету. Обычно не заканчивается замещением одного атома водорода, приводя к смеси моно-, ди-, три- и т.д. галогенпроизводных.

$CH_4 + Cl_2$	$\rightarrow$	$CH_3Cl + HCl$	хлорметан	(хлористый метил)
$CH_3Cl + Cl_2$	$\rightarrow$	$CH_2Cl_2 + HCl$	дихлорметан	(хлористый метилен)
$CH_2Cl_2 + Cl_2$	$\rightarrow$	$CHCl_3 + HCl$	трихлорметан	(хлороформ)
$CHCl_3 + Cl_2$	$\rightarrow$	$CCl_4 + HCl$	тетрахлорметан	(четыреххлористый углерод)

Каждая такая реакция протекает в соответствии с цепным свободнорадикальным механизмом.

1. $Cl{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$ инициирование цепи
2. $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl$ рост цепи
   $CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ рост цепи
3. $CH_3\cdot + Cl\cdot \rightarrow CH_3Cl$ обрыв цепи

Если в реакцию галогенирования вступают гомологи метана, легче всего замещается атом водорода при третичном атоме углерода (соединенном с тремя другими), затем при вторичном и лишь потом при первичном.

2) Нитрование (реакция Коновалова).

Взаимодействие алканов с разбавленной азотной кислотой при повышенных температуре и давлении.

$$CH_3{-}CH_3 + HO{-}NO_2 \xrightarrow{t,p} \underset{\text{нитроэтан}}{CH_3{-}CH_2{-}NO_2} + H_2O$$

3) Окисление.

Мягкие окислители (бромная вода, перманганат калия) на алканы не действуют. Любые алканы сгорают до углекислого газа и воды с выделением большого количества тепла, например:

$$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$$

4) Крекинг.

Процесс, проходящий при высокой температуре, давлении и обычно в присутствии катализаторов. Результатом крекинга является смесь алканов и алкенов с меньшей длиной цепи, чем у исходного алкана.

Каталитический крекинг сопровождается изомеризацией, приводя к разветвленным углеводородам.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_3$$

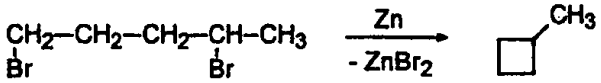
24.2. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Общая формула класса C_nH_{2n}, т.е. циклоалканы изомерны алкенам. Названия образуют прибавлением приставки цикло- к названию соответствующего алкана.

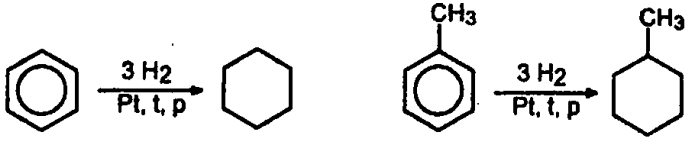
Циклопропан оказывает сильное наркотическое действие, применяется при хирургических операциях. *Циклопентановые* и *циклогексановые* кольца содержатся в некоторых природных веществах.

Получение

1) Действие металлического цинка на дигалогенпроизводные.

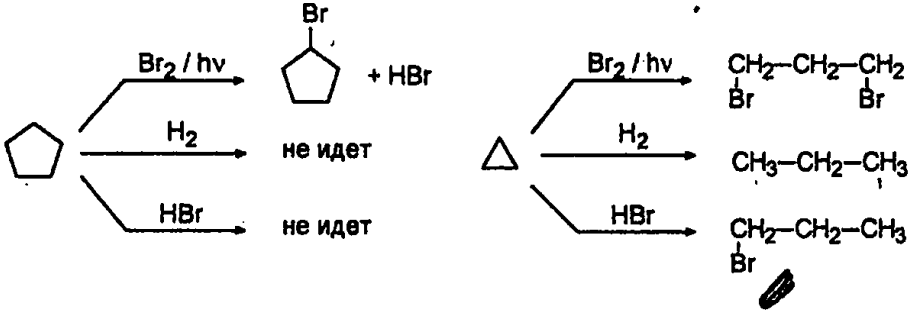


2) Гидрирование ароматических углеводородов.



Химические свойства

Химические свойства циклоалканов аналогичны реакциям алканов, но для малых циклов (циклопропан, циклобутан) характерны реакции присоединения с разрывом цикла.



24.3. АЛКЕНЫ

Углеводороды, содержащие двойную связь C=C, называются *алкенами* или этиленовыми углеводородами. Общая формула класса – C_nH_{2n}.

Названия образуются заменой суффикса –ан в алканах на –ен. Для родоначальника ряда часто применяется тривиальное название "этилен".

Благодаря двойной связи, в алкенах помимо скелетной изомерии наблюдается пространственная *цис-транс*-изомерия (см. тему "Изомерия").

На основе этиленовых углеводородов с помощью реакции полимеризации изготавливают различные медицинские материлы (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и др.).

Физические свойства

Алкены с числом атомов углерода менее пяти - газы. Нерастворимы в воде, но растворяются в неполярных растворителях.

Получение

1) Дегидрирование алканов при повышенном давлении и температуре в присутствии катализатора (обычно Pt).

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{Pt,\ t,\ p} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

2) Неполное гидрирование алкинов.

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[Pt,\ t,\ p]{+H_2} CH_2{=}CH_2$$

3) Внутримолекулярная дегидратация спиртов.

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Отщепление воды происходит по *правилу Зайцева*: **водород уходит от наименее гидрированного атома, так, чтобы полученный алкен содержал максимально замещенную двойную связь.**

4) Дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных действием спиртового раствора щелочи (по правилу Зайцева).

$$CH_3{-}\overset{\overset{Br}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-KBr,\ -H_2O]{KOH,\ спирт} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

5) Действие металлического цинка на дигалогенопроизводные.

$$\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow[-ZnBr_2]{Zn} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

Двойная связь в алкенах состоит из σ- и π-связей. π-Связь, образованная боковым перекрыванием негибридных p-орбиталей, менее прочна и легко разрывается под действием многих реагентов. Поэтому для алкенов характерны реакции присоединения с разрывом π-связи.

Так как π-связь является областью с повышенной электронной плотностью, реагентом в данных реакциях служит *электрофил* (положительно заряженная частица).

$$CH_2{=}CH_2 + \overset{\delta+}{A}{-}\overset{\delta-}{B} \longrightarrow \underset{\underset{A}{|}}{CH_2}{-}\overset{+}{C}H_2 + B^-$$

$$\underset{\underset{A}{|}}{CH_2}{-}\overset{+}{C}H_2 + B^- \longrightarrow \underset{\underset{A}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{B}{|}}{CH_2}$$

1) **Гидрирование** (в присутствии катализаторов – Pt, Pd, Ni).

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt,\ t,\ p} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

2) **Галогенирование.**

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Обесцвечивание бромной воды (при обычных условиях) является *качественной реакцией на кратную связь.*

3) **Гидрогалогенирование.**

Присоединение галогеноводорода к алкенам происходит в соответствии с *правилом Марковникова*: **присоединение реагентов к кратной связи происходит так, чтобы атом водорода присоединялся к наиболее гидрированному атому углерода.**

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3$$

4) **Гидратация.**

Протекает при нагревании в присутствии кислот (по правилу Марковникова).

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

5) Полимеризация.

$$n\ CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{t,p} -(CH_2-CH_2)_n-$$

полиэтилен

$$n\ CH_2{=}CH-CH_3 \xrightarrow[\text{кат.}]{t,p} -(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n-$$

полипропилен

6) Окисление.

Алкены обесцвечивают водный раствор перманганата калия, сами при этом окисляясь до двухатомных спиртов – гликолей.

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$$

этиленгликоль, этандиол-1,2

$$CH_2{=}CH-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

пропандиол-1,2

24.4. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды, которые содержат две двойные связи, называют *диенами* (более двух – *полиенами*).

Общая формула гомологического ряда диенов C_nH_{2n-2}. В зависимости от расположения кратных связей выделяют сопряженные диены (двойные связи разделены одной простой), изолированные (между двойными связями более одной простой) и кумулированные (двойные связи по соседству).

сопряженные		кумулированный	изолированный
$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$	$CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}-CH{=}CH_2$	$CH_2{=}C{=}CH-CH_3$	$CH_2{=}CH-CH_2-CH{=}CH_2$
бутадиен-1,3	2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	бутадиен-1,2	пентадиен-1,4

Получение бутадиена

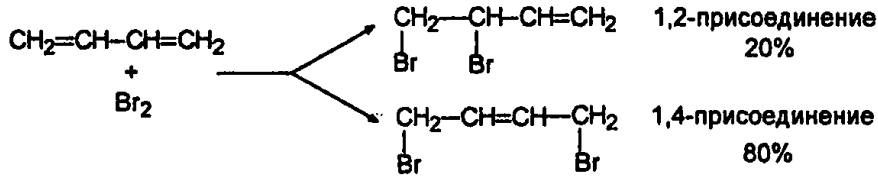
Одновременная дегидратация и дегидрирование двух молекул этилового спирта (*синтез Лебедева*). Впервые осуществлен в Военно-медицинской академии.

$$2\ CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-2H_2O,\ -H_2]{t,\ p,\ \text{кат}} CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$$

Химические свойства

Наиболее характерные реакции – реакции присоединения. Для сопряженных диенов характерно либо 1,2-присоединение (с разрывом только

одной связи), либо 1,4–присоединение, где две кратных связи реагируют как единая π-электронная система:



Примером реакции 1,4–присоединения является полимеризация:

$$n\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{t,\ p,\ кат} -(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n-$$

$$n\ CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{t,\ p,\ кат} -(CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2)_n-$$

Последним способом получают искусственные (синтетические) каучуки, основным отличием которых от природных долгое время было отсутствие стереорегулярности (повторяемости пространственной структуры мономерного звена). В настоящее время возможен синтез искусственных каучуков стереорегулярного строения.

24.5. АЛКИНЫ

Алкины – углеводороды, содержащие в своем составе тройную связь. Общая формула – C_nH_{2n-2}. Молекулы алкинов имеют линейное строение благодаря sp-гибридизации атомов углерода, связанных тройной связью.

В международной номенклатуре им соответствует суффикс **-ин**. Первый представитель ряда традиционно именуется ацетиленом.

Физические свойства сходны со свойствами других углеводородов.

Получение

1) Получение ацетилена.

$$CaO + 3C \xrightarrow{t} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

$$2CH_4 \xrightarrow{t} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

2) Синтез гомологов ацетилена.

а) Дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных:

$$CH_3{-}C(Br)_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-2\ HBr]{KOH,\ спирт} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xleftarrow[-2\ HBr]{KOH,\ спирт} CH_3{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_3$$

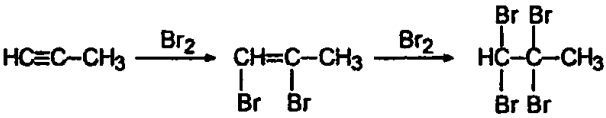
б) Взаимодействие алкинов с металлическим натрием и затем – с галогеналкилом:

$$HC{\equiv}CH + 2\,Na \longrightarrow NaC{\equiv}CNa + H_2$$

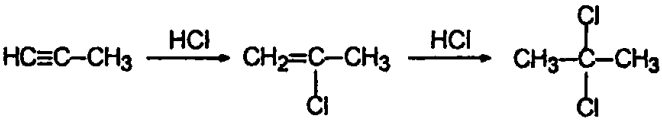
$$NaC{\equiv}CNa \xrightarrow[-2\,NaI]{2\,CH_3I} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

Химические свойства

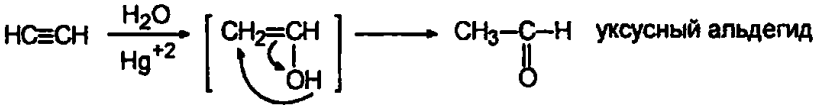
1) **Гидрирование, галогенирование и гидрогалогенирование** (проходит в два этапа).

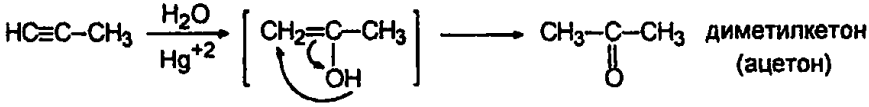


Присоединение водородсодержащих реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.



2) **Реакция гидратации** (*реакция Кучерова*) протекает в присутствии солей двухвалентной ртути и приводит к непредельному спирту, изомеризующемуся в карбонильное соединение.





3) Благодаря ослаблению связи между атомами углерода и водорода ацетилен и его гомологи с концевым положением тройной связи могут вступать в *реакции замещения* с активными металлами (см. способы получения алкинов) и с оксидами металлов, проявляя слабые кислотные свойства.

Последняя реакция является *качественной* на концевую тройную связь.

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[-H_2O]{Ag_2O\,/\,NH_3} AgC{\equiv}CAg\downarrow$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{Ag_2O\,/\,NH_3} AgC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3\downarrow$$

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{Ag_2O\,/\,NH_3} \text{не идет}$$

4) Реакции полимеризации.

Димеризацией ацетилена получают винилацетилен (исходное вещество для синтеза некоторых диеновых полимеров), тримеризация приводит к бензолу, а полимеризация дает химически активные полимеры.

$$2\ HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{кат.}]{t,\ p,} \underset{\text{винилацетилен}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH} \qquad n\ HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{кат.}]{t,\ p,} {-}({-}HC{=}CH{-})_n{-}$$

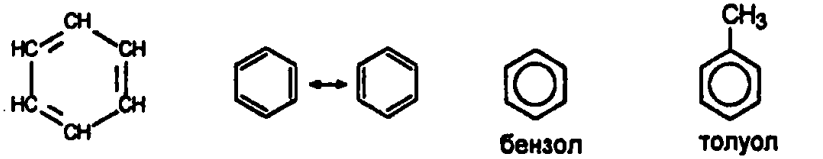
$$3\ HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{кат.}]{t,\ p,} \underset{\text{бензол}}{\bigcirc} \qquad 6\ HC{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[\text{кат.}]{t,\ p,} \underset{\text{1,3,5-триметилбензол}}{\bigcirc} + \underset{\text{1,2,4-триметилбензол}}{\bigcirc}$$

5) Окисление ацетилена водным раствором перманганата калия приводит к щавелевой кислоте, т.е. обесцвечивание раствора $KMnO_4$ – качественная реакция и на двойную, и на тройную связь.

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \quad \text{щавелевая кислота}$$

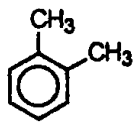
24.6. АРЕНЫ

Арены – углеводороды общей формулы C_nH_{2n-6}, в состав которых входят циклы из шести атомов углерода, содержащие по три сопряженные двойные связи. Простейшим ареном является бензол C_6H_6. Все атомы углерода в этом соединении находятся в состоянии sp^2-гибридизации, а молекула имеет плоскую структуру с углами 120^0, что приводит к выравниванию связей по всему кольцу и образованию единого облака π-электронов над и под плоскостью молекулы (отображается кольцом в формуле молекул).

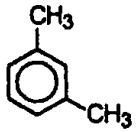


Соединения с такой структурой называют *ароматическими*.

Для дизамещенных гомологов возможна изомерия расположения групп. Различное взаимное расположение групп носит название *орто-, мета- и пара-*.



орто-ксилол
1,2-диметилбензол



мета-ксилол
1,3-диметилбензол

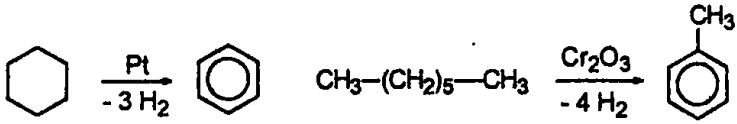
пара-ксилол
1,4- диметилбензол

Бензол и его гомологи, содержащие до 10 атомов углерода – жидкости, далее – твердые вещества.

Бензол и его конденсированные аналоги – нафталин, бензпирен – являются канцерогенами, т.е. веществами, вызывающими рак. В то же время ароматические циклы входят во многие лекарственные препараты.

Получение

1) Дегидрирование циклоалканов и алканов.



2) Тримеризация алкинов (см. свойства алкинов).

3) Гомологи бензола получают алкилированием бензола (см. ниже).

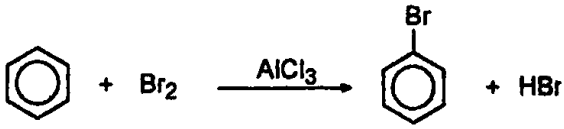
Химические свойства

I. Реакции электрофильного замещения.

Ароматическая система связей в бензоле приводит к особому типу реакций – реакциям замещения в бензольном кольце. При этом двойные связи не разрываются, а происходит замещение атомов водорода с сохранением ароматического цикла.

1) **Галогенирование.**

Проводится в присутствии катализатора $AlCl_3$, $AlBr_3$ или $FeBr_3$.

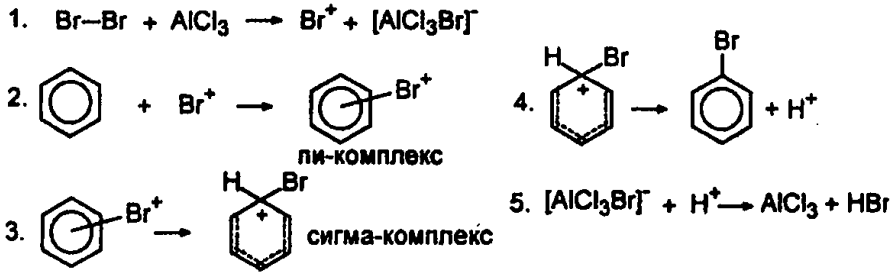


Реакция протекает по следующему механизму:

1. Образование электрофильной частицы Br^+.

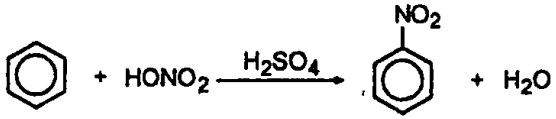
2. Координация электрофильной частицы к электронной плотности бензольного кольца (образование π-комплекса).

3. Присоединение частицы (образование σ-комплекса).
4. Стабилизация неустойчивого σ-комплекса с выбросом протона.
5. Регенерация катализатора.

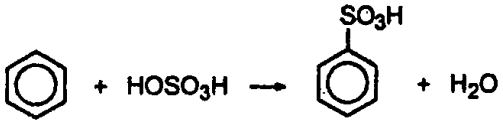


2) **Нитрование.**

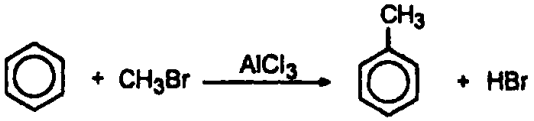
Протекает под действием смеси концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь).



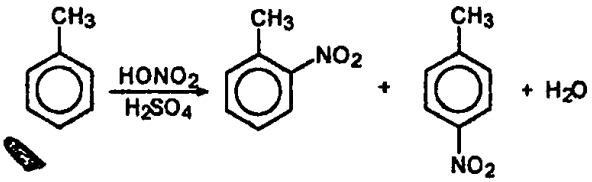
3) **Сульфирование** под действием концентрированной серной кислоты.



4) **Алкилирование** (*реакция Фриделя-Крафтса*).

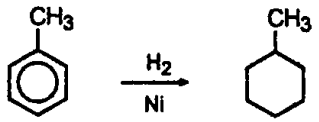


Те же реакции замещения идут и для гомологов бензола, причем образуется смесь продуктов орто- и пара-замещения. Например, нитрование толуола приводит к орто- и пара-нитротолуолам.



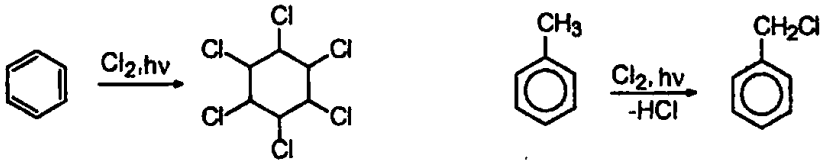
II. Реакции присоединения (немногочисленны).

1) **Гидрирование** (в присутствии катализатора).



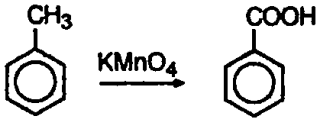
2) **Присоединение галогенов.**

При интенсивном освещении бензол может присоединять три молекулы хлора, превращаясь в гексахлорциклогексан. Гомологи бензола на свету хлорируются иначе, замещая атом водорода в алкильном радикале.



III. Реакции окисления.

Бензол устойчив к действию мягких окислителей, а его гомологи окисляются до бензойной кислоты.



ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить превращения:

а) $CH_3{-}CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} A \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} Б \xrightarrow{HBr} В \xrightarrow{Na} Г$

б)

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} Б \xrightarrow{Br_2} В \xrightarrow{Zn} Г$$

$$A \xrightarrow{Na} Д \xrightarrow[h\nu]{Br_2} Е$$

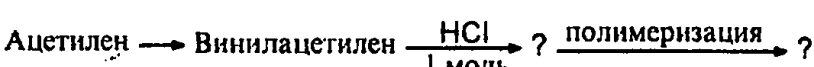
в) $Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Br \rightarrow C_4H_{10}$

г) Этилен → этанол → бутадиен-1,3 → цис-полибутадиен;

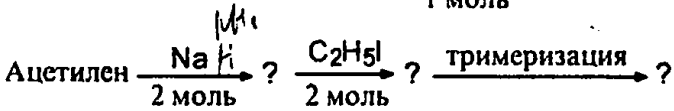
д)

$$\text{1-Бромбутан} \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} ? \xrightarrow{HBr} ? \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} ? \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} ?$$

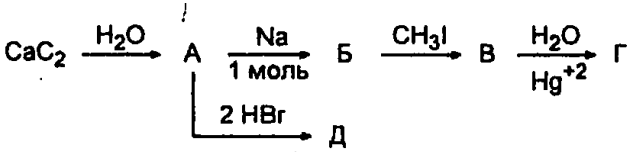
е)



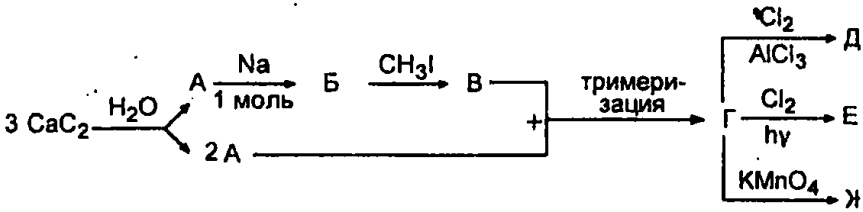
ж)



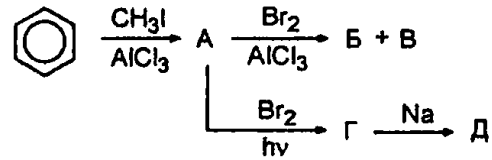
з)



и)



к)



2. Какими химическими реакциями можно различить в смеси: а) бутан, бутен-1, бутин-1, б) бензол и стирол (винилбензол)?

3. Определить молекулярную формулу алкана, на сгорание одного литра паров которого расходуется 8 л кислорода. Изобразите структурные формулы возможных изомеров и назовите их. Сколько различных монохлорпроизводных получится при хлорировании каждого изомера?

4. При сгорании 10 л смеси метана с пропаном получено 22 л углекислого газа. Каков объемный состав смеси и ее плотность по водороду.

5. Какой объем займут при нормальных условиях продукты реакции Вюрца, если с избытком металлического натрия взаимодействует смесь 31.2 г иодистого этила и 28.4 г иодистого метила?

6. Каково строение алкана C_8H_{18}, если он может быть получен по реакции Вюрца в качестве единственного продукта, а при хлорировании его на свету получается только одно монохлорпроизводное? Назвать углеводород.

7. При сплавлении 9.6 г натриевой соли пропановой кислоты (CH_3CH_2COONa) с избытком гидроксида натрия получен углеводород. Сколько литров кислорода потребуется на его сгорание?

8. Метан массой 32 г прохлорировали до хлороформа. Выделившийся газ ввели в реакцию с пропеном. Какая масса пропена вступит в реакцию? Назвать полученный продукт и ввести его в реакцию Вюрца.

9. Установить структуру двух изомеров C_3H_6, если один из них обесцвечивает бромную воду, а второй бромируется в более жестких условиях, давая 1,3-дибромпропан.

10. Смесь бутана и бутена-2 массой 5.28 г обесцветила 32 г раствора брома в CCl_4 (массовая доля брома 10 %). Найти массу бутана в смеси, изобразить структурные формулы геометрических изомеров бутена-2.

11. При сгорании 2.24 л газообразного углеводорода образуется 6.72 л углекислого газа и 5.4 г воды. Установить формулу углеводорода. Какие изомеры возможны? Какие продукты получатся при их гидробромировании?

12. Какую массу бромоводорода может присоединить пропен объемом 4.48 л? Какая соль получится при пропускании того же количества бромоводорода через 400 г раствора гидроксида кальция с массовой долей основания 3.7 %?

13. При гидрировании смеси этилена с пропеном массой 9.8 г получена смесь этана с пропаном массой 10.4 г. Определить объемный состав исходной смеси. Найти объем кислорода, необходимый для ее сгорания. Написать реакцию полимеризации для каждого алкена.

14. При дегидратации вторичного спирта получено 201.6 г алкена, а при действии на такое же количество спирта избытком металлического натрия - 67.2 л водорода. Каково строение исходного спирта, если дегидратация протекает с выходом 80 %, а взаимодействие с натрием - количественно? Как реагирует полученный алкен с бромоводородом?

15. При взаимодействии алкена с бромоводородом образовалось вещество А в количестве 12.3 г, которое реагирует с металлическим натрием, давая продукт Б, состоящий из углерода (83.72%) и водорода (16.28 %), и имеющее плотность по водороду 43. Определить строение веществ А, Б и исходного углеводорода. Какой объем алкена вступил в реакцию?

16. Сколько литров хлора потребуется для получения тетрахлорида из 21.6 г диена, если известно, что на образование дибромида из 16.2 г этого диена пошло 48 г брома? Какова формула диена?

17. Какие вещества и в каком количестве (по массе) образуются при взаимодействии 10.8 г бутадиена-1,3 с 48 г брома?

18. Циклобутан массой 5.6 г прореагировал с бромом, образовав продукт А. Вещество А обработали спиртовым раствором щелочи и получили вещество Б. К продукту Б прибавили бромную воду. Какая масса брома прореагирует с соединением Б?

19. Установить строение углеводорода C_9H_{12}, если его бромирование на свету и бромирование в присутствии $AlCl_3$ дают различные, но единственные монобромпроизводные.

20. Для исчерпывающего взаимодействия некоторого количества смеси этилена и бутина-2 с бромом израсходовано 96 г брома, а при полном сгорании такого же количества смеси углеводородов образовалось 18 г воды. Каков объемный состав смеси?

21. Изобразить изомеры ароматических углеводородов состава C_8H_{10}, назвать эти соединения. Сколько литров воздуха потребуется для сжигания 10.6 г любого изомера? Считать, что воздух содержит 21% кислорода.

22. Определить строение углеводорода C_8H_6, если он обесцвечивает бромную воду, дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует бензойную кислоту.

23. При полном сгорании 1.3 г вещества было получено 4.4 г углекислого газа и 0.9 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду 39. Установить молекулярную формулу вещества и написать три характерные для него реакции.

24. Газ, выделившийся при сгорании смеси бензола и циклогексена, пропустили через избыток известковой воды. При этом выпало 18 г осадка. Найти процентный состав исходной смеси (по массе), если такое же ее количество может обесцветить 50 г бромной воды с массовой долей брома 3.2%.

25. Сколько литров водорода выделится при каталитическом дегидрировании 24.5 г метилциклогексана в толуол, если реакция протекает с выходом 75 % от теоретического? Как будет протекать бромирование толуола на свету и в присутствии катализатора $AlCl_3$?

26. Рассчитать объем 0.5 М раствора гидроксида натрия, который потребуется для нейтрализации газа, выделившегося при получении бромбензола из 31.2 г бензола.

27. При получении ацетилена из трех литров метана образовалось 5 л газовой смеси. После нагревания ее над платиновым катализатором объем смеси сократился до 3 л. Определить объемный состав каждой газовой смеси и степень превращения метана.

28. При взаимодействии 27.2 г смеси карбидов кальция и алюминия с водой образуется 11.2 л (н.у.) смеси газов. Определить процентное содержание карбидов в исходной смеси.

29. К 1.12 л бесцветного газа, полученного из карбида кальция, присоединили хлороводород, образовавшийся при действии концентрированной серной кислоты на 2.925 г поваренной соли. Продукт присоединения хлороводорода полимеризовался с образованием 2.2 г полимера (какого?). Каков выход превращения мономера в полимер (в % от теоретического)?

30. Смесь бензола, циклогексена и циклогексана при обработке бромной водой присоединяет 16 г брома; при каталитическом дегидрировании исходной смеси образуется 39 г бензола и водород, объем которого в два раза меньше объема водорода, необходимого для полного гидрирования исходной смеси углеводородов. Определите молярный состав исходной смеси.

31. Напишите реакции полимеризации: а) пропена, б) 2,5-диметилгексадиена-2,4.

Ответы:

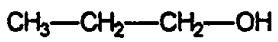
3. C_5H_{12}. **4.** 4 л метана и 6 л пропана; 16.4. **5.** Смесь этана, пропана и бутана, 4.48 л. **6.** 2,2,3,3-Тетраметил-бутан. **7.** 7.84 л. **8.** 252 г. **9.** Пропен, циклопропан. **10.** 4.16 г. **11.** C_3H_6 (пропен и циклопропан). **12.**16.2 г, Ca(OH)Br. **13.** 66.7% этилена, 33.3% пропена; 23.52 л O_2. **14.** Пропанол-2. **15.** 2.24 л пропена, А - 2-бромпропан, Б - 2,3-диметилбутан. **16.** Бутадиен-1,3; 17.92 л. **17.** 21.4 г 1,4-дибромбутена-2 и 37.4 г 1,2,3,4-тетрабромбутана. **18.** А - 1,4-дибромбутан, Б - бутадиен-1,3; 32 г. **19.** 1,3,5-триметилбензол. **20.** 4.48 л этена и 4.48 л бутина-2. **21.** 4 изомера, 112 л. **22.** Фенилацетилен. **23.** C_6H_6. **24.** 34.45 % циклогексена и 65.55 % бензола. **25.** 12.6 л. **26.** 0.8 л. **27.** Первая смесь: 1 л CH_4, 1 л C_2H_2, 3 л H_2; вторая смесь: 1 л CH_4, 1 л C_2H_6, 1 л H_2; степень превращения 66.7%. **28.** 47.1 % CaC_2 и 52.9 % Al_4C_3. **29.** Поливинилхлорид; 70.4 %. **30.** 0.3 моль C_6H_6, 0.1 моль C_6H_{10}, 0.1 моль C_6H_{12}.

ГЛАВА 25. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

25.1. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

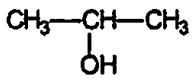
Спирты - органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп (-OH), соединенных с углеводородным радикалом. В номенклатуре IUPAC спиртам соответствует суффикс -ол. По месту гидроксильной группы в цепи спирты делятся на:

а) первичные



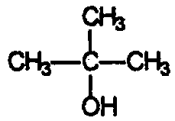
пропанол-1
или первичный
пропиловый спирт

б) вторичные



пропанол-2
или вторичный
пропиловый спирт

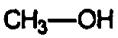
в) третичные



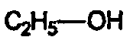
2-метилпропанол-2
или третичный
бутиловый спирт

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делятся на:

а) одноатомные:

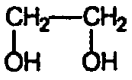


метанол

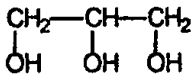


этанол

б) многоатомные:



этиленгликоль
этандиол-1,2



глицерин
пропантриол-1,2,3

Двухатомные спирты иначе называют *гликолями*.

В зависимости от характера углеводородного радикала, связанного с гидроксильной группой, спирты делятся на алифатические и ароматические. Соединения, у которых гидроксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом, называются *фенолами*.

Все одноатомные спирты бесцветны, легче воды. Спирты с числом атомов углерода меньше двенадцати - жидкости. Температуры их кипения аномально высоки благодаря межмолекулярным водородным связям. Метанол, этанол и пропанол неограниченно растворимы в воде. Все гликоли - вязкие жидкости. Большинство фенолов - кристаллические вещества с невысокой температурой плавления, малорастворимы в воде.

Медико-биологическое значение

Метанол - сильный яд. При приеме даже в малых дозах вызывает слепоту. *Этанол* применяется как антисептическое и раздражающее средство. Используется для изготовления экстрактов, настоек, дезинфекции, консервирования анатомических препаратов.

Фенол (карболовая кислота) обладает бактерицидным, раздражающим, прижигающим действием. Это – первый антисептик, примененный в хирургии. *Резорцин* (мета-дигидроксибензол) применяется при кожных заболеваниях. *Лизол* (смесь орто-, мета- и пара-метилфенолов) – для дезинфекции. *Глицерин* используют в мазях для смягчения кожи.

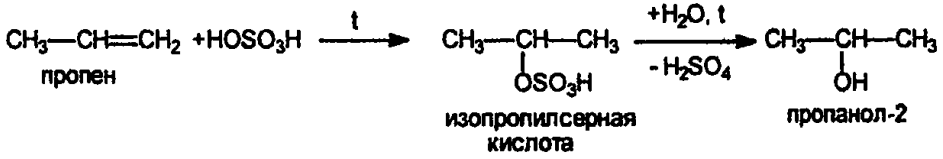
Получение одноатомных спиртов

1) Гидратация алкенов.

а) в присутствии фосфорной кислоты:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4,\,300^0C} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

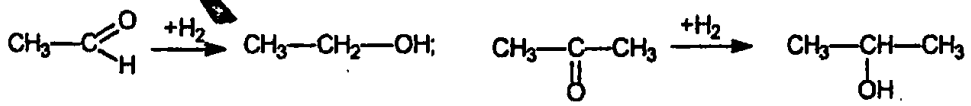
б) в присутствии концентрированной серной кислоты:



2) Гидролиз галогенпроизводных.

$$C_2H_5Cl + NaOH_{(водн.)} \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

3) Восстановление карбонильных соединений.



4) Каталитическое окисление алканов.

$$RH \xrightarrow[\text{кат.}]{[O]} ROH$$

Специфические способы получения метанола и этанола:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,\ p,\ \text{кат.}} CH_3OH$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферм.}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

Получение этиленгликоля

1) Окисление этилена водным раствором перманганата калия (*реакция Вагнера*).

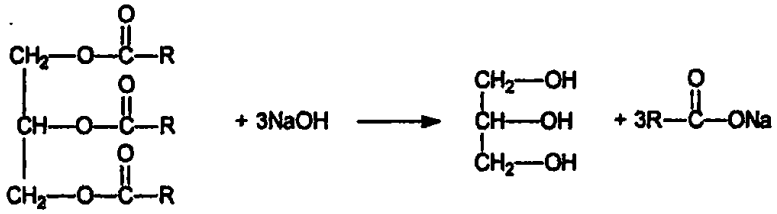
$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3CH_2(OH)-CH_2(OH) + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

2) Щелочной гидролиз дигалогенпроизводных.

$$CH_2(Cl)-CH_2(Cl) + 2NaOH(\text{водн.}) \longrightarrow CH_2(OH)-CH_2(OH) + 2NaCl$$

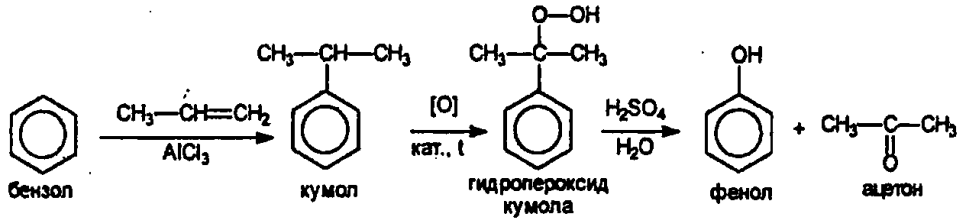
Получение глицерина

Щелочной гидролиз жиров:

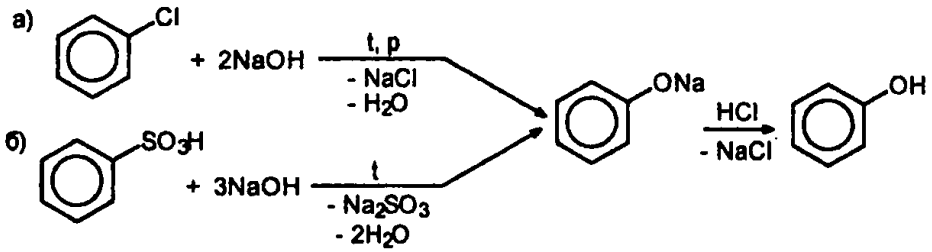


Получение фенолов

1) Кумольный метод (метод П.Г.Сергеева). В качестве исходного сырья используют бензол и пропен.



2) Щелочной гидролиз галогенпроизводных ароматических углеводородов (а) и сплавление ароматических сульфокислот со щелочами (б):



Химические свойства одноатомных спиртов

1) Проявляют слабые **кислотные свойства**, образуя алкоголяты:

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$$

Равновесие в реакции со щелочами почти нацело смещено влево (продукты выделяют лишь при удалении воды в ходе реакции):

$$ROH + NaOH \rightleftharpoons RONa + H_2O$$

2) **Замещение гидроксильной группы** под действием галогеноводородов может быть проведено при тех же условиях смещения равновесия:

$$ROH + HBr \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} RBr + H_2O$$

Галогенпроизводные получают действием специальных реагентов:

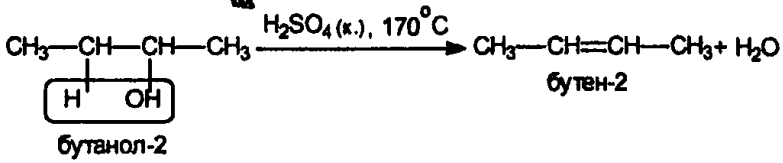
$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + POCl_3 + HCl; \qquad 3ROH + PBr_3 \rightarrow 3RBr + H_3PO_3$$
$$ROH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

3) Реакции дегидратации.

а) *межмолекулярная* дегидратация:

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_{4(к.)}, 140^\circ C} \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5{-}O{-}C_2H_5} + H_2O$$

б) *внутримолекулярная* дегидратация протекает в более жестких условиях; для вторичных и третичных спиртов - по правилу Зайцева:



4) Реакция этерификации.

$$(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH + HONO \xrightleftharpoons{H^+} (CH_3)_2CHCH_2CH_2{-}O{-}N{=}O + H_2O$$

изоамиловый спирт; азотистая кислота; изоамиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит)

Амилнитрит – сосудорасширяющее средство.

$$C_2H_5OH + HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightleftharpoons{H^+} CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

этанол; уксусная кислота; этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)

Особенностью реакции является выделение молекулы воды, которое происходит следующим образом: от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от молекулы кислоты – гидроксильная группа. Такой механизм взаимодействия может быть доказан способом "меченых атомов" – введением в реакцию спирта, содержащего изотоп кислорода ^{18}O.

5) Реакции окисления.

а) первичных спиртов:

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} R{-}CH{=}O + H_2O$$

б) вторичных спиртов:

$$R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}R^1 \xrightarrow{[O]} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R^1 + H_2O$$

В качестве окислителей применяют перманганат калия, бихромат калия, кислород воздуха в присутствии катализаторов (CuO).

Третичные спирты в обычных условиях не окисляются.

Химические свойства многоатомных спиртов

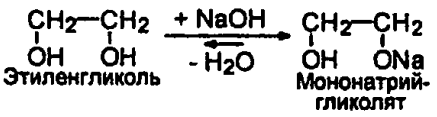
1) Кислотные свойства.

а) взаимодействие со щелочными металлами:

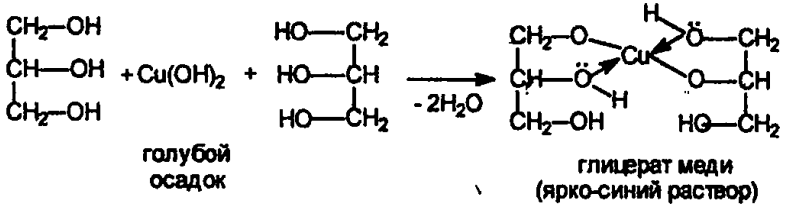
$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} \xrightarrow[-H_2]{+2Na} \underset{\underset{ONa}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{ONa}{|}}{CH_2}$$

Этиленгликоль; Динатрий-гликолят; (полный гликолят натрия)

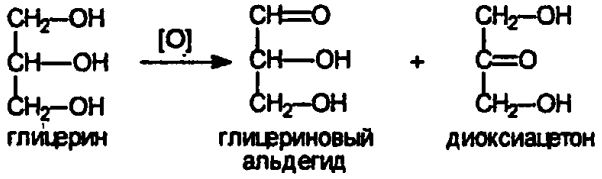
б) благодаря большей кислотности гликоли, в отличие от одноатомных спиртов, взаимодействуют со щелочами:



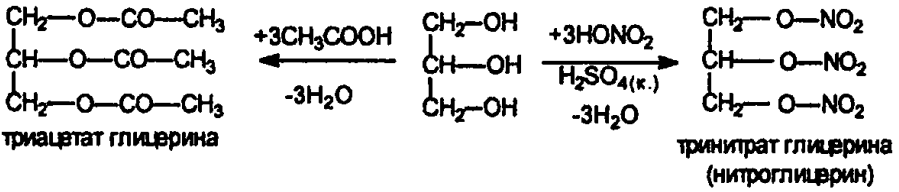
в) гликоли взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов, образуя комплексы – *качественная реакция* на многоатомные спирты:



2) **Окисление.**



3) **Этерификация.**



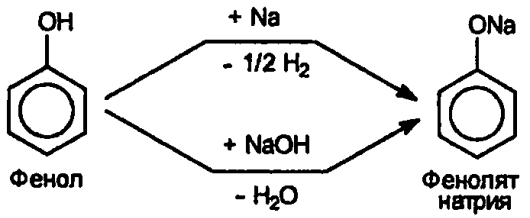
Тринитроглицерин – взрывчатое вещество, а также лекарственный препарат, применяется для лечения сердечно-сосудистых заболеваний.

Химические свойства фенолов

Определяются взаимным влиянием гидроксильной группы и бензольного кольца, в результате которого последнее получает избыточную электронную плотность, что облегчает электрофильное замещение по атомам водорода кольца и одновременно усиливает подвижность гидроксильного протона. Вследствие тех же причин *реакции замещения ОН-группы* для фенолов не характерны.

1) **Кислотные свойства.**

Выражены значительно ярче, чем у алифатических спиртов.

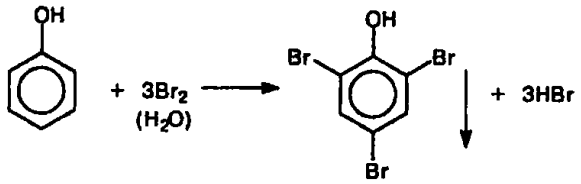


2) **Реакции электрофильного замещения в ароматическом цикле.**

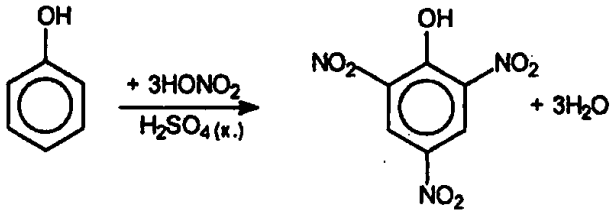
Благодаря донорному эффекту гидроксильной группы реакции электрофильного замещения у фенола проходят легче, чем у бензола, и в более мягких условиях.

Замещение происходит в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксильной группе.

а) Взаимодействие с бромной водой:



б) Нитрование, в результате которого образуется взрывчатое вещество – 2,4,6- тринитрофенол (пикриновая кислота):



3) **Реакция поликонденсации** (см. тему "Альдегиды").

4) **Качественная реакция** на фенолы - взаимодействие с хлоридом железа(III) с образованием ярко окрашенных комплексных соединений:

$$6C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow H_3[Fe(OC_6H_5)_6] + 3HCl$$

а также вышеупомянутая реакция с бромной водой (выпадение белого осадка 2,4,6-трибромфенола).

ОБУЧАЮЩАЯ ЗАДАЧА

При дегидратации предельного одноатомного спирта образуется этиленовый углеводород массой 33.6 г. При обработке такой же массы спирта натрием выделяется 8.96 л (н.у.) газа. Установите молекулярную формулу спирта, если при окислении этого спирта образуется кетон.

Решение. Запишем уравнения соответствующих реакций:

$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4(к)} C_nH_{2n} + H_2O \qquad (1)$$

$$2C_nH_{2n+1}OH + 2Na \longrightarrow H_2\uparrow + 2C_nH_{2n+1}ONa \qquad (2)$$

Найдем количество молей водорода:

$$\nu(H_2) = V(H_2) / V_м = 8.96 : 22.4 = 0.4 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (2) находим, что количество молей спирта в два раза больше, чем количество молей водорода, т.е. равно $0.4 \cdot 2 = 0.8$ молей. Из уравнения (1) видно, что количество молей алкена равно количеству молей спирта – 0.8 моль.

Вычислим молярную массу алкена:

$$M(C_nH_{2n}) = m(C_nH_{2n}) / \nu(C_nH_{2n}) = 33.6 : 0.8 = 42 \text{ г/моль}$$

Определим формулу алкена. Решим уравнение:

$$12n + 2n = 42$$

Отсюда: $n = 42 : 14 = 3$, т. е. формула алкена – C_3H_6.

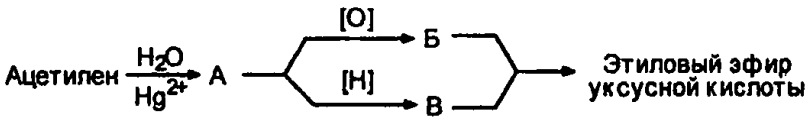
Формула соответствующего спирта – C_3H_7OH. Этой формуле отвечают две изомерные структуры: пропанол-1 и пропанол-2.

Однако, по условию задачи при окислении спирта образуется кетон, т.е. исходный спирт – пропанол-2.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В трех колбах без надписи находятся следующие вещества: этанол, раствор фенола в бензоле, глицерин. С помощью каких химических реакций их можно различить? Напишите уравнения реакций.

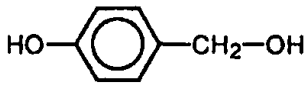
2. Определите неизвестные вещества и напишите уравнения реакций:



3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) этан → А → Б → этанол; б) пропанол-1 → А → пропанол-2

4. Как взаимодействует с металлическим натрием и с водным раствором щелочи следующее вещество:



5. Осуществить следующие превращения:

а) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow$ этилформиат

б) $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH$

в) Бензоат натрия → бензол → бензолсульфокислота → натриевая соль бензолсульфокислоты → фенол → 2.4.6-трибромфенол

6. Напишите структурные формулы всех изомерных одноатомных спиртов состава $C_5H_{11}OH$, изомерных двухатомных спиртов состава $C_4H_8(OH)_2$, многоатомных фенолов $C_6H_3(OH)_3$, изомерных дибромфенолов. Назовите их по систематической номенклатуре.

7. Какой одноатомный спирт был взят для реакции, если при взаимодействии 38.4 г этого спирта с металлическим натрием выделился водород в количестве достаточном для полного гидрирования 6.72 л (н.у.) ацетилена?

8. При пропускании паров метилового спирта над нагретым оксидом меди(II) получили газ, который при растворении в воде образовал 260 г 23.1 % раствора. Сколько граммов метанола было израсходовано?

✔ 9. Какой объем раствора перманганата калия (ρ=1.08 г/мл) с массовой долей 40 % потребуется для получения из 8.96 л (н.у.) этилена соответствующего гликоля? Реакция протекает в щёлочной среде.

10. К 200 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 3 % добавили мета-метилфенол, вещества прореагировали полностью. Вычислите массовую долю образовавшегося вещества в растворе.

11. Рассчитайте массу пикриновой кислоты, которую можно получить при нитровании 190 кг фенола, массовая доля примесей в котором 5 %.

12. При пропускании углекислого газа через 200 г раствора фенолята натрия с массовой долей 25 % образуется соединение, которое при действии избытка бромной воды образует белый осадок. Напишите уравнения реакций и вычислите массу осадка.

13. При окислении этилена по реакции Вагнера получили соединение, при взаимодействии которого с избытком металлического натрия выделился водород в количестве, необходимом для восстановления 14.4 г оксида меди(I). Определите массу и формулу неизвестного соединения.

14. Какой объем 9.4 % раствора фенола в бензоле (ρ=0.9 г/мл) должен прореагировать с натрием, чтобы выделившегося водорода хватило на полное каталитическое гидрирование 1.12 л ацетилена (н.у.)?

15. При обработке некоторого количества одноатомного спирта неизвестного состава натрием выделилось 2.24 л газа (н.у.), а при взаимо-

действии образовавшегося органического вещества с избытком бромистого *н*-алкила было получено 20.4 г симметричного кислородсодержащего соединения. Какая масса спирта была взята в реакцию и каково строение спирта?

16. На нейтрализацию смеси фенола с метанолом затратили 60 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 % (ρ=1.2 г/мл). При взаимодействии такой же массы смеси с металлическим натрием выделилось 6.72 л (н.у.) газа. Определите массовые доли фенола и метанола в смеси.

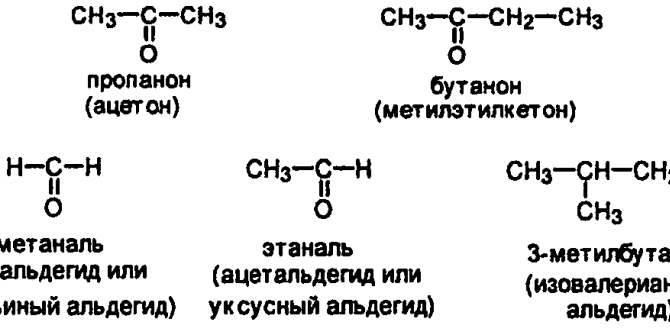
Ответы:

7. Метанол. **8.** 64 г. **9.** 292.6 мл. **10.** 9%. **11.** 439.73 кг. **12.** 142.33 г. **13.** 6.2 г $HO–CH_2–CH_2–OH$. **14.** 222.2 мл. **15.** 12 г пропанола-1. **16.** 18.5 % метанола, 81.5 % фенола.

25.2. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения, оксосоединения) - производные углеводородов, содержащие карбонильную группу >C=O.

По международной номенклатуре альдегидам соответствует суффикс -**аль**, кетонам – -**он**. Для простейших альдегидов и кетонов часто используют тривиальные (муравьиный, уксусный альдегид, ацетон) или рациональные (метилэтилкетон) названия.

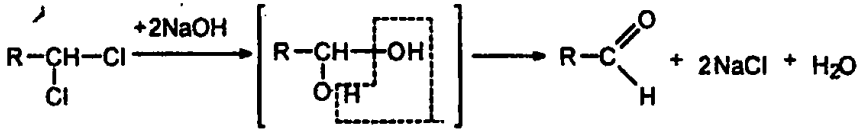


По физическим свойствам формальдегид – газ; альдегиды, содержащие от двух до одиннадцати атомов углерода – жидкости; далее – твердые вещества.

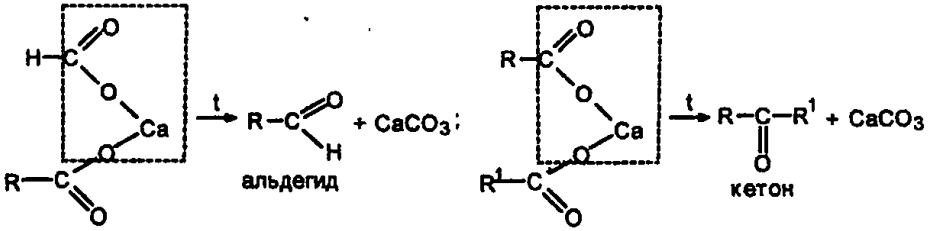
Формалин (40 % водный раствор формальдегида) применяется для дезинфекции, а также консервирования анатомических препаратов.

Получение альдегидов и кетонов

1) Реакция Кучерова (см. тему "Алкины").
2) Окисление спиртов (см. тему "Спирты").
3) Щелочной гидролиз дигалогенпроизводных углеводородов:



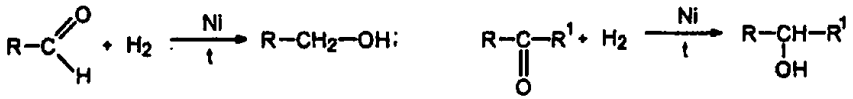
4) Пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот:



Общие химические свойства альдегидов и кетонов

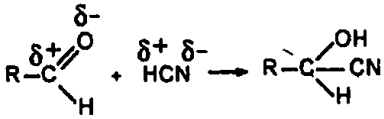
I. Реакции присоединения.

1) Восстановление с образованием спиртов.

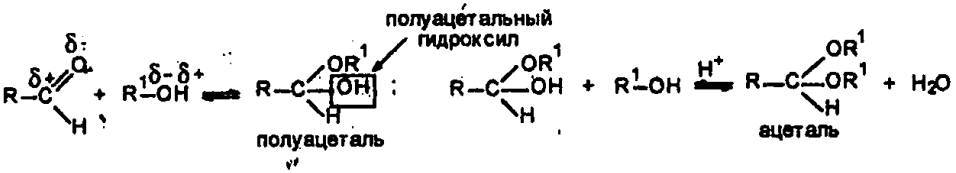


2) Присоединение дипольных реагентов.

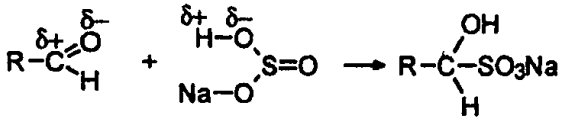
а) образование оксинитрилов:



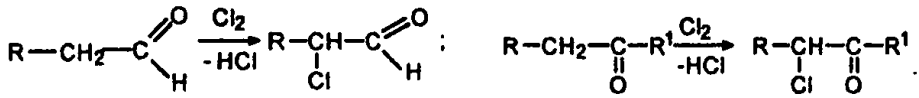
б) образование полуацеталей и ацеталей:



в) взаимодействие с гидросульфитом натрия:



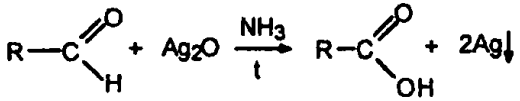
II. Реакция замещения (замещение водорода у α-углеродного атома на атом галогена).



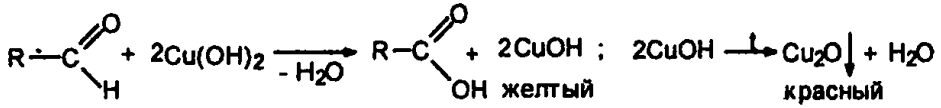
Специфические реакции альдегидов

I. Реакции окисления (качественные реакции на альдегидную группу).

1) Реакция "серебряного зеркала":

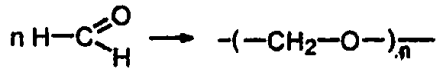


2) Окисление гидроксидом меди(II) при нагревании:

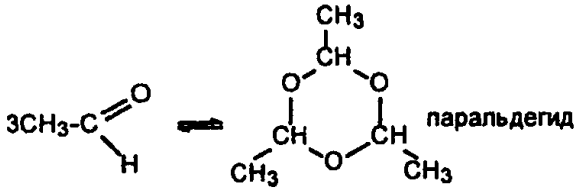


II. Реакции полимеризации.

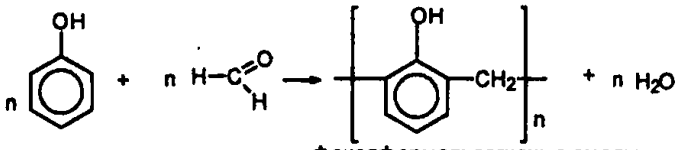
1) Полимеризация формальдегида :



2) Тримеризация уксусного альдегида:



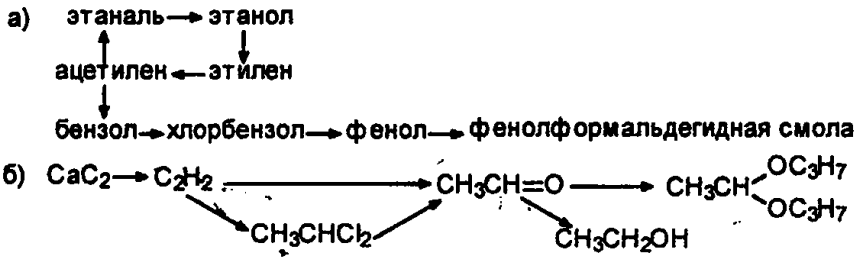
III. Реакция поликонденсации.



фенолформальдегидные смолы

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



2. Сколько граммов ацетальдегида образовалось при окислении этилового спирта (окисление протекает с 75 % выходом от теоретического), если известно, что при взаимодействии такого же количества спирта с металлическим натрием выделилось 5.6 л водорода (н.у.)?

3. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в альдегиде составляют соответственно 62.1, 10.3 и 27.6 %. Какой объем (н.у.) водорода потребуется для гидрирования 14.5 г этого альдегида до спирта?

4. Определите массу раствора этаналя с массовой долей 30 %, полученного по реакции Кучерова из 5.6 л ацетилена (н.у.), если выход реакции составляет 80 %.

5. К 1.6 г смеси уксусного и пропионового альдегидов добавили избыток аммиачного раствора оксида серебра. В результате проведенной реакции образовался осадок массой 6.48 г. Определите массу пропаналя в смеси.

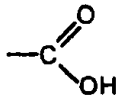
6. Эквимолярная смесь ацетилена и формальдегида полностью реагирует с 69.6 г оксида серебра, растворенного в водном растворе аммиака. Какова массовая доля (в %) формальдегида в исходной смеси?

Ответы:

2. 16.5 г. **3.** 5.6 л. **4.** 29.3 г. **5.** 1.16 г. **6.** 53.6 %.

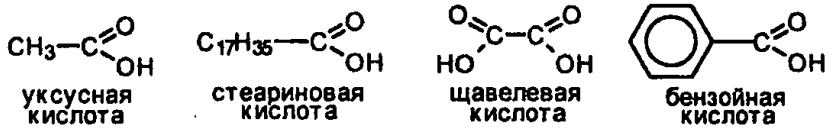
25.3. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называют органические соединения, содержащие в своем составе карбоксильную группу.



По международной заместительной номенклатуре карбоновым кислотам соответствует окончание **-овая кислота** в названии.

Для простейших представителей класса, а также высших жирных кислот (см. тему "Жиры"), приняты тривиальные названия (уксусная, стеариновая).



По числу карбоксильных групп делятся на монокарбоновые (одноосновные) и дикарбоновые (двухосновные), в зависимости от строения углеводородного скелета - на алифатические (уксусная, щавелевая) и ароматические (бензойная).

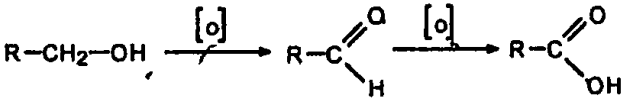
Предельные одноосновные карбоновые кислоты, содержащие от одного до одиннадцати атомов углерода - жидкости, хорошо смешивающиеся с водой. В твердом и жидком состояниях, а также в водных растворах молекулы кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей.

Медико-биологическое значение

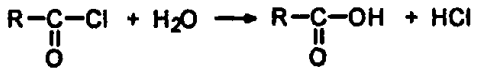
Муравьиная кислота - обладает раздражающим действием на кожу, может вызвать ожоги. *Ацетату калия* (соль уксусной кислоты) присуще диуретическое действие. *Изовалериановая кислота* $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ оказывает успокаивающее действие, входит в состав валидола, настойки валерианы. *Бензойная кислота* применяется в качестве противомикробного средства. Ее соль – *бензоат натрия* – отхаркивающее средство. *Салициловая (орто-гидроксибензойная) кислота* применяется как антисептическое, раздражающее средство. *Салицилат натрия* - анальгезирующее, жаропонижающее, противовоспалительное средство. Исходный продукт для получения аспирина.

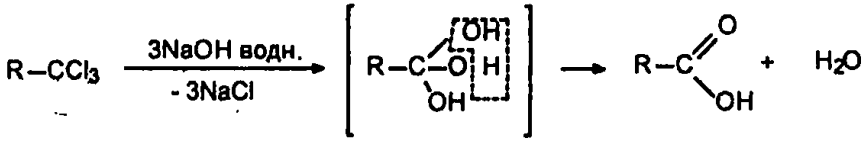
Общие способы получения

1) Окисление первичных спиртов и альдегидов $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$:

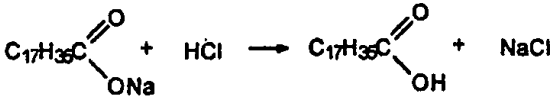


2) Гидролиз галогенпроизводных:

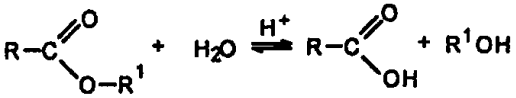




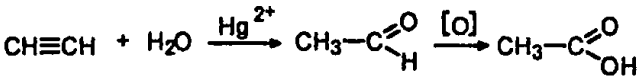
3) Из солей карбоновых кислот:

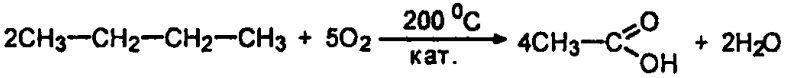


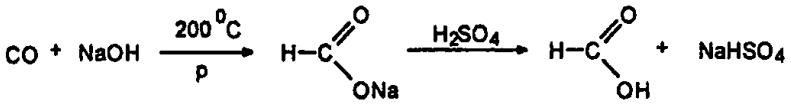
4) Гидролиз сложных эфиров:

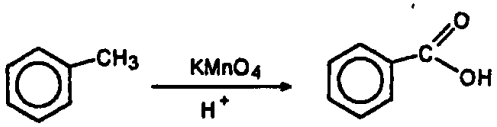


Получение уксусной, муравьиной и бензойной кислот









Химические свойства

I. Кислотные свойства.

Обусловлены подвижностью атома водорода карбоксильной группы. Слабые кислоты, с увеличением углеводородного радикала степень диссоциации уменьшается.

Предельные монокарбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот:

а) $2RCOOH + Mg \rightarrow (RCOO)_2Mg + H_2\uparrow$; б) $2RCOOH + CaO \rightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O$

в) $RCOOH + KOH \rightarrow RCOOK + H_2O$; г) $2RCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$

II. Реакции с разрывом связи С–О (замещение ОН-группы).

1) Взаимодействие со спиртами (реакция этерификации, см. тему "Спирты").

2) Взаимодействие с аммиаком с образованием амидов:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + NH_3 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONH_4 \xrightarrow{t} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O$$

3) Образование галогенангидридов:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + PCl_5 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + POCl_3 + HCl$$

4) Образование ангидридов (действием водоотнимающих средств):

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{P_2O_5,\ t} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + H_2O$$

III. Реакции с разрывом С–Н связи у α-углеродного атома.

Связаны со смещением электронной плотности от α-углеродного атома в сторону карбоксильной группы.

$$R-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH + Br_2 \longrightarrow R-\overset{\alpha}{C}H(Br)-COOH + HBr$$

Особенности муравьиной кислоты

1) Реакция "серебряного зеркала" (по альдегидной группе):

$$HCOOH + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} CO_2\uparrow + H_2O + 2Ag\downarrow$$

2) Разложение под действием водоотнимающих средств:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4(к)} CO + H_2O$$

ОБУЧАЮЩАЯ ЗАДАЧА

Определить строение одноосновной предельной органической кислоты, если для нейтрализации 7.4 г ее израсходовано 40 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 %.

Решение:

Запишем уравнение реакции нейтрализации:

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$

Найдем массу вещества гидроксида натрия в растворе:

$$m(NaOH) = m(\text{раствора } NaOH) \cdot \omega(NaOH) = 40 \cdot 0.1 = 4 \text{ г}$$

Вычислим количество вещества NaOH:

$$\nu(NaOH) = m(NaOH) / M(MaOH) = 4 : 40 = 0.1 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции видно, что $\nu(RCOOH) = \nu(NaOH) = 0.1$ моль. Зная массу кислоты, найдем ее молярную массу:

$$M(RCOOH) = m(RCOOH) / \nu(RCOOH) = 7.4 : 0.1 = 74 \text{ г/моль}$$

Так как формулу предельной карбоновой кислоты можно записать как $C_nH_{2n+1}COOH$, составим математическое уравнение с одним неизвестным:

$$12n + 2n + 1 + 12 + 16 \cdot 2 + 1 = 74$$

Отсюда: n=2, т.е. формула исходной кислоты – C_2H_5COOH (пропионовая кислота).

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите уравнения реакций с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

Этанол → этилацетат → ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота.

2. При обработке 60 г раствора одноосновной предельной карбоновой кислоты с массовой долей 30 % избытком гидрокарбоната натрия образовался газ объемом 6.72 л (н.у.). Определить формулу кислоты и написать реакцию ее взаимодействия с хлором.

3. Какой объем раствора гидроксида калия с массовой долей 10 % (ρ=1.1 г/ мл) потребуется для нейтрализации уксусной кислоты, полученной из 5.6 л (н.у.) этилена?

4. При окислении 69 г раствора муравьиной кислоты с массовой долей 5 % аммиачным раствором оксида серебра выделился газ. Какая масса осадка образуется при пропускании этого газа через раствор, содержащий 7.4 г гашеной извести.

5. На 184 г раствора муравьиной кислоты с массовой долей 15 % подействовали избытком концентрированной серной кислоты, реакционную смесь нагрели. Какой газ и в каком объеме (н.у.) выделится при этом? Сколько граммов никеля можно получить при восстановлении этим газом 45 г оксида никеля(II)?

6. При окислении некоего альдегида аммиачным раствором оксида серебра получили предельную карбоновую кислоту массой 144.3 г. Для нейтрализации этой кислоты израсходовали 200 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 30 % (ρ=1.3 г/мл). Определите формулу исходного альдегида.

7. К 200 г водного раствора стеарата калия с массовой долей 50 % прибавили 200 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 1.5 моль/л. Найдите массу образовавшегося нерастворимого в воде вещества.

8. При взаимодействии 17.44 г смеси одноосновных карбоновых кислот с магнием выделилось 3.36 л (н.у.) газа. Если к такому же количеству смеси прибавить аммиачный раствор оксида серебра, выпадает 8.64 г осадка. Определите, какие кислоты находятся в смеси и каковы их массовые доли?

9. Вычислите массу полученного ацетата натрия, если смесь, состоящую из 3 г уксусной кислоты и 4.4 г этилацетата, обработали 300 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 5 % (ρ=1.05 г/мл).

10. На нейтрализацию 75.6 г смеси одноосновной органической кислоты и этилового спирта затратили 200 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л. При взаимодействии такой же массы смеси с металлическим натрием выделился водород в количестве, достаточном для восстановления 44.8 г меди из оксида меди(II). Определите формулу кислоты и массовые доли кислоты и спирта в смеси.

11. Дана двухосновная предельная карбоновая кислота, массовая доля кислорода в молекуле которой равна 54.2 %. Найдите объем раствора гидроксида натрия с массовой долей 15 % (ρ=1.16 г/мл), который потребуется для нейтрализации 5 г этой кислоты, если учесть, что реакция идет с образованием кислой соли.

12. При сплавлении натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11.2 л (н.у.) газообразного органического соединения, 1 л которого при н.у. имеет массу 1.965 г. Определите, сколько граммов соли вступило в реакцию и какой газ при этом выделился.

13. При окислении 37 г первичного спирта получено 44 г одноосновной карбоновой кислоты алифатического ряда с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и у исходного спирта. Какова возможная формула продукта реакции?

Ответы:

2. Уксусная кислота. **3.** 127.3 мл. **4.** 7.5 г. **5.** 13.44 л CO, 35.4 г Ni. **6.** Пропаналь. **7.** 85.2 г. **8.** 10.6 % муравьиной кислоты, 89.4 % уксусной кислоты. **9.** 8.2 г. **10.** 39 % пропановой кислоты, 61 % спирта. **11.** 9.7 мл. **12.** 55 г; пропан. **13.** $C_4H_8O_2$ (бутановая и метилпропановая кислоты).

25.4. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

Сложные эфиры - производные органических или кислородсодержащих неорганических кислот, у которых атом водорода замещен на углеводородный радикал.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R^1$$

Названия образуются из названий кислот (кислотных остатков) и названий алкильных радикалов, входящих в состав спиртов:

$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OCH_2CH_2CH_3$	$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3$	$CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3$
пропиловый эфир муравьиной кислоты (пропилформиат)	этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	метиловый эфир пропановой кислоты (метилпропионат)

Простейшие по составу сложные эфиры – бесцветные легкокипящие жидкости с фруктовым запахом; высшие сложные эфиры – воскообразные вещества. Все сложные эфиры в воде растворяются плохо.

Медико-биологическое значение

Метилсалицилат (метиловый эфир *орто*-гидроксибензойной кислоты) применяется в качестве обезболивающего и противовоспалительного средства, *фенилсалицилат* – при заболеваниях кишечника. *Этиловые эфиры ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой)* входят в состав препаратов, применяющихся для профилактики и лечения атеросклероза, при ожогах и лучевых поражениях кожи.

Получение

1) Реакция этерификации (см. тему "Спирты").

2) Взаимодействие хлорангидридов кислот и алкоголятов щелочных металлов:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl + Na-OR^1 \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR^1 + NaCl$$

3) Взаимодействие солей карбоновых кислот и галогензамещенных углеводородов:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + Cl-R^1 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1 + NaCl$$

4) Реакция ангидридов карбоновых кислот со спиртами:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + R^1-O-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1 + RCOOH$$

Химические свойства

1) **Гидролиз** (омыление):

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R^1-OH$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1 + NaOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + R^1-OH$$

2) Реакция переэтерификации:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1 + R^2-OH \overset{H^+,\,t}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^2 + R^1-OH$$

3) Образование амидов кислот под действием аммиака:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R^1 + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{амид кислоты}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2} + R^1-OH$$

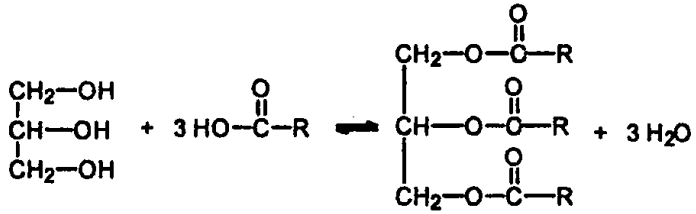
Жиры (триглицериды) - сложные эфиры глицерина и высших карбоновых (жирных) кислот. Наиболее часто в состав жиров входят предельные (пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$) и непредельные кислоты (олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$). Природные жиры представляют собой смесь различных триглицеридов.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^1 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^2 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^3 \end{array}$$

Жиры - вязкие жидкости или твердые вещества, легче воды, в воде не растворяются, но растворяются в органических растворителях.

Жиры, образованные предельными кислотами - твердые вещества, а непредельными - жидкие (они называются маслами). Чем больше в жирах содержание непредельных кислот, тем ниже их температура плавления.

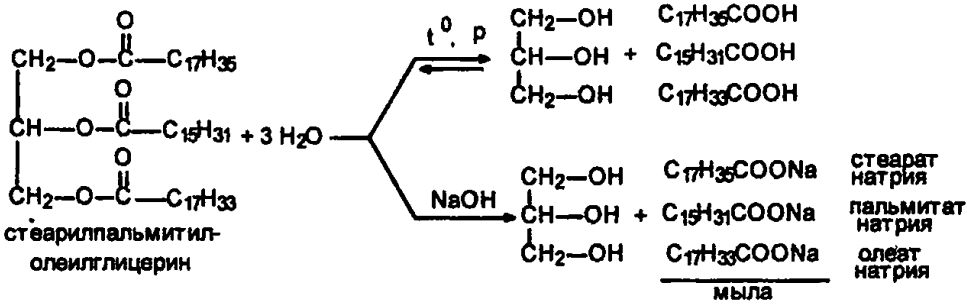
Получение



Химические свойства

1) **Гидролиз** (омыление).

В зависимости от условий гидролиз бывает: водный (без катализатора, при высоких температуре и давлении), кислотный (в присутствии кислоты в качестве катализатора), щелочной (под действием щелочей) и ферментативный (в живых организмах).

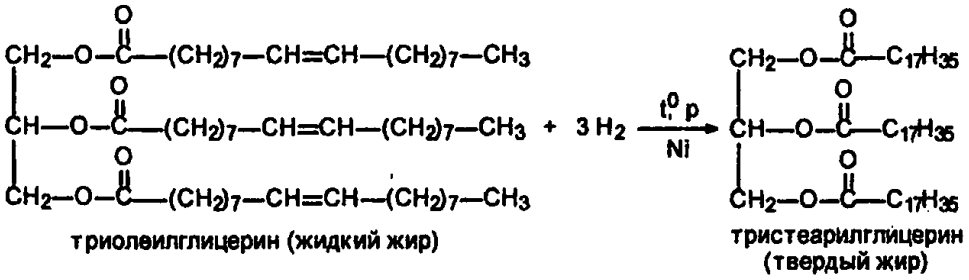


Мылами называют соли высших жирных кислот.

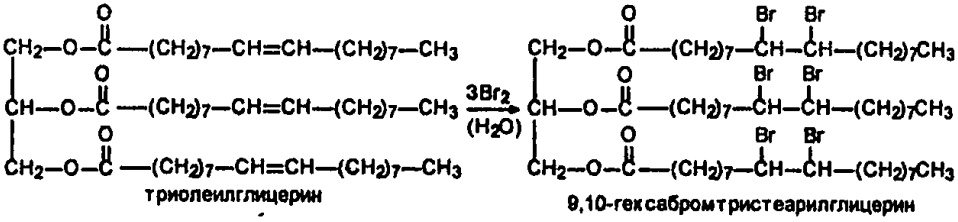
Натриевые соли образуют твердые мыла, калиевые - жидкие.

2) **Реакции присоединения.** Характерны для жидких жиров.

а) Гидрирование или гидрогенизация - получение твердых жиров из жидких:



б) Присоединение галогенов.



ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Составьте уравнения реакций: карбид кальция → ацетилен → ацетальдегид → уксусная кислота → этилацетат.

2. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 30. Какой объем раствора гидроксида калия с концентрацией 0.05 моль/л потребуется для полного гидролиза 6 г эфира?

3. Установите формулу сложного эфира этиленгликоля, если при гидролизе 52 г этого эфира получено 30 г предельной одноосновной кислоты, на нейтрализацию которой пошло 200 г 10 % раствора NaOH.

4. К спирту массой 9.2 г прибавили 18 г кислоты, реакционную смесь нагрели в присутствии концентрированной серной кислоты. Какую массу этилацетата можно получить в результате этого взаимодействия, если массовая доля выхода эфира составляет 85 %?

5. Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей 30 % (ρ = 1.28 г/мл) потребуется для полного щелочного гидролиза 20 г смеси эфиров, состоящей из 40.8 % этилпропионата и 59.2 % метилацетата?

6. Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 % (ρ = 1.21 г/мл) потребуется для проведения гидролиза 14.8 г смеси эфиров, состоящей из метилацетата и этилформиата?

7. При гидролизе твердого жира массой 137 г получили 15.64 г глицерина и одноосновную карбоновую кислоту. Определите формулу жира.

8. На гидролиз 35 г триглицерида затрачено 66.2 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 6.1 моль/л. Определить строение триглицерида.

9. При получении мыла из жира (массовая доля выхода 85 %) получено 7898.2 кг глицерина. Какое количество жира было использовано, если одна из спиртовых групп глицерина была этерифицирована пальмитиновой кислотой, а остальные – бутановой?

10. Для полного гидролиза 1.76 г сложного эфира одноосновной карбоновой кислоты и одноатомного спирта потребовалось 0.02 моль NaOH. Определить молекулярную массу эфира и его формулу.

11. Какая масса жира, представляющего собой триолеат глицерина была гидролизована, если на гидрирование полученной кислоты был за-

трачен водород, выделившийся при действии цинка на 9 л раствора соляной кислоты с концентрацией 2 моль/л?

12. На взаимодействие со смесью массой 54.9 г, состоящей из этилового эфира одноосновной кислоты и фенола, затратили 200 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 % (ρ=1.1 г/мл). При взаимодействии такой же массы смеси с избытком бромной воды выпало 49.65 г осадка. Определите структурную формулу сложного эфира.

Ответы:

2. 2 л. **3.** $HOCH_2CH_2OCOCH_3$. **4.** 14.96 г. **5.** 25 мл. **6.** 33 мл. **7.** Триглицерид пальмитиновой кислоты. **8.** Триглицерид пропановой кислоты. **9.** 47470 кг. **10.** 88; $C_4H_8O_2$. **11.** 2652 г. **12.** Этилпропионат $C_2H_5COOC_2H_5$.

ГЛАВА 26. ХИМИЯ УГЛЕВОДОВ

Углеводы – органические соединения, состоящие из углерода, водорода и кислорода, причем в большинстве случаев водород и кислород содержатся в углеводах в таком же соотношении, как и в воде.

Общая формула углеводов – $C_n(H_2O)_m$.

Углеводы делятся на моносахариды (по числу атомов углерода: триозы, тетрозы, пентозы, гексозы) и полисахариды. В свою очередь моносахариды делятся на альдозы (альдегидоспирты) и кетозы (кетоспирты), а полисахариды - на сахароподобные (мальтоза, сахароза) и несахароподобные (крахмал, целлюлоза).

26.1. МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды – многоатомные спирты, содержащие карбонильную группу (альдегидную или кетонную).

Глюкоза

Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимо в воде. Применяется в медицине для приготовления лечебных препаратов, консервирования крови, внутривенного вливания.

Получение

I. В природе (ферментативная реакция фотосинтеза):

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

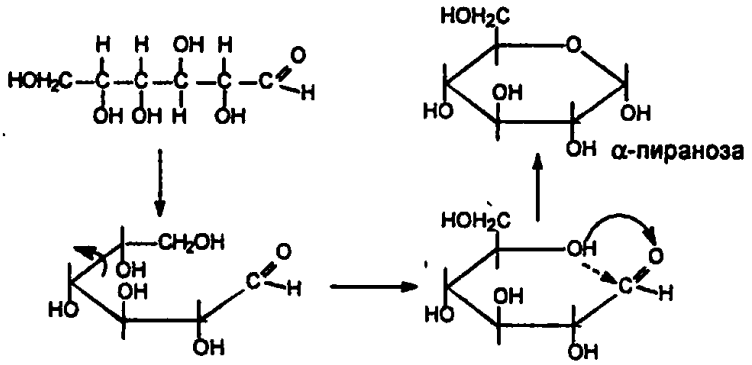
II. В промышленности (гидролиз крахмала или целлюлозы):

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

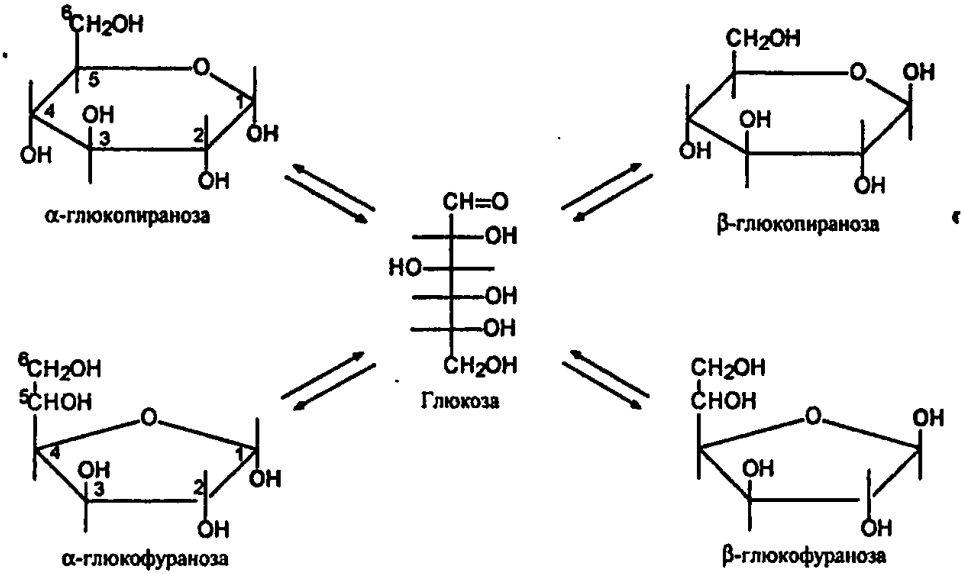
Образование циклических форм (мутаротация)

В водном растворе существует динамическое равновесие пяти различных форм глюкозы – одной линейной и четырех циклических.

Образование циклической формы возможно за счет внутримолекулярного взаимодействия альдегидной группы с гидроксогруппой при 4-м или 5-м атомах углерода:



Так как карбонильная группа имеет плоскостное строение, возможно два направления атаки, в результате чего вновь образованная гидроксогруппа может быть направлена вверх (β-форма), либо вниз (α-форма) относительно плоскости цикла.



В наименовании соответствующих циклических форм указывается положение вновь образованной (полуацетальной) гидроксильной группы (α-

или β-) и тип цикла (фуран – пятичленный цикл с одним атомом кислорода – или пиран – аналогичный шестичленный цикл).

Функциональным определителем класса углеводов по международной номенклатуре является окончание -оза.

Химические свойства глюкозы

1) Восстановление.

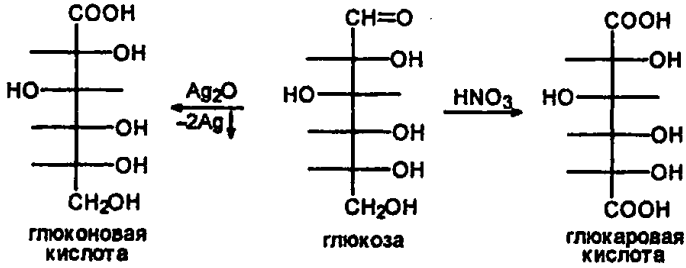
$$CH_2OH—(CHOH)_4—C\begin{matrix}=O\\H\end{matrix} \xrightarrow{/H/} CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$$

сорбит

2) Окисление.

При действии слабых окислителей (Ag_2O) альдегидная группа окисляется до карбоксильной – образуется *глюконовая* кислота (реакция "серебряного зеркала").

Сильные окислители (HNO_3) помимо альдегидной группы окисляют также и первичную гидроксогруппу – образуется *глюкаровая* кислота:



Реакция биологического окисления:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

3) Брожение.

а) спиртовое: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$

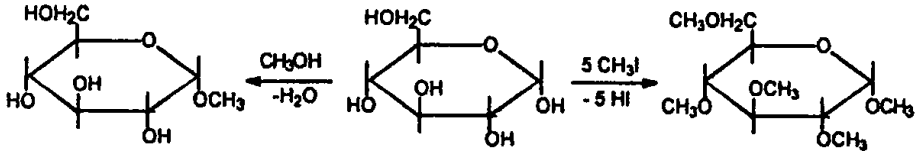
б) молочнокислое: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\,CH_3—\underset{OH}{CH}—COOH$ молочная кислота

в) маслянокислое: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{фермент}} C_3H_7COOH + 2CO_2 + 2H_2$ масляная кислота

4) Образование эфиров.

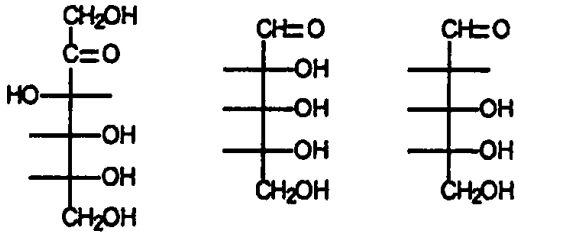
Мягкие реагенты (CH_3OH, CH_3COOH) дают эфиры только по полуацетальной гидроксогруппе (поскольку она наиболее реакционно-

способна); жесткие реагенты, такие как CH_3I, $(CH_3CO)_2O$ – по всем гидроксогруппам:



Другие моносахариды

Фруктоза – кетоспирт, изомер глюкозы. Аналогично ей может существовать в линейной и циклических формах. Фруктоза не дает реакцию "серебряного зеркала", так как не имеет альдегидной группы, в остальном ее химические свойства аналогичны свойствам глюкозы. *Рибоза и 2-дезоксирибоза* (приставка *дезокси-* указывает на отсутствие атома кислорода при соответствующем атоме углерода) являются альдегидоспиртами (альдопентозами). В циклической β-фуранозной форме они входят в состав нуклеиновых кислот.

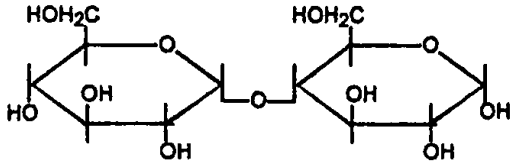


фруктоза рибоза 2-дезоксирибоза

26.2. ДИСАХАРИДЫ

Мальтоза

Мальтоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) - сахароподобный дисахарид, построенный из двух молекул глюкозы, находящихся в α-пиранозной форме. Одна молекула глюкозы объединяется с другой при помощи полуацетальной гидроксильной группы, вторая реагирует спиртовой гидроксильной группой при четвертом атоме углерода. Являясь димером глюкозы, мальтоза, в то же время, является мономером крахмала.



мальтоза

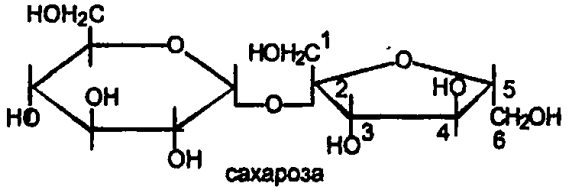
Химические свойства мальтозы

В молекуле мальтозы сохраняется полуацетальный гидроксил, поэтому в растворе она частично превращается в открытую альдегидную форму и вступает в реакции, характерные для альдегидов, в частности, в реакцию "серебряного зеркала". Благодаря этому мальтозу относят к классу *восстанавливающих* дисахаридов (восстанавливает Ag_2O). Дает качественную реакцию на многоатомные спирты – синее окрашивание с раствором $Cu(OH)_2$. При гидролизе мальтозы образуется глюкоза.

Сахароза

Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (свекловичный или тростниковый сахар) – белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза.

Состоит из молекул α-глюкопиранозы и фруктозы в β-фуранозной форме, соединенных посредством полуацетальных гидроксогрупп.



Химические свойства

Сахароза не вступает в реакцию "серебряного зеркала", так как не содержит альдегидных групп, поэтому сахароза относится к *невосстанавливающим* дисахаридам (не восстанавливает Ag_2O). Качественно обнаруживается по синему окрашиванию при взаимодействии с раствором $Cu(OH)_2$ – реакция образования сахаратов. Подвергается гидролизу (в кислой среде):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

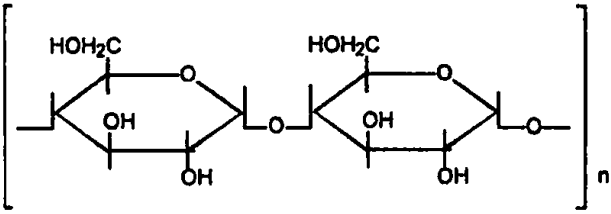
26.3. ПОЛИСАХАРИДЫ

Крахмал

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ – белый порошок без вкуса, нерастворим в холодной воде. Представляет собой высокомолекулярное соединение. Является основным углеводом пищи. В медицине на основе крахмала готовят мази и присыпки.

Крахмал – несахароподобный полисахарид, образованный остатками α-глюкопираноз, соединенных в положении 1→ 4 (линейная форма) или 1→ 6 (разветвленная форма).

Структурную формулу крахмала изображают следующим образом:



Получение

I. В природе (реакция фотосинтеза):

$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2$$

II. В промышленности (из картофеля или кукурузы).

Химические свойства

Важнейшим химическим свойством крахмала является его гидролиз в кислой среде с образованием глюкозы:

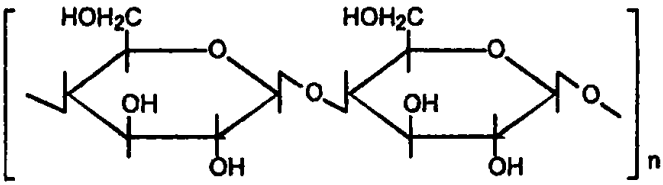
$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

При взаимодействии с иодом крахмал дает ярко-синее комплексное соединение – качественная реакция на крахмал.

Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ – изомер крахмала.

В отличие от него не имеет разветвленной структуры и не усваивается человеком (в организме отсутствуют ферменты, способные расщеплять связи между остатками β-глюкопираноз). С точки зрения структуры представляет собой остатки β-глюкопираноз, связанные в положениях 1→ 4 (линейная структура):



Продукт нитрования целлюлозы – тринитрат целлюлозы – взрывчатое вещество (пироксилин), "бездымный порох":

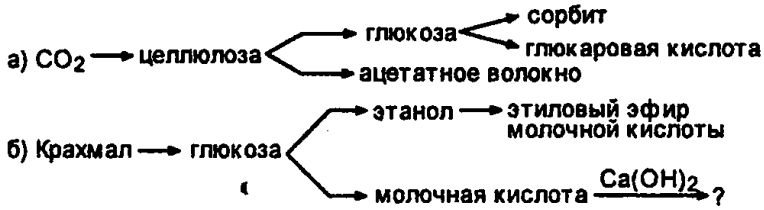
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHONO_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

Целлюлоза может образовывать сложные эфиры с органическими кислотами, например, при реакции с уксусной кислотой получается триацетат целлюлозы (искусственное ацетатное волокно):

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nCH_3COOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nH_2O$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Осуществить следующие превращения:



2. С помощью каких реакций можно доказать: а) наличие в молекуле глюкозы пяти гидроксильных групп; б) наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы?

3. Чем объясняется сладкий вкус мороженого картофеля?

4. Полученное при брожении глюкозы соединение $C_3H_6O_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_3H_4Na_2O_3$, с карбонатом кальция - $C_6H_{10}CaO_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты - $C_5H_{10}O_3$. Назовите это соединение и напишите схемы реакций.

5. Полученное из глюкозы соединение $C_6H_{14}O_6$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_6H_8Na_6O_6$, с гидроксидом меди (II) - комплексное соединение синего цвета, с избытком уксусной кислоты в кислой среде - $C_{18}H_{26}O_{12}$. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения соответствующих реакций.

6. Рассчитайте, какое число нитрогрупп содержится в продукте нитрования целлюлозы, имеющем в своем составе 11.1 % азота.

7. Глюкозу массой 18 г подвергли брожению, после чего весь выделившийся углекислый газ поглотили прозрачной известковой водой, содержащей 7.4 г гидроксида кальция. Останется ли прозрачным поглощающий раствор или в нем появится осадок?

8. Рассчитать, сколько серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра, если выход продукта реакции составляет 75 % от теоретического. Какой объем (н.у.) газа выделится при спиртовом брожении такого же количества глюкозы?

9. В результате ферментативного брожения 30 г глюкозы образовалось вещество А, при взаимодействии которого с избытком карбоната натрия выделилось 3.36 л газа (н.у.). Определить строение вещества А и его выход в процентах от теоретического.

10. Некоторое количество глюкозы разделили на две порции в соотношении 1:2. Первую (меньшую) окислили аммиачным раствором оксида серебра, при этом образовалось 216 г осадка (выход 100 %). Какую массу шестиатомного спирта можно получить при восстановлении второй (большей) части глюкозы, если выход в этой реакции составляет 75 %?

11. Какую массу сахарозы нужно подвергнуть гидролизу (в присутствии небольшого количества соляной кислоты), чтобы из образующихся при этом углеводов в результате их брожения получить такое количество спирта, которое необходимо для синтеза 11.2 л дивинила (н.у.)?

12. Рассчитать, сколько килограммов древесных опилок нужно взять, чтобы в результате ряда последовательных химических реакций получить 896 л этилена (н.у.). Известно, что в древесных опилках содержится 50 % чистой целлюлозы. Привести уравнения реакций.

13. При гидролизе крахмала массой 324 г с выходом 80 % получили глюкозу, которую подвергли спиртовому брожению. Выход продукта брожения составил 75 %. В результате осуществления процесса образовался водный раствор спирта массой 600 г. Определить массовую долю этанола в полученном растворе.

14. Определите молекулярные формулы двух моносахаридов, если на реакцию полного алкилирования первого углевода массой 18 г расходуется иодистый метил, содержащийся в 355 г раствора с массовой долей 20%, а на взаимодействие с другим углеводом такой же массы истрачено 1.6 л раствора иодистого метила с концентрацией 0.3 моль/л.

15. Сколько граммов глюкозы потребуется для получения из нее этилового спирта брожением, если известно, что при нагревании полученного спирта с концентрированной серной кислотой образуется 10 мл диэтилового эфира (ρ = 0.925 г/мл) с выходом 50 %?

Ответы:

6. Динитрат целлюлозы. **7**. Раствор прозрачный. **8**. 16.2 г Ag, 4.48 л CO_2. **9**. Молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$, 90 %. **10**. 273 г сорбита. **11**. 85.5 г сахарозы. **12**. 6.48 кг древесных опилок. **13**. $\omega(C_2H_5OH)$ = 18.4 %. **14**. $C_6H_{12}O_6$ и $C_5H_{10}O_5$, соответственно. **15**. 45 г.

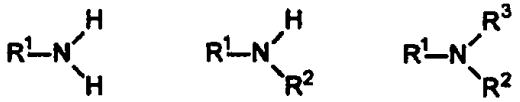
ГЛАВА 27. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

27.1. АМИНЫ

Амины – класс органических соединений, содержащих атом азота и имеющих общие формулы RNH_2, R_2NH, R_3N, где R – углеводородный радикал. Амины можно рассматривать как органические производные

аммиака, в которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

По природе радикала их делят на алифатические и ароматические. В зависимости от степени замещенности различают первичные, вторичные и третичные амины, причем строение радикала значения не имеет.

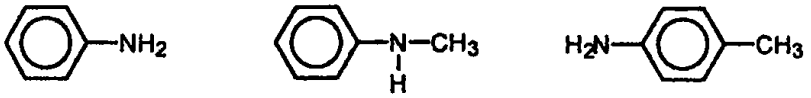


первичный вторичный третичный

В зависимости от числа, длины и природы углеводородных радикалов амины могут быть газами (метиламин), жидкостями (триэтиламин, анилин) и твердыми веществами (трифениламин, нитроанилин). Низшие алифатические амины имеют неприятный резкий запах, похожий на запах аммиака.

Названия алифатических аминов образуются из названий углеводородных радикалов, к которым прибавляется окончание **-амин.**

Ароматические амины именуют либо по тривиальной номенклатуре, либо как производные простейшего ароматического амина - анилина:



фениламин анилин | метилфениламин N-метиланилин | *пара*-метиланилин *пара*-толуидин

Медико-биологическое значение

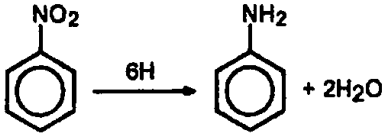
Амины – исходные соединения для получения многих лекарственных средств. Ароматические амины являются кровяными и нервными ядами.

Получение

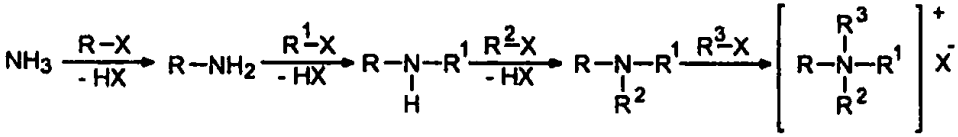
1) Восстановление нитросоединений.

$$R-NO_2 \xrightarrow{6H} R-NH_2 + 2H_2O$$

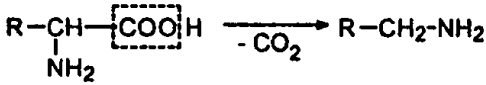
Реакция Н.Н.Зинина – восстановление нитробензола в анилин (восстановители – $(NH_4)_2S$; чугунные стружки с соляной кислотой; H_2 в присутствии катализатора):



2) *Реакция Гофмана* - взаимодействие галогенпроизводных с аммиаком (аминами):



3) Декарбоксилирование аминокислот.



Химические свойства

Благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме азота амины способны присоединять протон по донорно-акцепторному механизму (основные свойства), а также другие положительно заряженные частицы (нуклеофильные свойства).

1) **Основные свойства.**

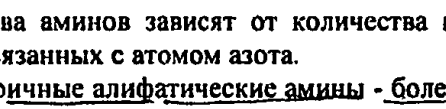
а) взаимодействие с водой:

б) взаимодействие с кислотами:

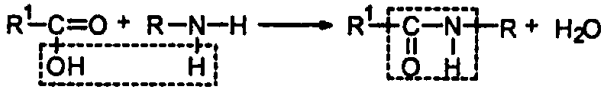
Основные свойства аминов зависят от количества и природы углеводородных радикалов, связанных с атомом азота.

Первичные и вторичные алифатические амины - более сильные основания, чем аммиак. Третичные алифатические амины слабее аммиака из-за пространственных затруднений, осложняющих доступ к неподеленной электронной паре азота. У ароматических аминов основность также ниже, чем у аммиака, поскольку неподеленная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца, что приводит к смещению электронной плотности с атома азота и ослаблению основных свойств.

2) **Нуклеофильные свойства** (алкилирование аминов - реакция Гофмана):



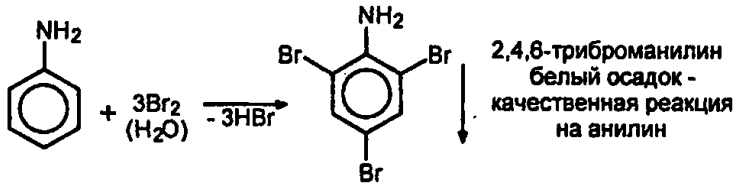
3) **Образование амидов** (только для первичных и вторичных аминов).



амидная связь

4) **Замещение в бензольном кольце** (для ароматических аминов).

Аминогруппа является донором электронов, поэтому реакции электрофильного замещения в анилине проходят легче, чем в бензоле. При взаимодействии анилина с бромной водой происходит замещение атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях.



5) **Горение:**

$$RNH_2 \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + N_2$$

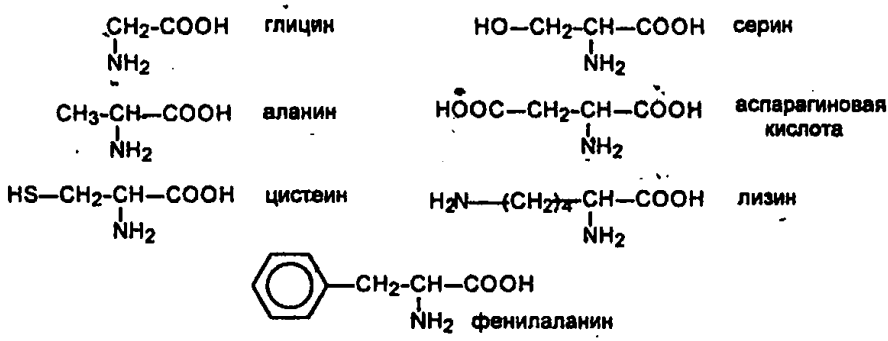
27.2. АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты – класс органических соединений, содержащих одновременно аминогруппу ($-NH_2$) и карбоксильную группу ($-COOH$).

Названия аминокислот строятся из названия соответствующей карбоновой кислоты с прибавлением приставки **амино-** и указанием положения аминогруппы. При этом атомы углерода часто обозначаются буквами греческого алфавита по мере удаления от карбоксильной группы (α-, β-аминокислоты).

CH_3-CH_2-COOH	$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH}-COOH$	$\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH_2}-CH_2-COOH$
пропановая кислота	α-аминопропановая к-та 2-аминопропановая к-та	β-аминопропановая к-та 3-аминопропановая к-та

Важнейшие природные аминокислоты являются α-аминокислотами. Для них обычно используют исторически сложившиеся тривиальные названия.



Для всех природных α-аминокислот, кроме глицина, возможна оптическая изомерия.

Получение аминокислот

1. α- Аминокислоты, входящие в состав белков, получают гидролизом белков в кислой или щелочной среде, либо под действием ферментов.

2. Из галогензамещенных карбоновых кислот действием аммиака:

$$Cl–CH_2–COOH + 2NH_3 \rightarrow H_2N–CH_2–COOH + NH_4Cl$$

Химические свойства

Благодаря наличию в составе молекулы карбоксильной и аминной функций аминокислоты вступают во все реакции, характерные для данных классов органических соединений (см. соответствующие разделы).

Однако, одновременное присутствие этих функциональных групп обеспечивает аминокислотам и ряд особенностей.

1) **Амфотерность.**

$$NH_2CH_2COOH + HCl \rightarrow [NH_3CH_2COOH]^+Cl^-$$

солянокислая соль глицина
(гидрохлорид глицина)

$$NH_2CH_2COOH + NaOH \rightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$$

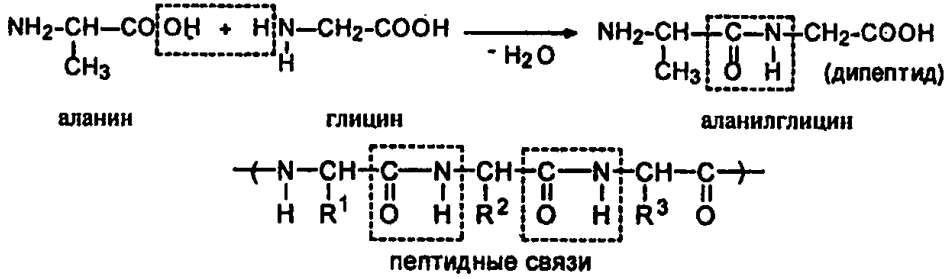
натриевая соль глицина
(аминоацетат натрия)

2) **Внутримолекулярное взаимодействие** между карбоксильной и аминной группами (равновесный процесс в растворах).

Таким образом, аминокислоты существуют в твердом состоянии и в растворах в виде внутренних солей (биполярных ионов, цвиттер-ионов).

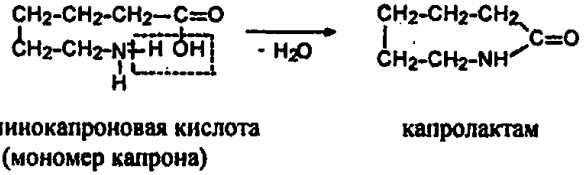
3) **Конденсация** аминокислот.

а) Межмолекулярная конденсация – служит основой образования важнейших биомолекул – пептидов и белков:



Последовательность соединения аминокислот представляет собой *первичную структуру белка.*

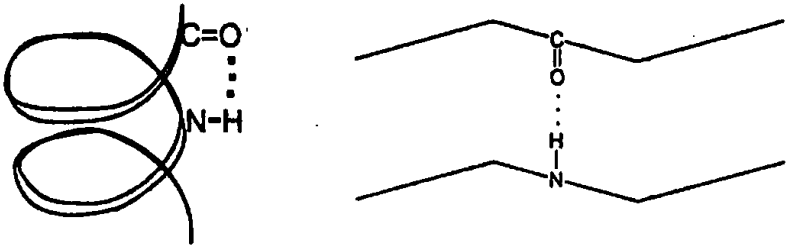
б) Внутримолекулярная конденсация:



Пространственная структура белка

В настоящее время различают первичную (см. выше), вторичную и третичную структуры белковой молекулы. *Вторичная структура белка* - пространственная организация отдельных участков полипептидной цепи, фиксируемая в пространстве водородными связями.

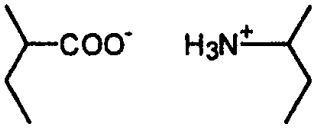
Моделями вторичной структуры белковой молекулы являются α-спираль (водородные связи возникают между витками одной пептидной цепи) и β-складчатая структура (водородные связи возникают между двумя и более пептидными цепями):



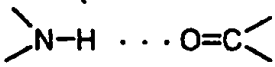
Третичная структура белка - это суммарная пространственная организация, "архитектура" макромолекулы, фиксируемая несколькими видами связей:

1) ковалентными, —S—S— связями,

2) ионным взаимодействием



3) водородными связями



и т.д.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Получите этиловый эфир аминоуксусной кислоты из этанола и необходимых неорганических реагентов. Напишите уравнения реакций.

2. Осуществить следующие превращения:

а) Карбид кальция → ацетилен → уксусный альдегид → уксусная кислота → аминоуксусная кислота → солянокислая соль аминоуксусной кислоты → аминоуксусная кислота → этиловый эфир аминоуксусной кислоты;

б) ацетилен → бензол → нитробензол → анилин → солянокислая соль анилина → анилин;

в) $Al_4C_3 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} B \xrightarrow{NH_3} C \xrightarrow{B} D \xrightarrow{\text{горение}} ?$

3. Напишите структурные формулы аминов состава $C_4H_{11}N$ и аминокислот состава $C_4H_9O_2N$. Назовите эти соединения.

4. Бензол массой 15.6 г обработали нитрующей смесью. Сколько граммов нитробензола образовалось, если его выход составляет 85 % от теоретического? Какую массу анилина можно получить из этого количества нитробензола?

5. К 400 г раствора анилина добавлен в избытке бром. Масса полученного осадка 6.6 г. Вычислить массовую долю анилина в растворе.

6. При сгорании органического вещества массой 5.4 г было получено 5.376 л (н.у.) углекислого газа, 7.56 мл воды и 1.68 г молекулярного азота. Определить молекулярную формулу исходного вещества, если масса 350 мл его паров, приведенных к нормальным условиям, составляет 0.7 г. Сколько изомеров может иметь исходное вещество?

7. Смесь пропана и метиламина общим объемом 11.2 л (н.у.) сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через известковую воду. При этом образовалось 80 г осадка. Определить состав исходной

смеси газов (в % по объему) и объем кислорода (н.у.), израсходованного на горение.

8. Для нейтрализации 10 г спиртового раствора смеси анилина и фенола потребовалось 49.02 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 2.24 % (ρ=1.02 г/мл), а при добавлении к 5 г исходной смеси избытка бромной воды получено 7.76 г осадка. Определить процентную концентрацию анилина и фенола в растворе.

9. Через 10 г смеси бензола, анилина и фенола пропустили сухой хлороводород, при этом выпало 1.3 г осадка. На нейтрализацию такого же количества смеси потребовалось 3.35 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 % (ρ=1.2 г/мл). Каков состав исходной смеси в граммах?

10. Для нейтрализации смеси метиламина и анилина потребовалось 83.4 мл раствора с массовой долей хлороводорода 36.5 % (ρ=1.19 г/мл). Определить массу каждого амина в смеси, если известно, что на полное сгорание такого же количества газообразного метиламина, которое содержится в смеси, израсходовано 22.4 л кислорода (н.у.).

11. Определить молярную массу вторичного амина, если известно, что его хлороводородная соль содержит 43.55 % хлора по массе.

12. Какая масса соли образуется при взаимодействии 15 г глицина (аминоуксусной кислоты) и 91 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 % (ρ=1.1 г/мл)? Какой из реагентов взят в избытке?

13. К 200 г водного раствора аминоуксусной кислоты прибавили 80 мл раствора этилового спирта с массовой долей 96 % (ρ=0.8 г/мл). Определить массовую долю раствора аминоуксусной кислоты, если оба вещества прореагировали полностью.

14. Смесь α-аминокислоты и первичного амина массой 16.3 г (молярное соотношение 3:1) может прореагировать с 20 г соляной кислоты с массовой долей 36.5 %. Определите качественный и количественный состав (в граммах) смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

15. Какая масса аланина потребуется для получения 23.6 г аланилфенилаланина?

Ответы:

4. 20.91 г $C_6H_5NO_2$; 15.81 г $C_6H_5NH_2$. **5.** $\omega(C_6H_5NH_2)$= 0.46%. **6.** C_2H_7N. **7.** 30% C_3H_8, 70% CH_3NH_2; 34.45 л O_2. **8.** $\omega(C_6H_5OH)$= 18.8%; $\omega(C_6H_5NH_2)$= 25%. **9.** 0.93 г $C_6H_5NH_2$; 1.88 г C_6H_5OH; 7.19 г C_6H_6. **10.** 13.78 г CH_3NH_2; 51.6 г $C_6H_5NH_2$. **11.** 45 г/моль. **12.** В избытке – щелочь, $m[CH_2(NH_2)COONa]$=19.4 г. **13.** $\omega[CH_2(NH_2)COOH]$= 50.08%. **14.** 13.35 г α-аминопропионовой кислоты; 2.95 г амина состава $C_3H_7NH_2$. **15.** 8.9 г аланина.

ГЛАВА 28. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

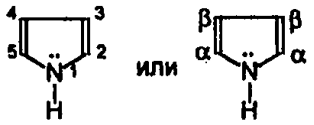
28.1. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклическими называют соединения, которые содержат циклы, состоящие не только из атомов углерода, но и атомов других элементов, чаще всего *азота, кислорода, серы*, которые называются *гетероатомами*.

Гетероциклические соединения могут классифицироваться:

1. По числу звеньев в цикле (трех-, четырехчленные и т.д.).
2. По характеру гетероатомов (кислород-, азот-, серусодержащие).
3. По количеству гетероатомов в цикле.
4. По степени насыщенности (предельные, непредельные, ароматические).

Пиррол



У *пиррола* неподеленная электронная пара азота образует с π-электронами двойных связей общее облако, в результате чего пиррол является ароматическим циклом.

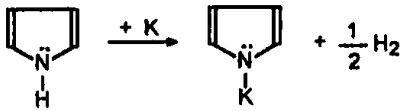
Пиррольный цикл входит в очень важные биологически активные вещества, такие как хлорофилл, гемоглобин, аминокислоты – пролин и гидроксипролин.

Получают пиррол из каменноугольной смолы.

Химические свойства

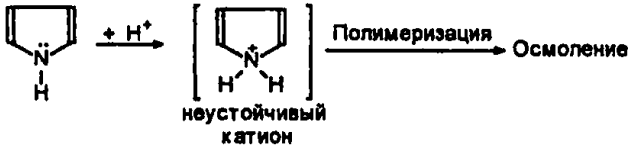
1) **Амфотерность.**

а) Пиррол – слабая кислота, так как свободная пара электронов азота участвует в образовании ароматической системы кольца, что ослабляет связь между азотом и водородом:



калий-пиррол

б) Пиррол – очень слабое основание, к тому же, так как образование соли связано с нарушением ароматичности структуры, кислотные реагенты приводят к быстрой полимеризации продуктов реакции:



2) **Гидрирование** пиррола приводит к тетрагидропирролу (пирролидину) – более сильному основанию по сравнению с пирролом:

3) **Электрофильное замещение** у пиррола под действием неразрушающих реагентов (кислоты, см. выше) происходит легче, чем в бензоле и протекает преимущественно в α-положение кольца.

Пиридин

Пиридин также ароматичен, поскольку имеет 6π-электронное облако.

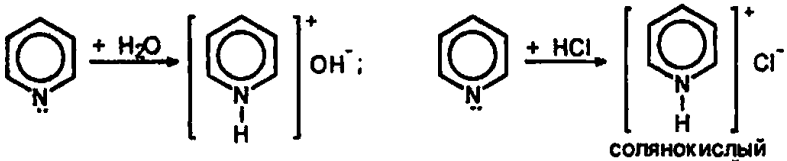
Пиридиновый цикл входит во многие лекарственные препараты, такие как, например, витамин PP (никотинамид), витамин B_6.

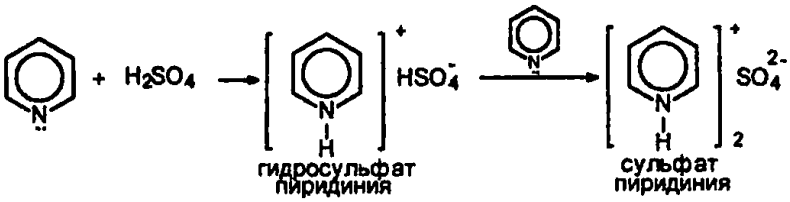
Получают пиридин из каменноугольной смолы.

Химические свойства

1) **Кислотно-основные свойства.**

Слабое основание, растворяется в воде.

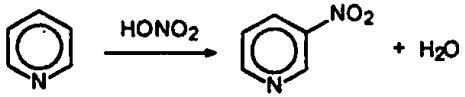




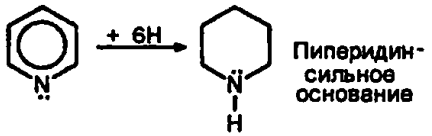
2) **Нуклеофильные свойства.**

3) **Реакции ароматического кольца.**

а) Электрофильное замещение в пиридиновом кольце проходит в жестких условиях с замещением атома водорода при β-углеродном атоме:



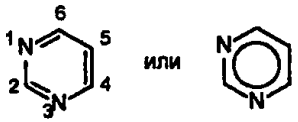
б) Реакции присоединения:



Пиримидин

Пиримидин – азотистое основание, содержащее два атома азота в шестичленном ароматическом цикле.

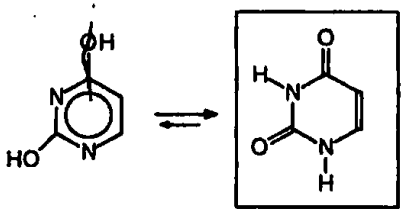
Пиримидиновый цикл входит в состав нуклеиновых кислот, некоторых лекарственных препаратов, например, барбитуратов, витамина B_1 и других.



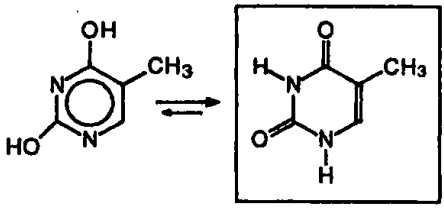
Пиримидиновые основания

Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав биомолекул – нуклеотидов.

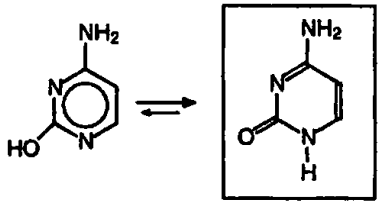
Для этих соединений характерно равновесие, связанное с миграцией протона между атомами азота и кислорода.



2,6-дигидроксипиримидин
урацил (У)



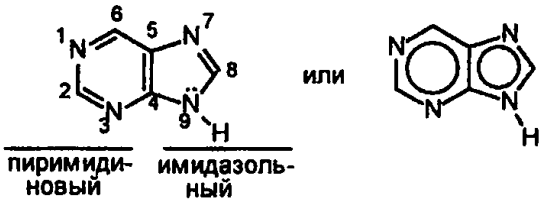
2,6-дигидрокси-5-метилпиримидин
тимин (Т)



2-гидрокси-6-аминопиримидин
цитозин (Ц)

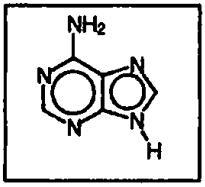
Пурин

Пурин – конденсированный ароматический гетероцикл, состоящий из пиримидина и имидазола – пятичленного гетероцикла, содержащего также два атома азота. Пурин входит в состав нуклеиновых кислот, а также лекарственных препаратов.

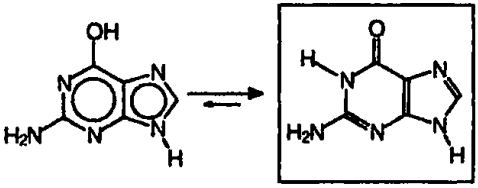


Пуриновые основания

Пуриновые основания – производные пурина. Аналогично пиримидиновым основаниям являются основой при построении нуклеотидов.



6-аминопурин
аденин (А)



2-амино-6-гидроксипурин
гуанин (Г)

28.2. НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеотиды – сложные органические молекулы, образованные *нуклеозидом* – продуктом взаимодействия азотистых (пуриновых и пиримидиновых) оснований с молекулой углевода – и остатком ортофосфорной кислоты.

В качестве углевода при образовании нуклеозида выступают рибоза и дезоксирибоза, находящиеся в циклической β-фуранозной форме.

Молекула сахара соединяется с азотистым основанием гидроксильной группой в первом положении (полуацетальным гидроксилом), азотистое основание – атомом водорода в положении 9 (пуриновые) и 3 (пиримидиновые основания).

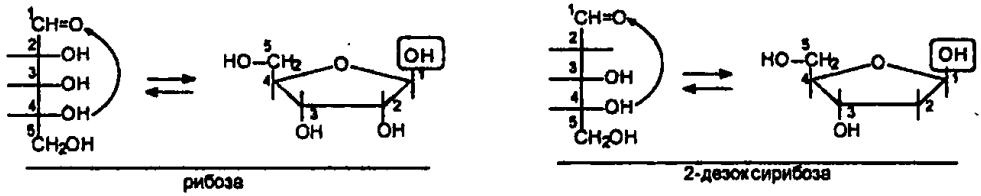
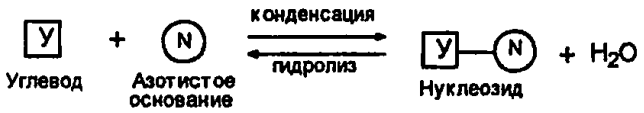
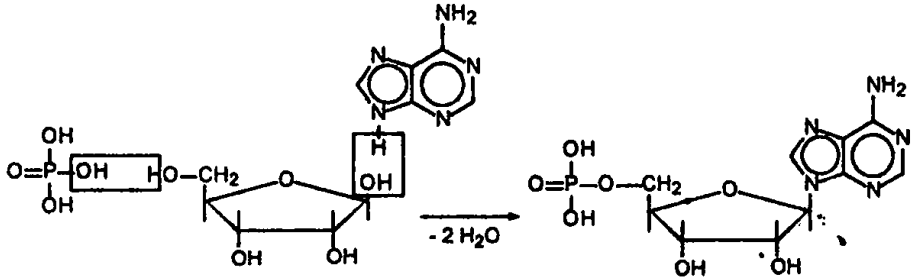


Схема образования нуклеозида

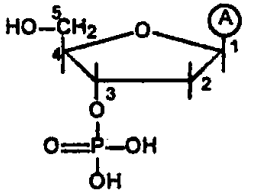


В названиях пуриновых нуклеозидов появляется окончание **-озин**: аденозин, дезоксиаденозин или гуанозин. Названия пиримидиновых нуклеозидов заканчиваются на **-идин**: тимидин, цитидин или дезоксицитидин.

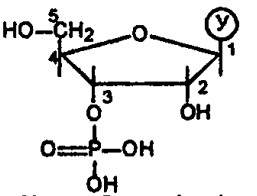
С остатком фосфорной кислоты нуклеозид соединяется через молекулу сахара посредством третьей или пятой гидроксильной групп:



Аденозин-5-монофосфат (АМФ-5) или 5-адениловая кислота



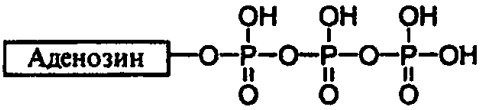
Дезоксиаденозин-3-монофосфат



Уридин-3-монофосфат

Называют нуклеотиды двумя способами: либо как фосфат, либо как кислоту (см. схему).

Основным веществом, осуществляющим перенос энергии в биологических системах, является аденозин-5-трифосфат или аденозинтрифосфорная кислота (АТФ):

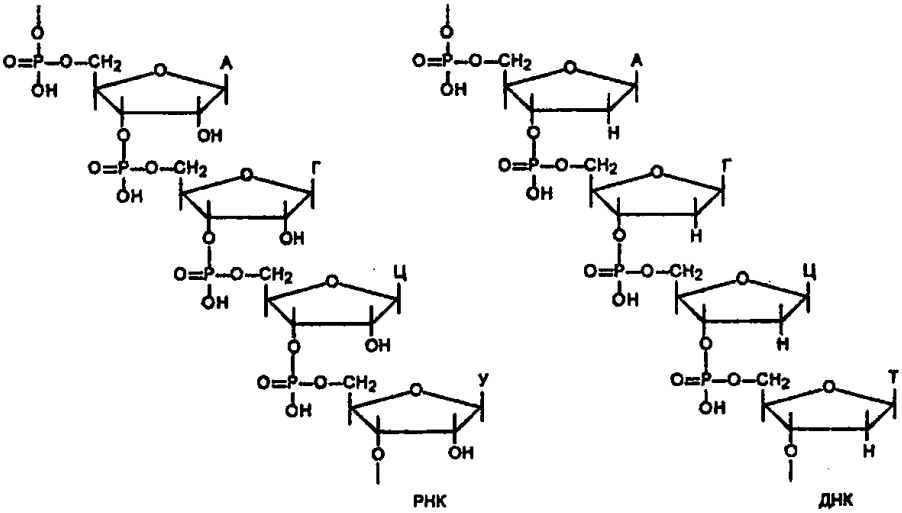


28.3. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ДНК и РНК

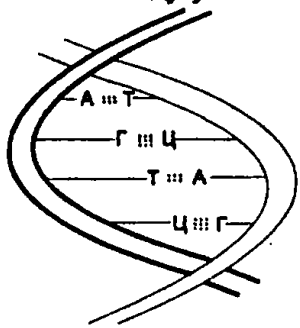
Нуклеиновые кислоты - полинуклеотиды.

ДНК - *дезоксирибонуклеиновая кислота* - образована нуклеотидами, в основе которых лежит дезоксирибоза. РНК - *рибонуклеиновая кислота* - построена из нуклеотидов, использующих в качестве углевода рибозу.

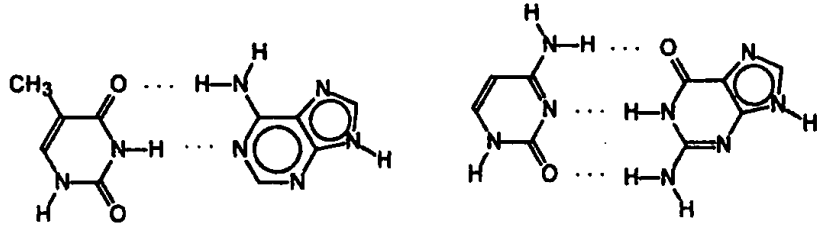


Первичная структура нуклеиновых кислот - это последовательность нуклеотидных звеньев. Нуклеотиды соединяются друг с другом через остаток фосфорной кислоты. Эфирные связи, образуемые фосфорной кислотой, соединяют атом углерода (3-й) углеводного остатка данного нуклеозида с атомом углерода (5-м) углеводного остатка последующего нуклеозида.

В 1953 году учеными Д.Уотсоном и Ф.Криком была предложена пространственная модель молекулы ДНК в виде двойной спирали.



Азотистые основания располагаются внутри спирали. Цепи выстраиваются в противоположных направлениях и удерживаются вместе водородными связями, образующимися между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Водородные связи образуются лишь между определенными основаниями: А=Т (соединены двумя водородными связями); Г≡Ц (соединены тремя водородными связями). Такие пары оснований называются *комплементарными парами*.



тимин аденин цитозин гуанин

Макромолекула РНК, как правило, представляет собой одну полинуклеотидную цепь, принимающую различные пространственные формы, в том числе и спиралеобразные.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1.12 л газа (н.у.). Вычислить массовую долю пиррола в исходном растворе.

2. При каталитическом гидрировании 6.3 г пиридина поглотилось 1.7 л водорода (н.у.). С каким выходом прошло гидрирование?

3. Как изменится масса трубки с раскаленным оксидом меди (II) после пропускания через нее водорода, полученного при взаимодействии металлического калия с 15 г смеси глицерина, фенола и пиррола с мольным соотношением веществ 1 : 2 : 3, соответственно?

4. Смесь пиридина и анилина массой 16.5 г обработали 66.8 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 14 % (ρ = 1.07 г/мл). Для нейтрализации смеси потребовалось добавить 7.5 г триэтиламина. Вычислите массовые доли солей в образовавшемся растворе.

5. Какие вещества образуются при гидролизе РНК?

6. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) тимина с дезоксирибозой; б) урацила с рибозой и ортофосфорной кислотой; в) гуанина с рибозой. Назовите образовавшиеся нуклеозиды и нуклеотид.

7. Изобразите строение нуклеозида тимидина. В какой таутомерной форме находится в нем нуклеиновое основание?

8. При нагревании соединения в присутствии минеральной кислоты были получены: фосфорная кислота, дезоксирибоза и гуанин в соотношении 1:1:1. Напишите строение этого соединения, назвать его.

9. Напишите схему полного гидролиза 5-цитидиловой кислоты. Назвать продукты реакции.

10. Изобразите схему гидролитического расщепления АТФ до АМФ.

Ответы:

1. 5.8 %. **2.** 31.7 %. **3.** Уменьшится на 2 г. **4.** 18.15 % C_5H_5NHCl, 6.78 % $C_6H_5NH_3Cl$, 10.66 % $(C_2H_5)_3NHCl$.

1. ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ

	OH^-	NO_3^-	Cl^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	CH_3COO^-
H^+		р	р	р	р	р	р	н	р	р
NH_4^+	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ag^+	-	р	н	н	м	м	м	н	н	р
Ba^{2+}	р	р	р	р	м	н	м	н	н	р
Ca^{2+}	м	р	р	р	м	м	н	м	н	р
Mg^{2+}	н	р	р	-	м	р	м	-	м	р
Zn^{2+}	н	р	р	н	м	р	н	н	н	р
Cu^{2+}	н	р	р	н	-	р	н	-	н	р
Hg^{2+}	-	р	р	н	-	-	-	-	н	р
Pb^{2+}	м	р	м	н	н	м	н	н	н	р
Fe^{2+}	н	р	р	н	м	р	н	н	н	р
Fe^{3+}	н	р	р	н	н	р	-	-	м	р
Al^{3+}	н	р	р	-	-	р	-	-	н	р
Cr^{3+}	н	р	р	-	-	р	-	-	н	р
Mn^{2+}	н	р	р	н	-	р	н	н	н	р

2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ОКСИДОВ, КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ

	O^{2-}	OH^-	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}	NO_3^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	CH_3COO^-
H^+	18	18	36.5	81	128	34	63	82	98	62	78	98	60
NH_4^+	-	35	53.5	98	145	68	80	116	132	96	112	149	77
K^+	94	56	74.5	119	166	110	101	158	174	138	154	212	98
Na^+	62	40	58.5	103	150	78	85	126	142	106	122	164	82
Ag^+	232	125	143.5	188	235	248	170	296	312	276	292	419	167
Ba^{2+}	153	171	208	297	391	169	261	217	233	197	213	601	255
Ca^{2+}	56	74	111	200	294	72	164	120	136	100	116	310	158
Mg^{2+}	40	58	95	184	278	56	148	104	120	84	100	262	142
Zn^{2+}	81	99	136	225	319	97	189	145	161	125	141	385	183
Mn^{2+}	71	89	126	215	309	87	179	135	151	115	131	355	173
Cu^{2+}	80	98	135	224	-	96	188	144	160	124	140	382	182
Pb^{2+}	223	241	278	367	461	239	331	287	303	267	283	811	325
Hg^{2+}	217	235	272	361	455	233	325	281	297	261	277	793	319
Fe^{2+}	72	90	127	216	310	88	180	136	152	116	132	358	174
Fe^{3+}	160	107	162.5	296	437	208	242	352	400	292	340	151	233
Al^{3+}	102	78	133.5	267	408	150	213	294	342	234	282	122	204
Cr^{3+}	152	103	158.5	292	433	200	238	344	392	284	332	147	229