

Для
поступающих
в ВУЗы

*Н.Е.Кузьменко В.В.Еремин
В.А.Попков*

**Краткий
курс
химии**



**Москва
«Высшая школа» 2002**

УДК 541
ББК 24.1
К89

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина (зав. кафедрой проф. А. Г. Дедов)
и проф. Н. В. Зык (Московский государственный университет)

Кузьменко, Н. Е.

К 89 Краткий курс химии. Пособие для поступающих в вузы/Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков — М.: Высш. шк., 2002. — 415 с.: ил.

ISBN 5-06-003564-6

Пособие предназначено для школьников, абитуриентов и учителей. В пособии в краткой, но информативной и ясной форме изложены современные основы химии. Это — основы, которые надо понимать каждому выпускнику средней школы и совершенно обязательно знать каждому, кто видит себя студентом-химиком, медиком или биологом XXI века.

УДК 541
ББК 24.1

ISBN 5-06-003564-6

© ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2002

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последнее десятилетие практически все ведущие вузы России перешли на систему письменных вступительных экзаменов по химии. Выяснилось, что большинство школьников и абитуриентов совершенно не умеют решать задачи. Поэтому мы оказались, по-видимому, первыми в России, пришедшими к выводу, что хорошее пособие по химии для школьников старших классов и поступающих в вузы, помимо теоретических разделов, должно содержать большой набор задач и описывать основные приемы их решения. Так было написано пособие [1], ориентированное, в основном, на практическую подготовку и поэтому теория в пособии была изложена предельно кратко.

Следующая наша книга [2] представляла собой, наоборот, попытку всеобъемлющего и систематического изложения основ химии, которые необходимо знать в первую очередь поступающим в вузы; такое изложение заняло более 700 страниц книжного текста.

Наконец, в 1999 г. Н. Е. Кузьменко и В. В. Ереминым была издана книга [3], представляющая собой наиболее полный на сегодняшний день задачник по химии для школьников и абитуриентов. Задачи составлены по всем основным разделам школьной программы, а также по важнейшим аспектам программ по химии для поступающих в ведущие вузы России. Ко всем задачам даны ответы или указания к решению, а к 300 типовым или экзаменационным задачам приведены подробные решения.

Мы не ставили перед собой задачу приводить здесь результаты нашего анализа учебных пособий, вышедших в свет в последнее десятилетие (см., например, книги [4 — 7] в списке рекомендованной литературы). Скажем только, что, учитывая все вышеизложенное, мы пришли к убеждению в необходимости создания учебного пособия, содержащего краткие разъяснения основных химических явлений, понятий, законов и теорий. Отсюда название книги — «Краткий курс химии».

Такое представление материала позволило авторам при рассмотрении конкретных химических соединений часто просто указывать, к какому классу веществ они относятся, чтобы становилась понятной большая часть их свойств. Одновременно это дает возможность обратить особое внимание на реакции, подчеркивающие индивидуальность данного вещества, на реакции, имеющие большое практическое значение. При этом внимание заостряется, как правило, на химизме процессов, а не на их технологиях.

Отметим также, что при изложении материала во втором («Неорганическая химия») и третьем («Органическая химия») разделах пособия, как правило, уже не вводятся новые теоретические представления, а делается упор на изложение новых химических фактов с обязательным их объяснением на основе теоретических представлений, изложенных в первом разделе. Естественно, при столь кратком изложении основ предмета мы провели определенный отбор материала. В данном случае сочли целесообразным отказаться от представления и решения любых задач по химии, образцы которых в полной мере представлены в предшествующих изданиях (например, [1 — 4]). Важно заметить, что пособие содержит подробный предметный указатель, облегчающий работу с книгой.

Книга подготовлена сотрудниками химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (профессор Н. Е. Кузьменко и доцент В. В. Еремин) и Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова (профессор, академик РАО В. А. Попков). Гл. 2 — 4, 9, 11 — 16, 18 — 20 и 22 — 28 написаны Н. Е. Кузьменко, гл. 1, 21, 32 — 36 — В. В. Ереминым, гл. 10, 29 — 31 — В. А. Попковым; гл. 5 — 8 и 17 написаны совместно Н. Е. Кузьменко и В. А. Попковым.

Авторы будут признательны читателям за любые замечания и пожелания. Наш адрес: 119899, Москва, В-234, Воробьевы горы, МГУ, химический факультет. С нами можно связаться также по электронной почте: kuzmenko@educ.chem.msu.ru или vadim@educ.chem.msu.ru.

Авторы

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. Предмет химии

Химия — одна из трех основных наук о природе. Две другие науки — физика и биология. Различие между этими науками состоит в характере и масштабе изучаемых явлений. В природе можно выделить четыре масштаба (уровня) процессов: 1) астрономический; 2) макроскопический (мир человека и окружающих его тел); 3) микроскопический (атомно-молекулярный); 4) ультрамикроскопический (уровень структуры элементарных частиц).

Различные разделы физики изучают процессы и явления природы на всех этих уровнях. Биология изучает макроскопические процессы в живой природе. Предмет химии — превращения веществ на макроскопическом уровне и анализ этих превращений на атомно-молекулярном уровне.

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

В широком смысле, вещество — это любой вид материи, обладающий собственной массой, например элементарные частицы. В химии понятие вещества более узкое, а именно: *вещество — это любая совокупность атомов и молекул*. Уровень современной химии таков, что позволяет изучать превращения отдельных молекул, поэтому можно считать, что даже одна-единственная молекула образует вещество, которое обладает химическими свойствами и способно превращаться в другие вещества.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава и строения веществ, называются химическими реакциями.

Традиционная химия изучает реакции, которые происходят на макроскопическом уровне (в лаборатории или в окружающем мире), и интерпретирует их на атомно-молекулярном уровне. Известно, например, что сера горит на воздухе голубым пламенем.

нем, давая резкий запах. Это — макроскопическое явление. На молекулярном уровне происходит взаимодействие молекул O_2 с молекулами серы на поверхности расплавленной серы и образование молекул SO_2 , при этом электронная плотность в молекулах перераспределяется таким образом, что разрываются связи $O-O$ и $S-S$ и образуются новые связи $S-O$. Часть энергии химической реакции выделяется в виде электромагнитного излучения, которое придает цвет пламени. Наконец, ощущение резкого запаха появляется за счет взаимодействия молекул SO_2 с определенными рецепторами нашего организма.

Анализ макроскопических явлений на молекулярном уровне во многих случаях стирает грань между физическими и химическими явлениями. Считается, что при физических превращениях состав вещества сохраняется, а при химических — изменяется. Рассмотрим, например, процесс испарения воды, который традиционно считается физическим явлением. Действительно, с макроскопической точки зрения состав жидкости и пара одинаков: число атомов водорода и там, и там в два раза больше числа атомов кислорода. В то же время, если рассматривать строение жидкости и пара на молекулярном уровне, то они, конечно, отличаются друг от друга. Действительно, при испарении жидкой воды происходит разрыв химических (водородных) связей между молекулами, поэтому данное явление можно отнести к химическим.

Таким образом, классификация природных явлений зависит от того, насколько детально мы их рассматриваем. Многие явления находятся на границах раздела наук.

Химия как метод изучения свойств и строения веществ является чрезвычайно многогранной наукой. На сегодняшний день известно около 18 млн. органических и около полумиллиона неорганических веществ, причем каждое из этих веществ может вступать в десятки реакций, и каждое из них имеет внутреннее строение. Эти два аспекта взаимосвязаны. Внутреннее строение определяет химические свойства; в свою очередь, по химическим свойствам мы часто можем судить о строении вещества.

Современная химия настолько разнообразна как по объектам, так и по методам их исследования, что многие ее разделы представляют собой самостоятельные науки. Сложившееся в прошлом веке деление химии на органическую и неорганическую связано с двумя основными классами изучаемых веществ. Вместе с тем крупнейшие разделы химии возникли на границах с другими науками. Так, взаимодействие химии и физики дало сразу две науки: физическую химию и химическую физику. Одним из передовых направлений химии является биохимия — наука, изучающая химические основы жизни. Современная химия самым тесным образом взаимодействует со всеми другими об-

ластями естествознания. «Чистой» химии, изолированной от других наук, сегодня уже не существует. Ни одно серьезное химическое исследование не обходится без использования физических методов для установления структуры веществ и математических методов для анализа результатов.

Теоретические основы химии составляют атомно-молекулярная теория, теория строения атомов и молекул, закон сохранения массы и энергии и периодический закон.

§ 1.2. Атомно-молекулярная теория

Атомно-молекулярная теория строения вещества возникла в результате попыток ученых решить два основных вопроса. 1) Из чего состоят вещества? 2) Почему вещества бывают разными и почему одни вещества могут превращаться в другие? Основные положения этой теории можно сформулировать следующим образом:

1. Все вещества состоят из молекул. Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

2. Молекулы состоят из атомов. Атом — наименьшая частица элемента в химических соединениях. Разным элементам соответствуют разные атомы.

3. При химических реакциях молекулы одних веществ превращаются в молекулы других веществ. Атомы при химических реакциях не изменяются.

Рассмотрим кратко историю создания и развития атомно-молекулярной теории.

Атомы были придуманы в Греции в V в. до н. э. Философ Левкипп задался вопросом, можно ли каждую часть материи, какая бы малая она ни была, разделить на еще более мелкие части. Левкипп считал, что в результате такого деления можно получить настолько малую частицу, что дальнейшее деление станет невозможным. Ученик Левкиппа, философ Демокрит назвал эти крохотные частицы «атомами». Он считал, что атомы каждого элемента имеют особые размеры и форму и что именно этим объясняются различия в свойствах элементов. Вещества, которые мы видим и ощущаем, представляют собой соединения атомов различных элементов, и, изменив природу этого соединения, можно одно вещество превратить в другое. Демокрит создал атомную теорию почти в современном виде. Однако эта теория — лишь плод философских размышлений, не подтвержденный экспериментальными наблюдениями.

Первые эксперименты, подтверждающие атомную природу вещества, были проведены лишь в XVII в., когда Роберт Бойль и Эдм Мариотт в опытах по сжатию воздуха установили, что при постоянной температуре выполняется соотношение:

$$pV = \text{const.}$$

Объяснить сжатие воздуха можно только, если признать, что он состоит из частиц, разделенных пустым пространством. Сжатие воздуха обусловлено сближением атомов и уменьшением объема пустого пространства.

Если газы состоят из отдельных частиц, то можно допустить, что твердые вещества и жидкости тоже состоят из этих частиц, поскольку твердые вещества могут превращаться в жидкости, а последние — в газы, значит, они состоят из одинаковых частиц.

Таким образом, эксперименты Бойля и Мариотта подтвердили существование мельчайших частиц вещества. Оставалось выяснить, что собой представляют эти частицы.

В течение последующих 150 лет основные усилия химиков были направлены на установление состава различных веществ. Вещества, которые разлагались на более простые вещества, были названы «соединениями» (сложными веществами), например вода, углекислый газ, железная окалина. Вещества, которые нельзя далее разложить, назывались «элементами» (простыми веществами), например водород, кислород, медь, золото.

Развитие техники количественных измерений и методов химического анализа позволило определять соотношение элементов в соединениях. Французский химик Ж. Пруст после тщательных экспериментов с рядом веществ установил закон постоянства состава, согласно которому все соединения содержат элементы в строго определенных массовых пропорциях, независимо от способа получения. Так, например, сернистый газ, полученный сжиганием серы, или действием кислот на сульфиты, или любым другим способом, всегда содержит 1 массовую часть серы и 1 массовую часть кислорода.

Оппонент Пруста, французский химик К. Бертолле, напротив, утверждал, что состав соединений зависит от способа их получения. Он считал, что если в реакции двух элементов один из них взят в большом избытке, то и в образующемся соединении массовая доля данного элемента будет больше. Пруст, однако, доказал, что Бертолле получил ошибочные результаты из-за неточного анализа и использования недостаточно чистых веществ.

Закон Пруста имел для химии фундаментальное значение. Он привел к мысли о существовании молекул. В самом деле, почему в сернистом газе массовое соотношение серы и кислорода всегда одно и то же? Этот результат легко объяснить, если предположить, что атомы серы соединяются с определенным числом атомов кислорода и образуют частицы сернистого газа (эти частицы и были впоследствии названы «молекулами»), причем общая масса атомов серы равна общей массе атомов кислорода.

А что происходит, если два элемента могут образовывать между собой несколько соединений? Английский химик Дж. Дальтон показал, что в этом случае на единицу массы одного из элементов приходятся такие массы другого элемента, которые относятся друг к другу как небольшие целые числа. Так, в газообразных оксидах азота на единицу массы кислорода приходятся 1,750, 0,875 и 0,438 массовых частей азота соответственно. Отношение этих чисел равно $1,750 : 0,875 : 0,438 = 4 : 2 : 1$. Это экспериментальное правило было названо *законом кратных отношений*.

Из закона кратных отношений следует, что атомы соединяются в молекулы, причем молекулы содержат небольшое число атомов. Измерение массового содержания элементов позволяет, с одной стороны, определять молекулярные формулы соединений, а с другой стороны — находить относительные массы атомов.

Например, 1 массовая часть водорода соединяется с 8 массовыми частями кислорода, образуя воду. Если молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, то атом кислорода в 16 раз тяжелее атома водорода. Обратно, если мы знаем, например, что атом кислорода в 1,14 раза тяжелее, чем атом азота, то из соотношения масс $m(N) : m(O) = 1,75$ следует, что на один атом кислорода в данном соединении приходится $1,75 \cdot 1,14 = 2$ атома азота, т. е. формула соединения — N_2O .

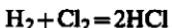
Рассуждая подобным образом, Дальтон составил первую в истории таблицу атомных масс элементов. К сожалению, она оказалась во многих отношениях неверной, поскольку при определении атомных масс Дальтон часто исходил из неправильных молекулярных формул. Он считал, что атомы элементов почти всегда (за редким исключением) соединяются попарно. Формула воды по Дальтону — HO. Кроме того, Дальтон был уверен, что молекулы всех простых веществ содержат по одному атому.

Правильные формулы воды и многих других веществ были определены при исследовании химических реакций в газовой фазе. Французский химик Ж.-Л. Гей-Люссак обнаружил, что объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Так, например, один объем водорода реагирует с одним объемом хлора и получаются два объема хлороводорода. Это эмпирическое правило было опубликовано в 1808 г. и получило название *закона объемных отношений*.

Подлинный смысл этого закона выяснился после открытия А. Авогадро, который предположил, что в равных объемах любых газов содержится одинаковое число молекул при постоянных

температуре и давлении. Это означает, что все газы ведут себя в некотором смысле одинаково и что объем газа при заданных условиях не зависит от химической природы газа, а определяется только числом частиц. Измеряя объем, можно определить число частиц (атомов и молекул) в газовой фазе.

Анализируя объемные соотношения Гей-Люссака и используя свою гипотезу (которую впоследствии назвали законом), Авогадро установил, что молекулы газообразных простых веществ (кислорода, азота, водорода, хлора) двухатомны. Действительно, при реакции водорода с хлором объем не изменяется, следовательно, число частиц также не меняется. Если предположить, что водород и хлор одноатомны, то за счет реакции присоединения объем должен уменьшиться в два раза. Но раз объем не изменяется, значит, молекулы водорода и хлора содержат по два атома, и реакция идет по уравнению



Аналогично можно установить молекулярные формулы воды, аммиака, углекислого газа и других веществ.

Привычный вид атомно-молекулярная теория приобрела после работ итальянского химика С. Канницаро, который предложил знакомые нам определения атома и молекулы (см. ниже) и внес полную ясность в понятия «атомный вес»* и «молекулярный вес». В 1860 г. в г. Карлсруэ (Германия) состоялся Первый международный химический конгресс, на котором основные положения атомно-молекулярной теории получили всеобщее признание.

Таким образом, в создании атомно-молекулярной теории можно выделить три фундаментальных этапа: 1) рождение идеи о существовании атомов (Левкипп и Демокрит); 2) первое экспериментальное подтверждение атомной теории в опытах со сжатым воздухом (закон Бойля — Мариотта); 3) открытие возможности соединения атомов в молекулы (закон кратных отношений Daltona) и установление формул газообразных простых веществ (гипотеза Авогадро).

§ 1.3. Закон сохранения массы и энергии

Одно из основных положений химии — закон сохранения массы, открытие которого обычно приписывают двум великим химикам — М. В. Ломоносову и А. Л. Лавуазье:

масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

*В настоящее время общепринятое определение — атомная масса и молекулярная масса.

Опыты по сжиганию веществ, которые проводились до Ломоносова, наводили на мысль о том, что масса веществ в процессе реакции не сохраняется. При нагревании на воздухе ртуть превращалась в красную окалину, масса которой была больше массы металла. Масса золы, образующейся при сгорании дерева, напротив, всегда меньше массы исходного вещества.

Ломоносов провел простой опыт, который показал, что горение металла есть реакция присоединения, а увеличение массы металла происходит за счет присоединения части воздуха. Он прокаливал металлы в запаянном стеклянном сосуде и обнаружил, что масса сосуда не изменилась, хотя химическая реакция происходила. После того как сосуд был вскрыт, туда устремлялся воздух, и масса сосуда увеличивалась. Таким образом, при аккуратном измерении массы ВСЕХ участников реакции выясняется, что масса веществ при химической реакции сохраняется.

Закон сохранения массы имел огромное значение для атомно-молекулярной теории. Он подтвердил, что атомы являются неделимыми и при химических реакциях не изменяются. Молекулы при реакции обмениваются атомами, но общее число атомов каждого вида не изменяется, и поэтому общая масса веществ в процессе реакции сохраняется.

Закон сохранения массы является частным случаем общего закона природы — закона сохранения энергии, который утверждает, что энергия изолированной системы постоянна. Энергия — это мера движения и взаимодействия различных видов материи. При любых процессах в изолированной системе энергия не производится и не уничтожается, она может только переходить из одной формы в другую. Например, энергия электромагнитного излучения, действующего на молекулу, может переходить в энергию вращательного движения молекулы или поступательного движения атомов; напротив, энергия химического взаимодействия может переходить в энергию излучения.

Одной из форм энергии является так называемая энергия покоя, которая связана с массой соотношением Эйнштейна

$$E_0 = m_0 c^2,$$

где c — скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с). Это соотношение показывает, что масса может переходить в энергию, и наоборот. Именно это и происходит в реакциях ядерного деления и ядерного синтеза, и поэтому закон сохранения массы в ядерных процессах нарушается (см. гл. 2). Однако закон сохранения энергии остается справедливым и в этом случае, если учитывать энергию покоя.

В обычных химических реакциях изменение массы, вызванное выделением или поглощением энергии, очень мало. Энергетические эффекты химических реакций эквивалентны изменению массы

покоя на величину порядка 10^{-9} г/моль. Ясно, что такое малое изменение массы невозможно зарегистрировать экспериментально, поэтому в химических реакциях закон сохранения массы практически всегда выполняется.

§ 1.4. Периодический закон

Утверждение атомно-молекулярной теории на рубеже XVIII — XIX вв. сопровождалось бурным ростом числа известных химических элементов. Только за первое десятилетие XIX в. было открыто 14 новых элементов. Рекордсменом среди первооткрывателей стал английский химик Г. Дэви, который за один год с помощью электролиза получил шесть новых простых веществ (натрий, калий, магний, кальций, стронций, барий). К 1830 г. число известных элементов достигло 55.

Существование такого числа элементов, весьма разнородных по своим свойствам, озадачивало химиков и требовало упорядочения и систематизации элементов. Очень многие ученые занимались поисками закономерностей в списке элементов и добивались определенного прогресса. Однако ни один из исследователей не смог создать единую периодическую систему всех элементов, поскольку в открытых ими закономерностях многие элементы не находили своего места. Никаких серьезных выводов из своих наблюдений этим ученым также сделать не удалось, хотя они чувствовали, что многочисленные соотношения между атомными массами элементов являются проявлениями какого-то общего закона.

Этот общий закон был открыт русским химиком Д. И. Менделеевым в 1869 г. Менделеев сформулировал периодический закон в виде следующих основных положений:

1. Элементы, расположенные по величине атомной массы, представляют явственную периодичность свойств.

2. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с атомной массой 65 — 75.

3. Величина атомной массы элемента иногда может быть исправлена, если знать его аналогии.

4. Некоторые аналогии элементов открываются по величине массы их атомов.

Первое положение было известно еще до Менделеева, однако именно Менделеев придал ему характер всеобщего закона, предсказав на его основе существование еще не открытых элементов, изменив атомные массы ряда элементов и расположив некоторые элементы в таблице вопреки их атомным массам, но в полном соответствии с их свойствами (главным образом валентностью). Положения (2) — (4) открыты только Менделеевым и являются логическими следствиями из периодического закона. Правиль-

ность этих следствий, подтвержденная многими опытами в течение последующих двух десятилетий, позволила говорить о периодическом законе как о строгом законе природы. Таким образом, главная заслуга Менделеева состоит не в том, что он открыл периодичность свойств элементов, а в том, что он сказал: «Периодический закон — всеобщий закон Природы».

Весьма поучителен процесс открытия периодического закона. Сам Менделеев рассказывал об этом так: «Невольно зародилась мысль о том, что между массой и химическими свойствами необходимо должно быть связь. А так как масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончательно в виде массы атомов, то надо искать функциональное соответствие между индивидуальными свойствами элементов и их атомными массами. Искать же что-либо, хотя бы грибы или какую-нибудь зависимость, нельзя иначе, как смотря и пробуя. Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными массами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные массы, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, сомневаясь во многих неясностях, я ни минуты не сомневался в общности сделанного вывода, так как случайность допустить было невозможно».

В 1871 г. вышло первое издание учебника Менделеева «Основы химии», в котором приведена периодическая система в знакомом нам коротком варианте, с группами и периодами. Там же появилась известная формулировка периодического закона:

Физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомной массы.

В рамках науки конца XIX в. обосновать периодический закон было невозможно. Сам Менделеев писал в очередном издании «Основ химии»: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину еще нет средствахватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц». Элементы квантовой механики атомов, которая позволила объяснить периодичность изменения свойств элементов, мы изложим в гл. 2.

Рассмотрим кратко структуру периодической системы элементов. Существует два основных варианта изображения периодической системы: короткий вариант более распространен в нашей стране, тогда как длинный вариант чаще используется в западных странах.

В коротком варианте периодическая система состоит из семи периодов (10 рядов) и восьми групп. Периодом называется на-

именьшая последовательность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) и заканчивающаяся инертным газом. Первый период содержит 2 элемента, второй и третий — по 8, четвертый и пятый — по 18, шестой — 32 и седьмой (незавершенный) — 26 элементов.

Физическое обоснование периодического закона и структуры периодической системы с точки зрения электронного строения атома мы дадим в гл. 2.

§ 1.5. Основные понятия химии

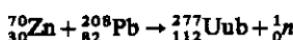
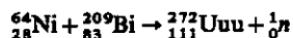
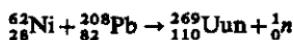
После краткого экскурса в историю химии мы готовы к тому, чтобы сформулировать некоторые важные понятия химии.

Атом — это наименьшая частица элемента в химических соединениях [определение Канницаро (1860)]. Современное определение атома учитывает его строение.

Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Частица, состоящая из ядра и электронов и имеющая заряд, называется атомным ионом.

Химический элемент — это вид атомов с определенным зарядом ядра. Например, элемент кислород включает атомы O, входящие в состав любых кислородных соединений (CuSO₄, CO₂, O₃ и т. д.). В настоящее время достоверно известны 112 элементов.

Последние три элемента были получены в 1994 — 1996 гг. на ускорителе тяжелых ионов в г. Дармштадте (Германия) в количестве всего лишь одного, трех и одного атомов соответственно! Новые элементы образовались при бомбардировке ионами свинцовой и висмутовой мишней в результате следующих реакций:



(символы Uun, Uuu, Uub обозначают названия элементов по номенклатуре ИЮПАК: 110 — унуний Uun (т. е. один-один-ноль), 111 — унунний Uuu (один-один-один), 112 — унунбий Uub (один-один-два)).

Атомы химических элементов взаимодействуют друг с другом и образуют молекулы. *Молекула* — это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами [определение Канницаро (1860)].

С современной точки зрения *молекула* — это наименьшая электронейтральная замкнутая совокупность атомов, образующих определенную структуру с помощью химических связей. Слово

«замкнутая» в данном определении означает, что атомы в молекуле взаимодействуют друг с другом и не взаимодействуют с атомами других молекул. Система взаимодействующих атомов, имеющая заряд, называется молекулярным ионом.

Индивидуальные молекулы существуют только в газовой фазе. Например, пары воды состоят из молекул H_2O , которые отделены друг от друга значительными расстояниями и химически не взаимодействуют. В жидкой воде или во льду между молекулами H_2O образуются водородные связи, которые связывают их в агрегаты. Поэтому частица H_2O уже не является замкнутой системой и не может считаться молекулой (подробнее об агрегатных состояниях см. гл. 4).

Вещество — это любая совокупность атомов и молекул. Вещества бывают простые и сложные. В состав простых веществ входят атомы только одного элемента. Сложные вещества, или химические соединения, содержат атомы нескольких элементов.

Очень важно различать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Например, углерод как простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами. Углерод как химический элемент — это просто вид атомов с зарядом ядра +6, которые могут входить в состав простых веществ (графит, алмаз и др.) или сложных веществ (сода, углекислый газ, уксусная кислота).

Многие элементы образуют несколько простых веществ, различающихся составом или строением. Это явление называется аллотропией, а соответствующие простые вещества — аллотропными модификациями элемента. В качестве примера можно привести элемент кислород, который имеет две аллотропные модификации — кислород O_2 и озон O_3 , и элемент углерод, который образует четыре простых вещества — алмаз, графит, карбии и фуллерен C_{60} .

Современные химические символы ввел шведский химик И. Берцелиус, который предложил обозначать элемент первой буквой его латинского названия. Если эта буква уже занята другим элементом, то добавляется вторая буква. Так, углерод, известный человеку с незапамятных времен, обозначается буквой С (Carboneum), а кальций и хлор, открытые намного позже, — двумя буквами, Ca (Calcium) и Cl (Chlorum) соответственно.

Состав химических соединений обозначается с помощью химических формул, которые состоят из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов данного элемента в составе молекулы. Химические формулы газообразных веществ отражают состав молекулы (например, H_2 , N_2 , $COCl_2$, O_3), а формулы твердых и жидких веществ, как правило, описывают простейшее соотношение числа атомов элементов (CaS , C , H_2O),

поскольку для таких веществ понятие молекулы является неопределенным. Формулы, отражающие состав молекул, называют *молекулярными (истинными)*, а простейшее соотношение числа атомов — *эмпирическими или простейшими*. Так, например, пероксид водорода, в состав молекулы которого входят два атома водорода и два атома кислорода, описывается молекулярной формулой H_2O_2 и простейшей формулой HO , означающей, что числа атомов водорода и кислорода в любом образце пероксида водорода одинаковы.

Молекулы можно изображать также с помощью структурных (*графических*) формул, которые отражают *порядок соединения атомов в молекуле с учетом кратности связей*.

Структурные формулы обычно не отражают истинные углы между связями и расстояния между атомами. Например, структурная формула пропана, которую обычно записывают в виде

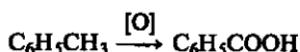


показывает только то, что все связи углерод — углерод в молекуле одинарные. Однако угол между связями $C - C$, который в данной формуле выглядит равным 180° , на самом деле равен $109,5^\circ$. Поэтому нужно иметь в виду, что структурные формулы не всегда, а достаточно редко отражают геометрическую структуру молекулы.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения, называются *химическими реакциями*.

Наиболее характерные признаки химической реакции: выделение газа, образование осадка, изменение окраски, выделение или поглощение теплоты. Более детально особенности протекания химических реакций рассмотрены в гл. 10.

При химических реакциях ядра атомов остаются неизменными и число атомов каждого элемента сохраняется. Химические реакции записываются посредством *химических уравнений и схем*, содержащих молекулярные формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы. Так, например, окисление толуола в бензойную кислоту можно описать схемой, отражающей основные реагенты (исходные вещества) и продукты реакции:



или уравнением, описывающим отношения количеств реагирующих веществ. Уравнение реакции окисления толуола кислым раствором перманганата калия:



означает, что для окисления 5 молекул толуола необходимы 6 молекул перманганата калия и 9 молекул серной кислоты. Коэффициенты перед формулами веществ в химических уравнениях называют *стехиометрическими коэффициентами*.

Массы атомов и молекул очень малы, поэтому для их измерения удобно выбрать массу одного из атомов за единицу и выражать массы остальных атомов относительно нее. Именно так и поступал основоположник атомной теории Дж. Дальтон, который составил таблицу атомных масс, приняв массу атома водорода за единицу.

В настоящее время в физике и химии принята система измерения, основанная на массе атома углерода. Атомная единица массы равна 1/12 массы атома изотопа ^{12}C

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная атомная масса элемента (обозначается A_r) — это безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1/12 массы атома ^{12}C . При расчете относительной атомной массы учитывается распространенность изотопов элементов в земной коре. Например, хлор имеет два изотопа: ^{35}Cl (75,5%) и ^{37}Cl (24,5%). Относительная атомная масса хлора равна

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{0,755 \cdot m(^{35}\text{Cl}) + 0,245 \cdot m(^{37}\text{Cl})}{1/12 m(^{12}\text{C})} = 35,5.$$

Из определения относительной атомной массы следует, что средняя абсолютная масса атома равна относительной атомной массе, умноженной на 1 а.е.м.:

$$m(\text{Cl}) = 35,5 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 5,89 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса вещества (обозначается M_r) — это безразмерная величина, равная отношению массы молекулы вещества к 1/12 массы атома ^{12}C . Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс атомов, входящих в состав молекулы, например:

$$M_r(\text{N}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{N}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 14,0067 + 15,9994 = 44,0128.$$

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения — моль.

Моль — это количество вещества, которое содержит столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов углерода содержится в 12 г изотопа ^{12}C . Масса одного атома ^{12}C равна 12 а.е.м. (по определению а.е.м.), поэтому число атомов в 12 г изотопа ^{12}C равно:

$$N_A = 12 \text{ г} / (12 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}) = 1 / 1,66057 \cdot 10^{-24} = 6,0221 \cdot 10^{23}.$$

Таким образом, один моль вещества содержит $6,0221 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества.

Физическая величина N_A называется *постоянной Авогадро* (другое название — *число Авогадро*) и имеет размерность $[N_A] = \text{моль}^{-1}$.

Молярная масса (обозначается M) — это масса одного моля вещества. Легко показать, что числовые значения молярной массы M и относительной молекулярной массы M_r равны, однако первая величина имеет размерность $[M] = \text{г}/\text{моль}$, а вторая безразмерна:

$$M = N_A \cdot m(\text{молекулы}) = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r.$$

Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например 44 а.е.м., то масса одного моля молекул равна 44 г.

Число молей вещества (v), содержащееся в образце массой $m(\text{г})$, определяется по формуле

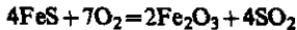
$$v = m/M.$$

Если образец содержит N частиц вещества, то количество вещества (в молях) в этом образце можно определить по формуле

$$v = N/N_A.$$

§ 1.6. Стехиометрические соотношения в химии

Стехиометрия — раздел химии, изучающий объемные и массовые соотношения между реагирующими веществами. Массы веществ, вступивших в реакцию, определяются уравнением этой реакции. Рассмотрим в качестве примера реакцию сгорания сульфида железа (II):



Уравнение реакции говорит о том, что для сжигания 4 молекул FeS необходимо 7 молекул O₂ и в результате реакции образуются 2 молекулы Fe₂O₃ и 4 молекулы SO₂. Если увеличить число молекул FeS в x раз, то и число остальных молекул тоже увеличится в такое же число раз:

$$N(\text{FeS}) = 4x, N(\text{O}_2) = 7x, N(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2x, N(\text{SO}_2) = 4x.$$

Если в качестве x взять постоянную Авогадро N_A , то уравнение реакции можно интерпретировать следующим образом: для сжигания 4 моль FeS необходимо 7 моль O_2 , в результате реакции образуются 2 моль Fe_2O_3 и 4 моль SO_2 . Таким образом, постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливым для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на г.).

Относительные количества молекул, участвующих в реакции, не зависят от числа x :

$$N(FeS) : N(O_2) : N(Fe_2O_3) : N(SO_2) = 4 : 7 : 2 : 4.$$

Левую часть этого равенства можно поделить на постоянную Авогадро:

$$\frac{N(FeS)}{N_A} : \frac{N(O_2)}{N_A} : \frac{N(Fe_2O_3)}{N_A} : \frac{N(SO_2)}{N_A} = 4 : 7 : 2 : 4$$

и записать через количества веществ (в молях):

$$v(FeS) : v(O_2) : v(Fe_2O_3) : v(SO_2) = 4 : 7 : 2 : 4.$$

Тем самым мы вывели для данной реакции основной закон химической стехиометрии:

отношение количеств реагирующих веществ (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Зная массу одного из участников реакции, можно найти его количество по формуле $v = m/M$, затем по основному закону стехиометрии найти количества остальных веществ и их массы ($m = vM$). Вещество, по массе которого находят массы других участников реакции, иногда называют опорным веществом.

Если даны массы нескольких реагентов, то расчет масс оставшихся веществ ведут по тому из веществ, которое находится в недостатке, т. е. первым заканчивается в реакции. Количества веществ, которые точно соответствуют уравнению реакции, называют *стехиометрическими количествами*.

§ 1.7. Газовые законы

Изучение свойств газообразных веществ и химических реакций с участием газов сыграло настолько важную роль в становлении атомно-молекулярной теории, что газовые законы заслуживают специального рассмотрения. В данном разделе мы изучим законы поведения идеальных газов, молекулы которых не взаимодействуют друг с другом.

Состояние идеального газа заданной массы характеризуется тремя параметрами: давлением p , объемом V и температурой T . Между этими величинами были экспериментально установлены следующие соотношения:

1. При постоянной температуре

$$p_1V_1 = p_2V_2, \text{ или } pV = \text{const} \text{ (закон Бойля — Мариотта).}$$

2. При постоянном давлении

$$V_1/T_1 = V_2/T_2, \text{ или } V/T = \text{const} \text{ (закон Гей-Люссака).}$$

3. При постоянном объеме

$$p_1/T_1 = p_2/T_2, \text{ или } p/T = \text{const} \text{ (закон Шарля).}$$

Эти три закона можно объединить в один универсальный газовый закон:

$$p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2, \text{ или } pV/T = \text{const.}$$

Значение постоянной в уравнении зависит только от количества вещества газа. Для одного моля газа постоянная называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается буквой R :

$$pV = RT,$$

где

$$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Для произвольного количества газа v правую часть этого уравнения надо умножить на v :

$$pV = vRT,$$

и, наконец, подставляя в это уравнение выражение для числа молей, находим наиболее общее уравнение состояния идеального газа:

$$pV = (m/M)RT,$$

которое называется *уравнением Клапейрона — Менделеева*. Это уравнение справедливо для всех газов в любых количествах и для всех значений p , V и T , при которых газы можно считать идеальными.

Рассмотрим некоторые следствия из уравнения Клапейрона — Менделеева.

Нормальными условиями (сокращенно н.у.) для газов считаются давление $p_0 = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$ и температура $T_0 = 273,15 \text{ К} = 0^\circ\text{C}$. Найдем объем одного моля газа при н.у.:

$$V_m = RT_0/p_0 = 8,314 \cdot 273,15 / 101,325 = 22,413 \text{ л.}$$

Уравнение Клапейрона — Менделеева позволяет найти ко-

личество вещества газа по его объему. При нормальных условиях

$$v = V/V_m = V/22,413 \text{ л.}$$

При произвольных условиях

$$v = pV/(RT),$$

при этом объем газа следует выражать в литрах, а значение R зависит от размерности давления.

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

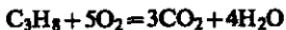
$$V = vRT/p = v \cdot (RT/p).$$

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

$$V_1/v_1 = V_2/v_2, \text{ или } V \sim v.$$

Следовательно, объем газа прямо пропорционален числу молей (и числу молекул), причем коэффициент пропорциональности (RT/p) одинаков для всех газов и зависит только от давления и температуры. Это есть не что иное, как закон Авогадро.

Из этого же утверждения вытекает закон объемных отношений Гей-Люссака (см. § 1.2). Рассмотрим реакцию горения пропана. Уравнение реакции



свидетельствует о том, что для сгорания 1 моль C_3H_8 требуется 5 моль O_2 , и при этом образуется 3 моль CO_2 и 4 моль паров H_2O . Но число молей пропорционально объему газа, поэтому

$$V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5 : 3 : 4,$$

если объемы всех газов измерены при одинаковых условиях. Таким образом, при стехиометрических расчетах газовых реакций число молей газов можно заменять их объемом:

в газовых реакциях отношение объемов реагирующих веществ равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Найдем с помощью уравнения Клапейрона — Менделеева выражение для плотности газов:

$$\rho = m/V = pM/RT = [p/(RT)] M.$$

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

$$\rho_1/M_1 = \rho_2/M_2, \text{ или } \rho \sim M.$$

Следовательно, плотность газов прямо пропорциональна их молярной массе при заданных давлении и температуре. Этот результат позволяет ввести *относительную плотность* газов, которая показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Плотность газа В по газу А определяется следующим образом:

$$D_A(B) = \rho(B)/\rho(A) = M(B)/M(A).$$

Например, кислород тяжелее водорода в 16 раз, поскольку плотность кислорода по водороду равна

$$D_{H_2}(O_2) = M(O_2)/M(H_2) = 32/2 = 16.$$

Глава 2 СТРОЕНИЕ АТОМА

Известный американский ученый, дважды лауреат Нобелевской премии Лайнус Полинг в своей книге «Общая химия» (М.: Мир, 1974) пишет, что «величайшую помощь всякому изучающему химию прежде всего окажет хорошее знание строения атома». Открытие частиц, составляющих атом, и исследование структуры атомов (а затем и молекул) — одна из наиболее интересных страниц истории науки. Знание электронного и ядерного строения атомов позволило провести исключительно полезную систематизацию химических факторов, что облегчило понимание и изучение химии.

§ 2.1. Развитие представлений о сложном строении атома

Первые данные о сложном строении атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости и газы. Опыты выдающегося английского ученого М. Фарадея в тридцатых годах XIX в. навели на мысль о том, что *электричество существует в виде отдельных единичных зарядов*.

Величины этих единичных зарядов электричества были определены в более поздних экспериментах по пропусканию электрического тока через газы (опыты с так называемыми катодными лучами). Было установлено, что катодные лучи — это поток отрицательно заряженных частиц, которые получили название *электронов*.

Прямыми доказательством сложности строения атома было открытие *самопроизвольного распада атомов некоторых элементов*, названное *радиоактивностью* (А. Беккерель, 1896). Последовавшее за этим установление природы α -, β - и γ -лучей, образу-

ющихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899 — 1903), открытие ядер атомов (Э. Резерфорд, 1909 — 1911), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909) позволили Э. Резерфорду в 1911 г. предложить одну из первых моделей строения атома, получившей название *планетарной*.

Модель Резерфорда. Суть планетарной модели можно свести к следующим утверждениям:

1. В центре атома находится положительно заряженное *ядро*, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).

3. Вокруг ядра врачаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра.

Эта модель оказалась очень наглядной и полезной для объяснения многих экспериментальных данных, но она сразу обнаружила и свои недостатки. В частности, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него действует центростремительная сила), должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к тому, что электрон должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и в конце концов упасть на него. Никаких доказательств того, что атомы непрерывно исчезают, не было, *отсюда следовало, что модель Резерфорда в чем-то ошибочна*.

Теория Бора. В 1913 г. датский физик Н. Бор предложил свою теорию строения атома. При этом Бор не отрицал полностью предыдущие представления о строении атома: как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра подобно планетам, движущимся вокруг Солнца. Однако к этому времени Дж. Франк и Г. Герц (1912) доказали *дискретность* энергии электрона в атоме и это позволило Бору положить в основу новой теории два необычных предположения (постулата):

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.

Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны квантовым соотношением Бора:

$$mv_r = n\hbar, \quad (2.1)$$

где m — масса электрона, n — номер орбиты, \hbar — постоянная Планка ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с).

2. При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.

Таким образом, Бор предположил, что электрон в атоме не подчиняется законам классической физики. Согласно Бору, излучение или поглощение энергии определяется переходом из одного состояния, например с энергией E_1 , в другое — с энергией E_2 , что

соответствует переходу электрона с одной стационарной орбиты на другую. При таком переходе излучается или поглощается энергия ΔE , величина которой определяется соотношением

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu, \quad (2.2)$$

где ν — частота излучения, $h = 2\pi\hbar = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Бор, используя уравнение (2.2), рассчитал частоты линий спектра атома водорода, которые очень хорошо согласовывались с экспериментальными значениями, но было обнаружено также и то, что для других атомов эта теория не давала удовлетворительных результатов.

Квантовая модель строения атома. В последующие годы некоторые положения теории Бора были переосмыслены и дополнены. Наиболее существенным нововведением явилось понятие об электронном облаке, которое пришло на смену понятию об электроне только как частице. Теорию Бора сменила квантовая теория, которая учитывает волновые свойства электрона и других элементарных частиц, образующих атом (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	условн. ед.	г	а.с.м.
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

В основе современной теории строения атома лежат следующие основные положения:

1. Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Он может вести себя и как частица, и как волна: подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время движущийся электрон проявляет волновые свойства, например характеризуется способностью к дифракции. Длина волны электрона λ и его скорость v связаны соотношением де Бройля:

$$\lambda = h/mv, \quad (2.3)$$

где m — масса электрона.

2. Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость. Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Математическим выражением принципа неопределенности служит соотношение

$$\Delta x m \Delta v > h/2, \quad (2.4)$$

где Δx — неопределенность положения координаты; Δv — погрешность измерения скорости.

3. Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части околостерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют орбиталью.

4. Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (общее название — нуклоны). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его массовому числу.

Последнее положение было сформулировано после того, как в 1920 г. Э. Резерфорд открыл протон, а в 1932 г. Дж. Чедвик — нейtron (см. табл. 2.1).

Различные виды атомов имеют общее название — нуклиды. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A — *массовое число*, Z — *заряд ядра*, равный числу протонов, и N — *число нейтронов в ядре*. Эти параметры связаны между собой соотношениями:

$$Z = A - N, \quad N = A - Z, \quad A = Z + N. \quad (2.5)$$

Нуклиды с одинаковым Z , но различными A и N называют изотопами.

Сформулированные выше положения составляют суть новой теории, описывающей движение микрочастиц, — *квантовой механики*. Наибольший вклад в развитие этой теории внесли француз Л. де Броиль, немец В. Гейзенберг, австриец Э. Шредингер, англичанин П. Дирак. Впоследствии каждый из этих ученых был удостоен Нобелевской премии.

Квантовая механика имеет сложный математический аппарат, поэтому сейчас важны лишь те *следствия* теории, которые помогут разобраться в вопросах строения атома и молекулы. С этой точки зрения, наиболее важным следствием из квантовой механики является то, что *вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается пятью квантовыми числами*: главным n , побочным l , магнитным m_l , спиновым s и проекцией спина m_s . Что же представляют собой квантовые числа?

§ 2.2. Квантовые числа электронов

Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали и его удаленность от ядра (номер «орбиты»). Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Побочное квантовое число l . В пределах определенных уровней энергии электроны могут отличаться своими энергетическими подуровнями. Существование различий в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня, отражается *побочным* (иногда его называют *орбитальным*) квантовым числом l . Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$ ($l=0, 1, \dots, n-1$). Для удобства числовые значения l принято обозначать следующими буквенными символами:

Значение l	0 1 2 3 4
Буквенное обозначение	$s p d f g$

В этом случае говорят о s -, p -, d -, f -, g -состояниях электронов, или о s -, p -, d -, f -, g -орбиталах.

Орбита́ль — совокупность положений электрона в атоме, т. е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

Побочное (орбитальное) квантовое число l характеризует различное энергетическое состояние электронов на данном уровне, определяет форму электронного облака, а также *орбитальный момент p* — момент импульса электрона при его вращении вокруг ядра (отсюда и второе название этого квантового числа — *орбитальное*)

$$p = h\sqrt{l(l+1)}. \quad (2.6)$$

Таким образом, форма электронного облака зависит от значения побочного квантового числа l . Так, если $l=0$ (s -орбита́ль), то электронное облако имеет шаровидную форму (сферическую симметрию) и не обладает направленностью в пространстве (рис. 2.1).

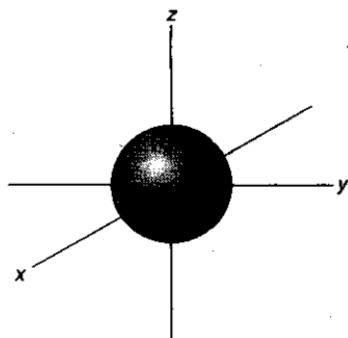


Рис. 2.1. Форма электронного облака s -орбитали

При $l=1$ (p -орбита́ль) электронное облако имеет форму гантели, т. е. форму тела вращения, полученного из «восьмерки» (рис. 2.2).

Формы электронных облаков d -, f - и т. д. орбиталей намного сложнее и в данной книге не рассматриваются.

Магнитное квантовое число m_l . Движение электрического заряда (электрона) в пределах орбитали вызывает возникновение магнитного поля. Состояние электрона, обусловленное орби-

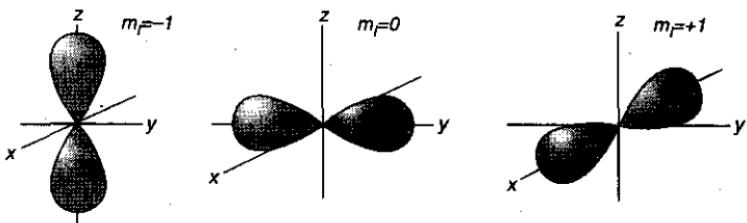


Рис. 2.2. Формы электронных облаков p -орбиталей

тальным магнитным моментом электрона, характеризуется третьим квантовым числом — магнитным m_l . Это квантовое число характеризует *ориентацию орбитали в пространстве*, выражая проекцию орбитального момента количества движения на направление магнитного поля.

Соответственно ориентации орбитали относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля, магнитное квантовое число m_l может принимать значения любых целых чисел, как положительных, так и отрицательных, от $-l$ до $+l$, включая 0, т. е. всего $(2l+1)$ значений. Например, при $l=0$ $m_l=0$; при $l=1$ $m_l=-1, 0, +1$; при $l=3$, например, магнитное квантовое число может иметь семь ($2l+1=7$) значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Таким образом, m_l характеризует величину проекции вектора орбитального момента количества движения на выделенное направление. Например, p -орбиталь («гантель») в магнитном поле может ориентироваться в пространстве в трех различных положениях, так как в случае $l=1$ магнитное квантовое число может иметь три значения: $-1, 0, +1$. Поэтому электронные облака вытянуты по осям x , y и z , причем ось каждого из них перпендикулярна двум другим (см. рис. 2.2).

Спиновое квантовое число s . Для полного объяснения всех свойств атома в 1925 г. была выдвинута гипотеза о наличии у электрона так называемого *спина* (сначала в самом простом приближении — для наглядности — считалось, что это явление аналогично вращению Земли вокруг своей оси при движении ее по орбите вокруг Солнца, что иллюстрируется (рис. 2.3). На самом деле, спин — это чисто квантовое свойство электрона, не имеющее классических аналогов. Строго говоря, спин — это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве. Для всех электронов абсолютное значение спина всегда равно

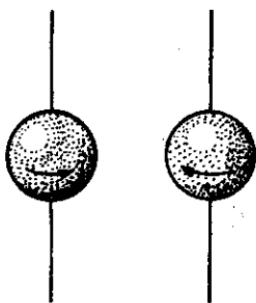


Рис. 2.3. Возможные направления вращения электрона

$s = \frac{1}{2}$. Проекция спина на ось z (магнитное спиновое число m_s) может иметь лишь два значения: $m_s = +\frac{1}{2}$ или $m_s = -\frac{1}{2}$ *.

В этой связи, несмотря на уже сделанную выше оговорку о неправомерности представлять спин через классические аналоги, электрон на рис. 2.3 можно рассматривать как эквивалент маленького магнита, ориентация которого зависит от направления вращения.

Поскольку спин электрона s является величиной постоянной, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и оперируют четырьмя квантовыми числами.

§ 2.3. Распределение электронов в атомах

Так как при химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения, то химические свойства атомов зависят прежде всего от строения электронных оболочек атомов. Поэтому мы подробнее остановимся на распределении электронов в атоме и главным образом тех из них, которые обусловливают химические свойства атомов (так называемые валентные электроны), а следовательно, и периодичность в свойствах атомов и их соединений.

Мы уже знаем, что состояние электронов можно описать набором четырех квантовых чисел, но для объяснения строения электронных оболочек атомов нужно знать еще три следующих основных положения: 1) *принцип Паули*, 2) *принцип наименьшей энергии* и 3) *правило Гунда*.

Принцип Паули. В 1925 г. швейцарский физик В. Паули установил правило, названное впоследствии принципом Паули (или запретом Паули):

в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковыми свойствами.

Зная, что свойства электронов характеризуются квантовыми числами, принцип Паули можно сформулировать и таким образом:

в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Хотя бы одно из квантовых чисел n , l , m_l или m_s должно обязательно отличаться. Так, электроны с одинаковыми кван-

*В дальнейшем условимся графически обозначать электроны, имеющие значения $s = +\frac{1}{2}$, стрелкой \uparrow , и, имеющие значения $s = -\frac{1}{2}$ — стрелкой \downarrow . Два электрона, имеющие одинаковые спины, часто называют электронами с *параллельными спинами* и обозначают $\uparrow\uparrow$ (или $\downarrow\downarrow$). Два электрона, имеющие противоположные спины, называют электронами с *антитандельльными спинами* и обозначают $\uparrow\downarrow$.

товыми числами n , l и m_l должны обязательно различаться спинами. Поэтому в атоме могут быть лишь два электрона с одинаковыми n , l и m_l ; один с $m_l = -\frac{1}{2}$, другой с $m_l = +\frac{1}{2}$. Напротив, если спины двух электронов одинаковы, должно отличаться одно из квантовых чисел: n , l или m_l .

Зная принцип Паули, посмотрим теперь, сколько же электронов в атоме может находиться на определенной «орбите» с главным квантовым числом n . Первой «орбите» соответствует $n=1$. Тогда $l=0$, $m_l=0$ и m_l может иметь произвольное значение: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Мы видим, что если $n=1$, таких электронов может быть только два.

В общем случае, при любом заданном значении n электроны прежде всего отличаются побочным квантовым числом l , принимающим значения от 0 до $n-1$. При заданных n и l может быть $(2l+1)$ электронов с разными значениями магнитного квантового числа m_l . Это число должно быть удвоено, так как заданным значениям n , l и m_l соответствуют два разных значения проекции спина m_s .

Следовательно, максимальное число электронов с одинаковым квантовым числом n выражается суммой

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2(1+3+5+\dots) = 2n^2. \quad (2.7)$$

Отсюда ясно, почему на первом энергетическом уровне может быть не больше 2 электронов, на втором — 8, на третьем — 18 и т. д.

Рассмотрим, например, атом водорода ${}_1\text{H}$. В атоме водорода ${}_1\text{H}$ имеется один электрон, и спин этого электрона может быть направлен произвольно (т. е. $m_s = +\frac{1}{2}$ или $m_s = -\frac{1}{2}$), и электрон находится в s -состоянии на первом энергетическом уровне с $n=1$ (напомним еще раз, что первый энергетический уровень состоит из одного подуровня — $1s$, второй энергетический уровень — из двух подуровней — $2s$ и $2p$, третий — из трех подуровней — $3s$, $3p$, $3d$ и т. д.). Подуровень, в свою очередь, делится на *квантовые ячейки** (энергетические состояния, определяемые числом возможных значений m_l , т. е. $2l+1$). Ячейку принято графически изображать прямоугольником, направление спина электрона — стрелками.

Поэтому состояние электрона в атоме водорода ${}_1\text{H}$ можно представить как $1s^1$, или, что то же самое,

*Под «квантовой ячейкой» подразумевается орбиталь, характеризуемая одинаковым набором значений квантовых чисел n , l и m_l ; в каждой ячейке могут поместиться максимум два электрона с антипараллельными спинами, что обозначается $\uparrow\downarrow$.

1s



В атоме гелия $_2\text{He}$ квантовые числа $n=1$, $l=0$ и $m_l=0$ одинаковы для обоих его электронов, а квантовое число m_s отличается. Проекции спина электронов гелия могут быть $m_s=+\frac{1}{2}$ и $m_s=-\frac{1}{2}$. Строение электронной оболочки атома гелия $_2\text{He}$ можно представить как $1s^2$ или, что то же самое,

1s



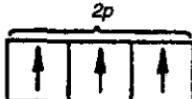
Изобразим строение электронных оболочек пяти атомов элементов второго периода периодической таблицы Менделеева:

	1s	2s	2p		
${}_6\text{C}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$		
${}_7\text{N}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$		
${}_8\text{O}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$		
${}_9\text{F}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$		
${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$		

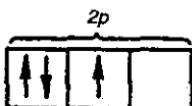
То, что электронные оболочки ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$ и ${}_8\text{O}$ должны быть заполнены именно так, заранее не очевидно. Приведенное расположение спинов определяется так называемым *правилом Гунда* (впервые сформулировано в 1927 г. немецким физиком Ф. Гундом).

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

Если, например, в трех p -ячейках атома азота необходимо распределить три электрона, то они будут располагаться каждый в отдельной ячейке, т. е. размещаться на трех разных p -орбиталах:



В этом случае суммарный спин равен $\frac{3}{2}$, поскольку его проекция равна $m_s=+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$. Эти же три электрона не могут быть расположены таким образом:



потому что тогда проекция суммарного спина $m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. По этой причине именно так, как приведено выше, расположены электроны в атомах углерода, азота и кислорода.

Рассмотрим далее электронные конфигурации атомов следующего третьего периода. Начиная с натрия ${}_{11}\text{Na}$, заполняется третий энергетический уровень с главным квантовым числом $n=3$. Атомы первых восьми элементов третьего периода обладают следующими электронными конфигурациями:

	1s	2s	2p	3s	3p		
${}_{11}\text{Na}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	
${}_{12}\text{Mg}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
${}_{13}\text{Al}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
${}_{14}\text{Si}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
${}_{15}\text{P}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
${}_{16}\text{S}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
${}_{17}\text{Cl}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
${}_{18}\text{Ar}$	$\uparrow\downarrow$						

Рассмотрим теперь электронную конфигурацию первого атома четвертого периода калия ${}_{19}\text{K}$. Первые 18 электронов заполняют следующие орбитали: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Казалось бы, что девятнадцатый электрон атома калия должен попасть на подурбовань $3d$, которому соответствуют $n=3$ и $l=2$. Однако на самом деле валентный электрон атома калия располагается на орбитали $4s$. Дальнейшее заполнение оболочек после 18-го элемента происходит не в такой последовательности, как в двух первых периодах. Электроны в атомах располагаются в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда, но так, чтобы их энергия была наименьшей.

Принцип наименьшей энергии (наибольший вклад в разработку этого принципа внес отечественный ученый В. М. Клечковский) — в атоме каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной (что отвечает наибольшей его связи с ядром).

Энергия электрона в основном определяется главным квантовым числом n и побочным квантовым числом l , поэтому

сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел n и l является наименьшей. Например, энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на подуровне $3d$, так как в первом случае $n+l=4+0=4$, а во втором $n+l=3+2=5$; на подуровне $5s$ ($n+l=5+0=5$) энергия меньше, чем на $4d$ ($n+l=4+2=6$); на $5p$ ($n+l=5+1=6$) энергия меньше, чем на $4f$ ($n+l=4+3=7$), и т. д.

Именно В. М. Клечковский впервые в 1961 г. сформулировал общее положение, гласящее, что электрон занимает в основном состояния уровень не с минимальным возможным значением n , а с наименьшим значением суммы $n+l$.

В том случае, когда для двух подуровней суммы значений n и l равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением l . Например, на подуровнях $3d$, $4p$, $5s$ сумма значений n и l равна 5. В этом случае происходит сначала заполнение подуровней с меньшими значениями n , т. е. $3d$ - $4p$ - $5s$ и т. д. В периодической системе элементов Менделеева последовательность заполнения электронами уровней и подуровней выглядит следующим образом (рис. 2.4).

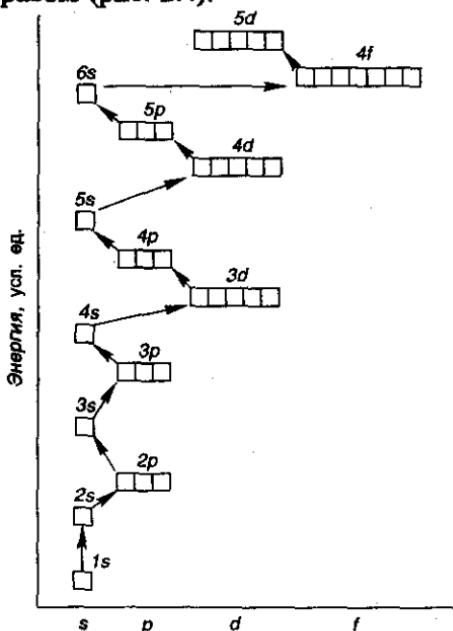


Рис. 2.4. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

Следовательно, согласно принципу наименьшей энергии во многих случаях электрону энергетически выгоднее занять подуровень «вышележащего» уровня, хотя подуровень «нижележащего» уровня не заполнен:

	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	
$_{19}K$	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓			↑
$_{20}Ca$	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓			↓↑
$_{21}Sc$	↓	↓↑	↓↑↓↑	↓↑	↓↑	↑		↓↑
$_{22}Ti$	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓	↑		↓↑
$_{23}V$	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓	↑		↓↑

Именно поэтому в четвертом периоде сначала заполняется подуровень $4s$ и лишь после этого подуровень $3d$.

Мы рассмотрели электронные оболочки атомов многих элементов четырех первых периодов. Теперь вы в состоянии сами расписать электронную конфигурацию атома любого элемента периодической системы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что *принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов*. В возбужденных состояниях электроны могут находиться на любых орбиталах атомов, если при этом не нарушается принцип Паули.

§ 2.4. Радиоактивные превращения

Рассмотрев электронную структуру атома, приведем теперь некоторые сведения о строении и свойствах ядра атома. Наряду с химическими реакциями, в которых принимают участие только электроны, существуют различные превращения, в которых изменению подвергаются ядра атомов (*ядерные реакции*).

Ранее было отмечено, что в состав ядра атомов входят протоны и нейтроны. В настоящее время известно, что строение ядра более сложное. Но мы здесь и в дальнейшем будем рассматривать ядро, состоящее из протонов и нейтронов.

Выше введено и понятие *изотопа*; подчеркнем, что все изотопы данного элемента имеют одинаковое число протонов, а следовательно, все они обладают одним и тем же атомным номером Z (Z определяется именно числом протонов в ядре).

Согласно современным представлениям, химическим элементом называют вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра.

Протон обладает единичной массой и зарядом +1 (за единицу электрического заряда принимается заряд электрона). Масса нейтрона также равна единице, заряд — 0 (см. табл. 2.1). Обозначение изотопа включает в себя массовое число, т. е. атомную массу (равную сумме протонов и нейтронов — иногда эту сумму также называют *нуклоном*) и порядковый номер (рав-

ный числу протонов в ядре). Атомная масса изотопа обычно записывается сверху слева от символа элемента, порядковый номер — снизу слева, например: $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{37}_{17}\text{Cl}$.

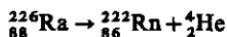
Эта форма записи распространяется и на элементарные частицы: β -лучи, представляющие собой электроны, имеют ничтожно малое массовое число и им приписывают массовое число, равное 0. Поэтому β -частицы обозначаются символом $^0_{-1}\beta$. α -Частицы (положительные двухзарядные ионы гелия) обозначают символом ^4_2He , а нейтрон и протон — соответственно 1_0n и 1_1p .

Устойчивые и неустойчивые изотопы. Все изотопы подразделяются на стабильные и радиоактивные. Стабильные изотопы не подвергаются радиоактивному распаду, поэтому они и сохраняются в природных условиях. Примерами стабильных изотопов являются ^{16}O , ^{12}C , ^{19}F . Большинство природных элементов состоит из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Из всех элементов наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов). В редких случаях, например у алюминия или фосфора, в природе встречается только один стабильный изотоп, а остальные изотопы неустойчивы.

Радиоактивные изотопы подразделяются, в свою очередь, на естественные и искусственные — и те и другие самопроизвольно распадаются, испуская при этом α - или β -частицы до тех пор, пока не образуется стабильный изотоп. Химические свойства всех изотопов в основном одинаковы, поскольку определяются главным образом зарядом ядра, а не его массой.

Естественная радиоактивность. Существуют три основных вида самопроизвольных ядерных превращений.

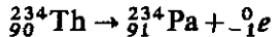
1. α -Распад. Ядро испускает α -частицу, которая представляет собой ядро атома гелия ^4He и состоит из двух протонов и двух нейтронов. При α -распаде массовое число изотопа уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например:



2. β -Распад. В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон, при этом ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино:

$$n \rightarrow p + \beta + \bar{\nu}$$

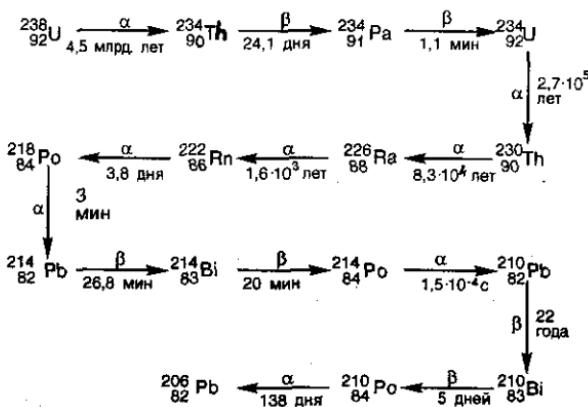
При β -распаде массовое число не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1, например:



3. γ -Распад. Возбужденное ядро испускает γ -излучение с очень малой длиной волны, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд ядра остаются неизменными.

Скорости распада радиоактивных изотопов сильно отличаются от одного изотопа к другому и не зависят от внешних условий, таких, например, как температура (в этом состоит важное отличие ядерных реакций от обычных химических превращений). Каждый радиоактивный изотоп характеризуется периодом полураспада $\tau_{1/2}$, т. е. временем, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества. Так, для урана ^{238}U период полураспада $\tau_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет. Именно поэтому активность урана в течение нескольких лет заметно не меняется. Для радия ^{226}Ra период полураспада $\tau_{1/2} = 1600$ лет, поэтому и активность радия больше, чем урана. Ясно, что чем меньше период полураспада, тем быстрее протекает радиоактивный распад. Для разных элементов период полураспада может изменяться от миллионных долей секунды до тысяч лет.

На примере естественного распада урана ^{238}U покажем превращения, которые через промежуточные радиоактивные изотопы приводят к устойчивому изотопу — свинцу ^{206}Pb . Приведенная ниже схема хорошо иллюстрирует периоды полураспада $\tau_{1/2}$ для различных элементов (периоды полураспада даны внизу под стрелкой, частицы, испускаемые радиоактивными элементами, — над стрелкой).



Математическое уравнение, описывающее закон радиоактивного распада, связывает значение массы $m(t)$ радиоактивного изотопа в момент времени t с начальной массой m_0 :

$$m(t) = m_0 \cdot (1/2)^{t/\tau_{1/2}}. \quad (2.8)$$

Это — показательная функция, которая должна в общем случае решаться логарифмированием.

Лишь после того как были детально исследованы различные изотопы, удалось разобраться в последовательности естественных радиоактивных превращений. Эти превращения подчи-

няются следующим правилам (закон смещения Содди — Фаянса).

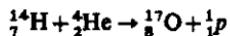
Если атом распадается с испусканием α -частицы, то порядковый номер образовавшегося элемента уменьшается на две единицы по сравнению с первоначальным элементом; масса атома понижается на 4. В результате α -распада образуется элемент, порядковым номером смещенный на две клетки к началу периодической системы.

Если атом распадается с испусканием β -частицы, порядковый номер образовавшегося элемента увеличивается на единицу по сравнению с первоначальным элементом; масса атома не изменяется. В результате β -распада образуется элемент, смещенный на одну клетку дальше к концу периодической системы.

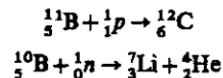
γ -Излучение не вызывает изменения ни массы, ни заряда атома.

Вышеприведенная схема распада $^{238}_{92}\text{U}$ наглядно иллюстрирует правила смещения Содди — Фаянса.

Искусственные превращения. О возможности искусственного превращения элементов мы уже упоминали. Первая реакция такого рода была осуществлена Резерфордом бомбардировкой α -частицами атомов азота:



В настоящее время, чтобы осуществить искусственные превращения, чаще используют протоны или нейтроны, например:

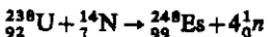


Надо помнить, что в ядерных реакциях (и в случае естественного или искусственного превращения элементов) сумма массовых чисел (сумма индексов слева вверху) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (индексы слева внизу).

В 1930 г. Э. Лоуренс создал первый в мире циклотрон (ускоритель элементарных частиц — «снарядов» для бомбардировки ядер атомов), после чего было открыто и изучено множество разнообразных ядерных реакций. В настоящее время специальная часть химии, ядерная химия, занимается изучением превращений элементов.

Особую важность представлял синтез неизвестных ранее элементов: технеция, франция, астата и др., а также всех трансурановых элементов (элементов, порядковый номер которых превышает 92). В настоящее время получено 20 трансурановых элементов (от $Z=93$ до $Z=112$ включительно). Большинство трансурановых элементов с атомными номерами 99 и выше были получены бомбардировкой тяжелыми частицами, такими, как $^{12}_{6}\text{C}$ или

$_{7}^{14}\text{N}$. Например, эйнштейний $_{99}^{248}\text{Es}$ был получен в результате бомбардировки урана-238 ядрами $_{7}^{14}\text{N}$:



О получении самых последних трансурановых элементов мы рассказали в § 1.5.

§ 2.5. Периодичность свойств атомов элементов

Открытие периодического закона и разработка периодической системы химических элементов Д. И. Менделеевым явились вершиной развития химии в XIX в. Обширная сумма знаний о свойствах 63 элементов, известных к тому времени, была приведена в стройный порядок (см. § 1.4).

Несмотря на всю огромную значимость такого открытия, периодический закон и система Менделеева представляли лишь гениальное эмпирическое обобщение фактов, а их физический смысл долгое время оставался непонятным. Причина этого заключалась в том, что в XIX в., как мы знаем, совершенно отсутствовали какие-либо представления о сложности строения атома.

Данные о строении ядра и о распределении электронов в атомах позволяют по-новому рассмотреть периодический закон и периодическую систему элементов. На базе современных представлений периодический закон формулируется так:

свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома (порядкового номера).

Периодическая таблица и электронные конфигурации атомов. Из рассмотрения электронных конфигураций атомов можно наглядно проследить периодичность свойств элементов, открытую впервые Д. И. Менделеевым.

Число электронов, находящихся на внешнем уровне в атомах элементов, располагающихся в порядке увеличения порядкового номера, периодически повторяется. Периодическое изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера объясняется периодическим изменением строения их атомов, а именно числом электронов на их внешних энергетических уровнях. По числу энергетических уровней в электронной оболочке атома элементы делятся на семь *периодов*. Первый период состоит из атомов, в которых электронная оболочка состоит из одного энергетического уровня, во втором периоде — из двух, в третьем — из трех, в четвертом — из четырех и т. д. Каждый новый период начинается тогда, когда начинает заполняться новый энергетический уровень.

В периодической системе каждый период начинается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют один элект-

рон,— атомами щелочных металлов — и заканчивается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют 2 (в первом периоде) или 8 электронов (во всех последующих) — атомами благородных газов.

Далее мы видим, что внешние электронные оболочки сходны у атомов элементов (Li , Na , K , Rb , Cs); (Be , Mg , Ca , Sr); (F , Cl , Br , I); (He , Ne , Ar , Kr , Xe) и т. д. Именно поэтому каждая из вышеприведенных групп элементов оказывается в определенной главной подгруппе периодической таблицы: Li , Na , K , Rb , Cs в I группе, F , Cl , Br , I — в VII и т. д. *Именно вследствие сходства строения электронных оболочек атомов сходны их физические и химические свойства.*

Число *главных подгрупп* определяется максимальным числом элементов на энергетическом уровне и равно 8. Число *переходных элементов* (*элементов побочных подгрупп*) определяется максимальным числом электронов на *d*-подуровне и равно 10 в каждом из больших периодов.

Поскольку в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева одна из побочных подгрупп содержит сразу три переходных элемента, близких по химическим свойствам (так называемые триады $\text{Fe} — \text{Co} — \text{Ni}$, $\text{Ru} — \text{Rh} — \text{Pd}$, $\text{Os} — \text{Ir} — \text{Pt}$), то число побочных подгрупп, так же как и главных, равно 8.

По аналогии с переходными элементами, число лантаноидов и актиноидов, вынесенных внизу периодической системы в виде самостоятельных рядов, равно максимальному числу электронов на *f*-подуровне, т. е. 14.

Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней.

Периодические свойства элементов. Периодичность свойств атомов элементов можно проиллюстрировать на самых разных их характеристиках. Перечислим важнейшие из них: радиус атома и атомный объем; потенциал ионизации; сродство к электрону; электроотрицательность атома; степени окисления; физические свойства соединений (плотность, температуры плавления и кипения).

Некоторые из этих характеристик известны из школьных курсов физики и химии, другие мы определим ниже, третьи подробно обсуждены в последующих разделах (обсуждение понятий *электроотрицательности* и *степени окисления* см. в гл. 3).

Хорошо известно, что график зависимости *атомных объемов* элементов от их атомной массы, построенный одним из предшественников Д. И. Менделеева, немецким химиком Л. Мейером (1830 — 1895), послужил одним из доказательств периодичности элементов. Эта периодичность лучше обнаруживается на графике зависимости атомного объема элементов от их атомного номера (рис. 2.5).

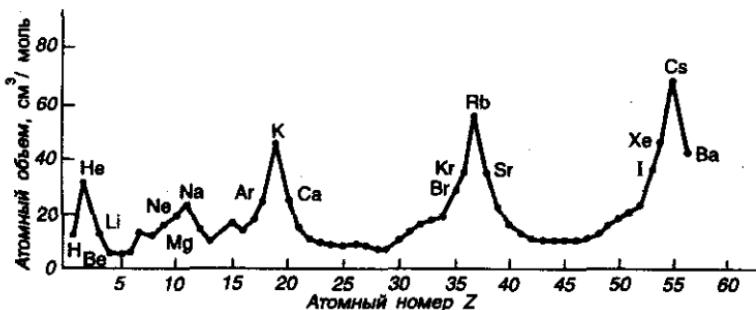


Рис. 2.5. Изменение атомного объема элементов в зависимости от их атомного номера

Атомные радиусы элементов тоже обладают периодичностью. На рис. 2.6 отчетливо видно, что атомные радиусы уменьшаются слева направо вдоль периода и увеличиваются сверху вниз вдоль группы.

Так же отчетливо обнаруживается периодичность для таких важных характеристик атомов, как потенциалы (энергии) ионизации и электроотрицательности.

Потенциал (энергия) ионизации — энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома: $X \rightarrow X^+ + e^-$.

График, представленный на рис. 2.7, ясно показывает, что энергия ионизации имеет минимальное значение для щелочных металлов, а затем вправо вдоль периода возрастает и достигает

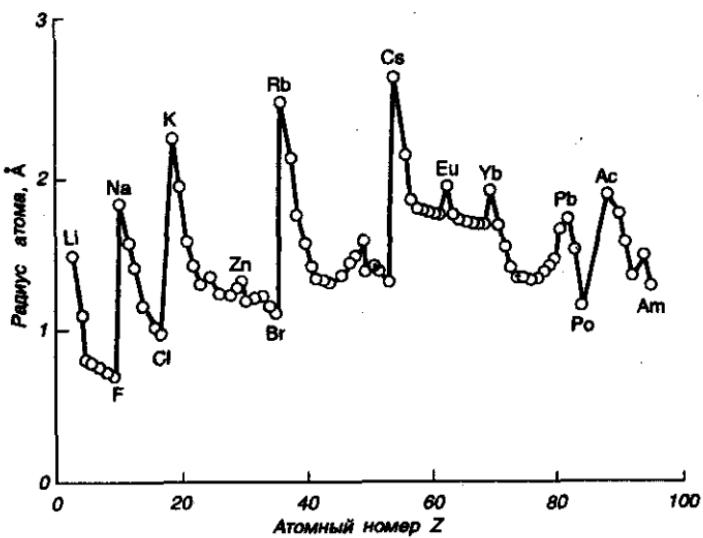


Рис. 2.6. Периодическое изменение атомных радиусов элементов в зависимости от их атомного номера

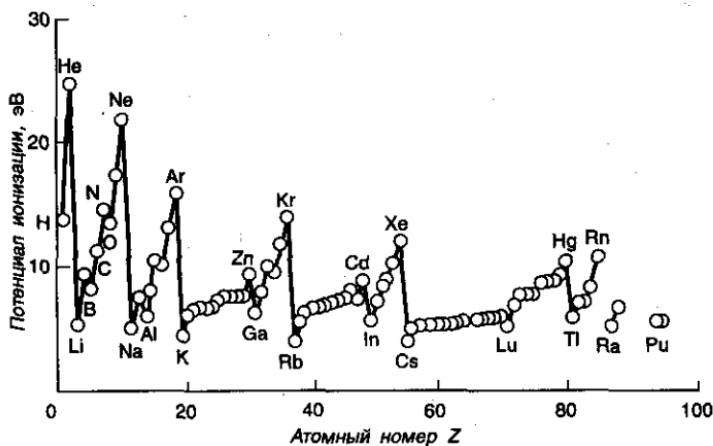


Рис. 2.7. Периодическое изменение потенциалов (энергий) ионизации элементов в зависимости от их атомного номера

максимума у благородных газов; сверху вниз вдоль группы потенциалов (энергии) ионизации уменьшаются.

Наконец, последний график (рис. 2.8) наглядно иллюстрирует, что слева направо вдоль периода электротрицательность элементов возрастает и достигает максимума у галогенов. Затем она резко уменьшается до нуля при переходе к благородным газам; сверху вниз вдоль каждой группы электротрицательность уменьшается.

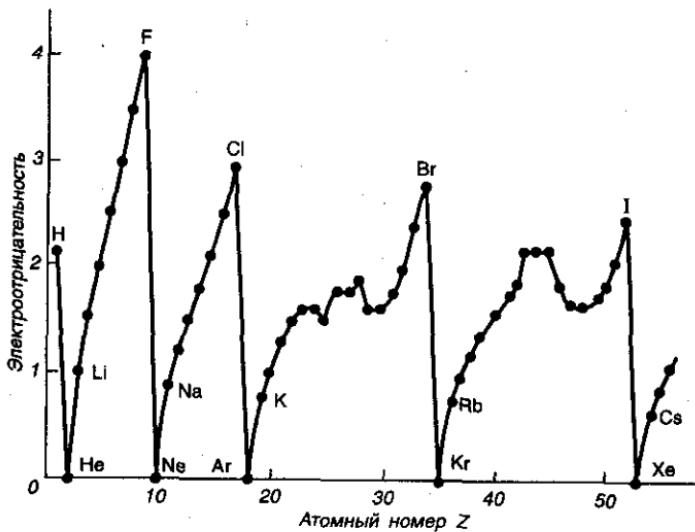


Рис. 2.8. Периодическое изменение электротрицательности с увеличением порядкового номера элементов

Следует отметить, что в физических и химических свойствах соединений также обнаруживаются периодические закономерности. Эти закономерности мы проследим на примерах самых разных классов соединений (оксидов, гидроксидов и т. д.) в разделах, посвященных этим соединениям.

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 3.1. Природа химической связи

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в обычных условиях находятся в одноатомном состоянии. Атомы остальных элементов, наоборот, в индивидуальном виде не существуют, так как могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя при этом более сложные частицы. Среди частиц, образуемых совокупностью атомов, выделяют молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы*. Следовательно, существует причина, по которой атомы «связываются» друг с другом. Эта причина получила название «химическая связь»; она обусловлена тем, что между атомами действуют электростатические силы, т. е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

Доказано, что в образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, так называемые *валентные электроны*. Именно поэтому строение валентной электронной конфигурации атомов является важнейшим фактором при рассмотрении условий образования химической связи. Наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки из двух или восьми электронов (электронные группировки благородных газов). Атомы же, имеющие на внешней оболочке менее восьми (или иногда двух) электронов, стремятся приобрести структуру благородных газов. Такая закономерность позволила сформулировать положение (*правило октета*), которое является основным при рассмотрении условий образования молекулы: *при образовании молекулы атомы стремятся приобрести устойчивую восьмизелектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки*.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам

*Иногда к отдельному типу многоатомных частиц относят различные комплексы.

(и веществам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи. Таковы ионная, ковалентная, металлическая, водородная и вандерваальсова связи.

Любая химическая связь образуется только тогда, когда сближение атомов приводит к снижению полной энергии системы (суммы кинетической и потенциальной энергий). Проиллюстрируем это утверждение на примере образования простейшей молекулы, состоящей из двух атомов.

Определяющими факторами являются *межъядерное расстояние r* и *энергия взаимодействия* атомов. На рис. 3.1 показано изменение энергии в системе из двух постепенно сближающихся атомов.

Вначале атомы разделены большим расстоянием и энергия их взаимодействия близка к нулю (область 1). При сближении атомов между ними возникает слабое вандерваальсово взаимодействие (область 2). Когда межъядерное расстояние становится сравнимо с размерами электронных оболочек атомов (область 3), между ними появляются два конкурирующих вида взаимодействия. Во-первых, притяжение, действующее между ядрами одного и электронами другого атома. Во-вторых, отталкивание, действующее между одноименно заряженными ядрами и электронами обоих атомов. В этой области превалирует притяжение и энергия продолжает уменьшаться вплоть до образования стабильной молекулы при $r = r_c$. Минимум на кривой показывает тот выигрыш в энергии, которым сопровождается объединение изолированных атомов в молекулу. При дальнейшем сближении атомов

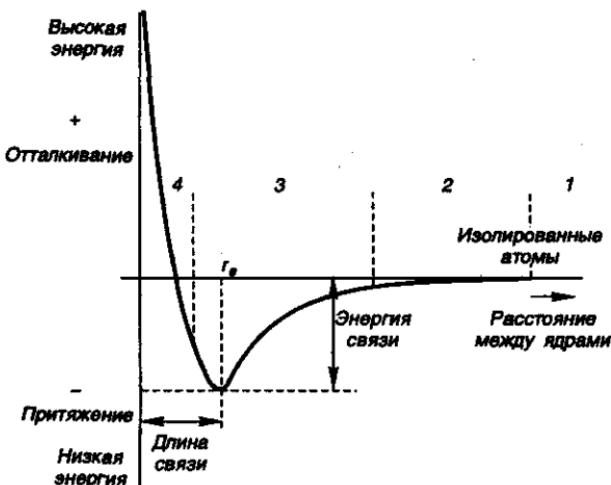


Рис. 3.1. Энергия взаимодействия двух атомов в зависимости от межъядерного расстояния

(область 4) начинают превалировать силы отталкивания, резко возрастающие на коротких расстояниях. Таким образом, из рис. 3.1 следует, что молекулы типа A_2 могут быть количественно охарактеризованы указанием равновесного межъядерного расстояния r_e и энергии связи (энергии диссоциации). Для молекул типа AB, состоящих из разных атомов, необходимо знать полярность связи, которая характеризуется электрическим моментом диполя (см. ниже).

Решение вопроса о природе химической связи стало возможным только на основе квантовой механики, основы которой отмечены в предыдущей главе. Прежде чем рассмотреть каждый из типов химических связей, конспективно определим каждую из упомянутых выше частиц.

Молекула представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из взаимодействующих электронов и нескольких ядер и способную к самостоятельному существованию. Устойчивость молекулы означает прежде всего то, что для ее разделения на атомы требуется затрата энергии.

В отличие от молекул *молекулярные ионы* — многоатомные частицы, несущие электрический заряд, сами по себе не могут образовывать какое-либо вещество, так как между ними действуют силы электростатического отталкивания. Поэтому, например, существует ион аммония NH_4^+ , но не существует вещества аммония. Электростатическое отталкивание может быть скомпенсировано лишь одновременным присутствием эквивалентного числа отрицательно заряженных ионов, скажем, ионов Cl^- . Вместе с ионами Cl^- ионы NH_4^+ образуют вещество — хлорид аммония.

Для атомов элементов, образующих ковалентные связи, характерно образование определенного числа связей. Это число называется *валентностью*. Если в состав многоатомной частицы входит атом, образующий меньшее число химических связей, чем это соответствует его валентности, то говорят, что частица обладает свободной валентностью. Такие частицы называют *свободными радикалами*. При встрече двух свободных радикалов за счет их свободных валентностей между ними возникает новая химическая связь, и пара свободных радикалов превращается в молекулу. В силу этой тенденции к поларному объединению свободные радикалы, как правило, не существуют в виде стабильного вещества. Например, существует и хорошо изучен свободный радикал $OH\cdot$ (свободный гидроксил; точкой обозначено наличие свободной валентности), но не существует вещества гидроксила.

В некоторых случаях молекулы или молекулярные ионы могут объединяться в более сложные образования, сохраняя основные черты своего строения и способность выделяться в неизмен-

ном виде при определенных изменениях условий. Например, аммиак реагирует с ионами серебра, давая частицы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Эти частицы в определенных условиях распадаются на исходный ион Ag^+ и молекулы аммиака. Такие образования в химии называются комплексами. Типы комплексов разнообразны. Они играют исключительную роль в биологических системах. Например, важнейшая черта биологических катализаторов (ферментов) — способность образовывать комплексы с субстратами — молекулами, которые превращаются в продукты реакции при действии ферментов.

§ 3.2. Ковалентная связь

Существуют два принципиальных механизма образования ковалентной связи — обменный и донорно-акцепторный.

Обменный механизм образования ковалентной связи. Пусть имеются два отдельных, изолированных атома водорода H' и H'' (рис. 3.2). При сближении этих атомов силы электростатического взаимодействия — силы притяжения электрона атома H' к ядру атома H'' и электрона атома H'' к ядру атома H' — будут возрастать: атомы начнут притягиваться друг к другу. Одновременно будут возрастать и силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и между электронами этих атомов. Это приведет к тому, что атомы смогут сблизиться между собой настолько, что силы притяжения будут полностью уравновешены силами отталкивания. Расчет этого расстояния (длины ковалентной связи) показывает, что атомы сблизятся настолько, что электронные оболочки, участвующие в образовании связи, начнут перекрываться между собой (сравните между собой рис. 3.1 и рис. 3.2). Это приводит к тому, что электрон, двигавшийся ранее в поле притяжения только одного ядра, получит возможность

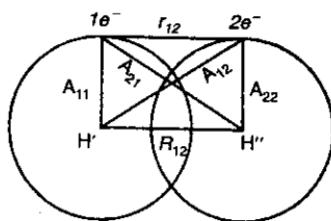


Рис. 3.2. Взаимодействие двух атомов водорода. Каждый электрон притягивается ядром собственного атома (A_{11} , A_{22}) и ядром соседнего атома (A_{12} , A_{21}). Кроме того, существует отталкивание между электронами (r_{12}) и двумя ядрами (R_{12}).

перемещаться и в поле притяжения другого ядра. В какой-то момент времени то вокруг одного, то вокруг другого атома будет возникать заполненная оболочка благородного газа (такой процесс может происходить только с электронами, обладающими противоположно направленными проекциями спина). При этом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам.

Область перекрытия между электронными оболочками имеет повышенную электронную плотность, которая уменьшает отталкивание между ядрами и способствует образованию **ковалентной связи**.

Таким образом, связь, осуществляемая за счет образования электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется **ковалентной**.

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Так, образование молекулы HCl из атомов водорода и хлора происходит также за счет общей пары электронов, однако эта пара в большей мере принадлежит атому хлора, нежели атому водорода, поскольку электроотрицательность хлора гораздо больше, чем водорода (см. ниже).

Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называют **неполярной**, а образованной разными атомами — **полярной**.

Полярность связи количественно оценивается **дипольным моментом** μ , который является произведением длины диполя l — расстояния между двумя разными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ — на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Принято считать, что дипольный момент является величиной векторной и направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Так, для простейших двухатомных молекул дипольный момент связи равен дипольному моменту молекулы.

Напротив, в молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна, а молекула в целом неполярна ($\mu=0$), так как молекула

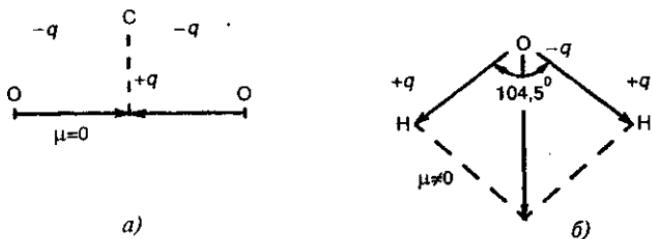


Рис. 3.3. Электрические моменты диполей молекул CO_2 и H_2O

$O = C = O$ линейна, и дипольные моменты связей $C = O$ компенсируют друг друга (рис. 3.3, а). Наконец, наличие дипольного момента в молекуле воды (рис. 3.3, б) означает, что она *нелинейна*, т. е. связи $O - H$ расположены под углом, не равным 180° (рис. 3.3).

В табл. 3.1 указаны электрические моменты диполей некоторых молекул.

Таблица 3.1. Электрические моменты диполей молекул μ , Кл·м

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$
HF	6,4	NH ₃	4,9	H ₂ O	6,1
HCl	3,5	PH ₃	1,8	SO ₂	5,4
HBr	2,6	CO	0,4	C ₆ H ₅ Cl	5,5
HI	1,3	CO ₂	0	CCl ₄	0

Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между чисто ионной и ковалентной неполярной. Наряду с дипольными моментами для оценки степени ионности (полярности) связи используют и другую распространенную характеристику, называемую электроотрицательностью.

Электроотрицательность — это способность атома притягивать к себе валентные электроны других атомов. Электроотрицательность (ЭО) не может быть измерена или выражена в единицах каких-либо физических величин, поэтому для количественного определения ЭО предложено несколько шкал, наибольшее признание и распространение из которых получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом.

Таблица 3.2. Значения ЭО элементов по Полингу

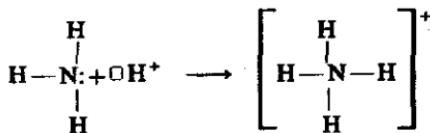
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1						
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

По шкале Полинга ЭО фтора (наиболее электроотрицательного из всех элементов) условно принята равной 4,0; на втором месте находится кислород, на третьем — хлор. Водород и типичные неметаллы находятся в центре шкалы; значения их ЭО

близки к 2. Большинство металлов имеют значения ЭО, приблизительно равные 1,7 или меньше. Отметим, что ЭО — безразмерная величина.

Нетрудно обнаружить закономерность — шкала ЭО в общих чертах напоминает периодическую систему элементов. Шкала позволяет оценить степень ионности (полярности) связи. Если разность ЭО атомов больше 1,8 — 2,0, то электронная пара, осуществляющая связь, полностью переходит к одному из атомов, и оба атома превращаются в ионы — реализуется *ионная связь* (см. § 3.3).

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Донорно-акцепторный механизм заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары *донора* (поставщика электронов) в общее пользование донора и другого атома — *акцептора*, предоставляющего для этой пары свободную орбиталь. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония (точками обозначены электроны внешнего уровня атома азота, пустым квадратиком — свободная 1s-орбиталь иона водорода):

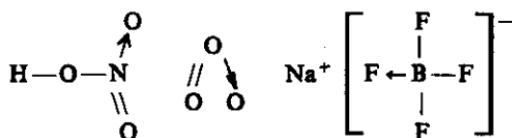


В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что все связи H — N, образованные по различным механизмам, равноценны. Это обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали 2s- и 2p-электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали (здесь осуществляется *sp³-гибридизация* — см. ниже).

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, но имеющие небольшое число неспаренных электронов. Для элементов II периода такая возможность кроме атома азота имеется у кислорода (две неподеленные пары) и у фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H⁺ в водных растворах никогда не бывает в свободном состоянии, так как из молекул воды H₂O и иона H⁺ всегда образуется ион гидроксония H₃O⁺. Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в написании сохраняется символ H⁺.

Донорно-акцепторная связь весьма распространена в неорганической химии. Приведем в качестве примера молекулы

HNO_3 , O_3 и NaBF_4 (связи, возникшие в результате донорно-акцепторного механизма, изображены стрелками):



§ 3.3. Ионная связь

Природу ионной связи, структуру и свойства ионных соединений можно объяснить электростатическим взаимодействием ионов.

Ионная связь — электростатическое притяжение между ионами, образованными путем практически полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика ($> 1,8$ по шкале Полинга — см. § 3.2). Ионная связь — предельный случай полярной ковалентной связи.

Материал предыдущей главы показывает (см. § 3.2), что атомы одних элементов проявляют преимущественную тенденцию к потере электронов с превращением их в положительно заряженные ионы (каптионы), атомы же других элементов, наоборот, стремятся приобрести электроны, переходя при этом в отрицательно заряженные ионы (анионы).

Способность элементов образовывать простые ионы обусловлена электронной конфигурацией их атомов, а также величинами их электроотрицательностей, энергий ионизации и сродства к электрону (см. § 2.5). Понятно, что легче всего катионы образуют элементы с малыми энергиями (потенциалами) ионизации — щелочные и щелочно-земельные металлы. Образование же в условиях обычных химических превращений простых катионов других элементов менее вероятно, так как это связано с затратой большой энергии на ионизацию атомов.

Простые анионы легче всего образуют *p*-элементы VII группы вследствие их высокого сродства к электрону. Присоединение одного электрона к атомам кислорода, серы, углерода, некоторым другим элементам сопровождается выделением энергии. Присоединение же последующих электронов с образованием свободных многозарядных простых анионов места не имеет.

Поэтому соединения, состоящие из простых ионов, немногочисленны. Легче всего они образуются при взаимодействии щелочных и щелочно-земельных металлов с галогенами (см. значения их ЭО, энергий ионизации, сродства к электрону и электронные конфигурации в соответствующих разделах).

Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Основные свойства ионной связи — ненаправленность и ненасыщаемость. Электрические заряды ионов обусловливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединения. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Иначе говоря, ионная связь в отличие от ковалентной характеризуется **ненаправленностью**.

Понятно, что взаимодействие друг с другом двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей. В силу этого у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной ионная связь характеризуется также **ненасыщаемостью**.

Структура и прочность ионных соединений. Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов, поэтому координационное число в «чисто» ионных соединениях не только зависит от специфики электронной конфигурации элементов, но и определяется соотношением размеров ионов. Так, при соотношении ионных радиусов в пределах 0,41 — 0,73 имеет место октаэдрическая координация ионов, при соотношении 0,73 — 1,37 — кубическая координация и т. д. Например, при взаимодействии ионов Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ нм}$) и Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$), соотношение значений радиусов которых равно 0,54, возникает октаэдрическая координация. Подобная взаимная координация ионов достигается при образовании *простой кубической кристаллической решетки хлорида натрия*, в узлах которой находятся ионы натрия (темные кружочки) и ионы хлора (светлые кружочки) (рис. 3.4).

Таким образом, весь кристалл поваренной соли представляет собой как бы одну огромную макромолекулу, состоящую из огромного числа ионов $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_n$. Поэтому для ионных соединений понятие простых двухатомных молекул типа NaCl

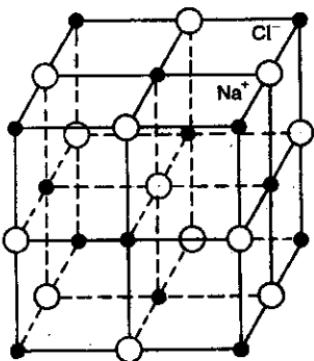


Рис. 3.4. Кристаллическая решетка хлорида натрия

или CsBr при обычных условиях теряет смысл. Отдельные молекулы типа NaCl существовать все же могут, но лишь в газовой фазе при очень высоких температурах (температура плавления NaCl составляет 800°C , температура кипения — 1450°C) и низких давлениях, когда вероятность столкновения между молекулами мала.

Однако энергия разрыва ионной связи не определяется только энергией притяжения ионов, так как не существует молекул, которые, находясь в основном состоянии, распадались бы в газовой фазе на ионы. Это следует из того, что работа, затрачиваемая на ионизацию атома металла, не компенсируется энергией, выделяющейся при присоединении электрона к атому галогена. Так, минимальная энергия ионизации атома цезия ($3,89\text{ эВ}$) пре-восходит максимальную энергию сродства к электрону, которой обладает атом хлора ($3,83\text{ эВ}$)*. Таким образом, даже такая «предельно ионная» молекула, как хлорид цезия, фактически не является ионной на 100%.

Важной характеристикой химических связей является энергия связи (см. § 3.1 и рис. 3.1) — энергия, необходимая для разрыва химической связи в каждой из молекул, составляющих один моль вещества. Энергии ковалентных и ионных связей обычно велики и составляют величины порядка 100 — 800 кДж/моль.

§ 3.4. Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер и отличающиеся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления и кипения, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи — металлической связи.

Металлическая связь — связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число ковалентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из

*Энергия ионизации — это энергия, необходимая для удаления одного электрона из атома. Энергия сродства к электрону — это энергия, выделяющаяся в результате присоединения электрона к атому. Энергия сродства к электрону эквивалентна энергии ионизации соответствующего отрицательного иона; $1\text{ эВ} = 96,48\text{ кДж/моль}$.

атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа». Как следствие, металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. *В случае металлов невозможно говорить о направленности связей, так как валентные электроны распределены по кристаллу равномерно.* Именно этим и объясняется, например, пластичность металлов, т. е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связи.

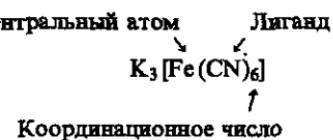
Металлическая связь отличается от ковалентной также и по прочности: ее энергия в 3—4 раза меньше энергии ковалентной, а также ионной связи. Тем не менее величины энергий связи в металлах близки к значениям энергии ионных и ковалентных связей. Об этом свидетельствуют, в частности, высокие температуры кипения металлов, например 357 °C (Hg), 880 °C (Na), 3000 °C (Fe) и т. д.

§ 3.5. Межмолекулярные химические связи

Важно подчеркнуть, что химические связи образуются не только между индивидуальными атомами, но также и между отдельными молекулами, при этом образуются более сложные молекулярные образования, например комплексные соединения.

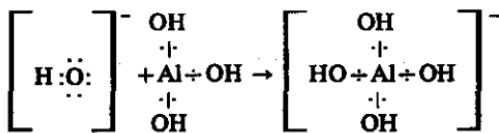
Комплексные соединения. Заметим, что общепризнанного определения понятия «комплексное соединение» нет. Это обусловлено разнообразием комплексных соединений и их характерных свойств. Тем не менее часто можно встретить следующее определение.

Комплексные соединения — сложные вещества, в которых можно выделить *центральный атом* (комплексообразователь) и связанные с ним молекулы и ионы — *лиганды*. Центральный атом и лиганды образуют *комплекс (внутреннюю сферу)*, который при записи формулы комплексного соединения заключают в квадратные скобки. Число лигандов во внутренней сфере называется *координационным числом*. Молекулы и ионы, окружающие комплекс, образуют *внешнюю сферу*. Проиллюстрируем сказанное выше на примере комплексной соли гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (так называемая *красная кровяная соль*):



Центральными атомами могут быть ионы переходных металлов или атомы некоторых неметаллов (P, Si). Типичные лиганды: OH^- , H_2O , NH_3 , CN^- , CO . Лиганды связаны с центральным атомом *донорно-акцепторной связью*.

Проиллюстрируем это на примере образования комплексных солей алюминия типа $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Именно донорно-акцепторный механизм образования связи помогает понять причину амфотерности гидроксида алюминия: в молекулах $\text{Al}(\text{OH})_3$ вокруг атома алюминия имеется 6 электронов — незаполненная электронная оболочка. Для завершения этой оболочки не хватает двух электронов. И когда к гидроксиду алюминия прибавляют раствор щелочи, содержащей большое количество гидроксильных ионов, каждый из которых имеет отрицательный заряд и три неподеленные пары электронов (OH^-), то ионы гидроксида атакуют атом алюминия и образуют тетрагидроксалиюминат-ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Этот ион имеет отрицательный заряд (переданный ему гидроксид-ионом) и полностью завершенную восьмизаделенную оболочку вокруг атома алюминия:



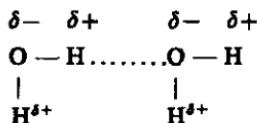
Водородная связь. Само название подчеркивает, что в образовании этого типа связи принимает участие атом водорода. **Водородные связи** могут образовываться в тех случаях, когда атом водорода связан с электроотрицательным атомом, который смещает на себя электронное облако, создавая при этом положительный заряд δ^+ на водороде.

Водородная связь — связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы*.

Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.

В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между двумя молекулами воды. Связи O — H в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда δ^- на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд δ^+ и может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды:

*Существуют также и внутримолекулярные связи (см. окончание данного раздела).



Водородная связь обычно схематично изображается точками.

Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным, таким, что даже в парах воды присутствуют димеры и тримеры состава $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т. д. В растворах же могут возникать длинные цепи ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n$.

О сравнительной способности атомов различных элементов образовывать водородные связи можно судить по температурам кипения или плавления их водородных соединений. На рис. 3.5 показаны температуры кипения водородных соединений элементов IV, V, VI и VII группы.

Согласно изменению молекулярных масс, ожидаемый ход кривых наблюдается только для гидридов элементов IV группы (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4), в трех других рассмотренных группах обнаруживаются аномально высокие температуры кипения для NH_3 , HF и H_2O , которые и объясняются образованием водородных связей между молекулами этих веществ.

Казалось бы, что наиболее прочная водородная связь должна была бы существовать у HF (фтор наиболее электроотрицательный элемент), однако, как видно из рис. 3.5, самая высокая температура кипения у воды. Объясняется это тем, что каждая молекула воды может образовывать две водородные связи, тогда как каждая молекула фтороводорода — только одну.

Таким образом, водородные связи могут образовываться, если есть полярная $\text{X} - \text{H}$ -связь и свободная пара электронов

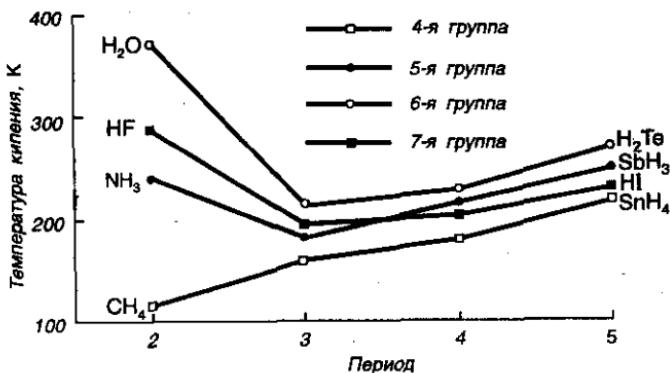


Рис. 3.5. Изменение температур кипения гидридов различных элементов

атома второго периода. Например, молекулы органических соединений, содержащие группы —OH, —COOH, —CONH₂, —NH₂ и др., часто ассоциированы вследствие образования водородных связей. Например, типичные случаи ассоциации наблюдаются для спиртов и органических кислот.

Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы, если в этой молекуле имеются группы с донорной и акцепторной способностью. Одним из наиболее известных примеров влияния внутримолекулярной водородной связи на структуру является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Молекула ДНК свернута в виде двойной спирали. Две нити этой спирали связаны друг с другом водородными связями.

Энергии водородных связей обычно имеют значения порядка 20—40 кДж/моль.

Вандерваальсовая связь. Все вещества в зависимости от внешних условий (температуры и давления — подробнее об этом см. в § 4.1) могут существовать в различных агрегатных состояниях. Вещества при температурах вблизи 0 К (абсолютном нуле) существуют в твердом состоянии. Температура, как известно, неразрывно связана с кинетической энергией двигающихся молекул, при понижении температуры кинетическая энергия каждой молекулы уменьшается, увеличивается время движения молекулы без столкновения с другими молекулами (длина свободного пробега).

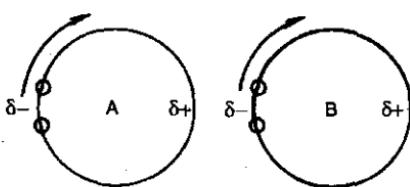


Рис. 3.6. Схема возникновения наведенных дипольных моментов, приводящих к слабому вандерваальсовому взаимодействию

у молекулы могут возникать наведенные диполи, и между ними возникают так называемые индукционные силы притяжения.

Вид взаимодействия за счет возникновения наведенных дипольных моментов и называется *вандерваальсовой связью* (или межмолекулярным взаимодействием). Энергия такой связи намного (в сотни раз) меньше энергий ковалентных, ионных или металлических.

Отмеченные факты способствуют тому, что при низких температурах оказывается возможным «согласованное» движение электронов, подобно тому как показано на рис. 3.6.

При согласованном движении электронов

§ 3.6. Валентность и степень окисления

Способность атомов к образованию химических связей характеризуют валентностью.

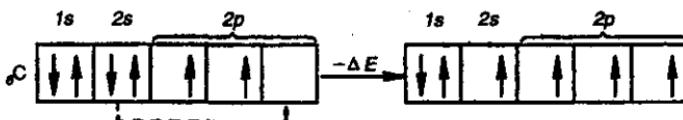
Валентность — это число химических связей, образованных данным атомом в соединении. Под числом химических связей подразумевают число общих пар электронов. Следовательно, понятие валентности применимо только к соединениям с ковалентным типом связи или к молекулам в газовой фазе. В кристаллах ионных соединений и металлов общих пар электронов нет, поэтому понятие валентности не имеет смысла.

Современные представления о природе химической связи основаны на электронной (спиновой) теории валентности, в соответствии с которой атомы, образуя связи, стремятся к достижению наиболее устойчивой (т. е. имеющей наименьшую энергию) электронной конфигурации. При этом электроны, принимающие участие в образовании химических связей, называются валентными.

Согласно спиновой теории, принято считать, что валентность атома в первую очередь определяется числом его неспаренных электронов, способных участвовать в образовании химических связей с другими атомами; понятно, что валентность всегда выражается небольшими целыми числами.

Оценить валентные возможности атомов можно по их электронным конфигурациям. Рассмотрим в качестве примера атом углерода. Он имеет четыре валентных электрона: в основном состоянии атома два электрона неспарены ($2p^2$) и два спарены ($2s^2$). В этом состоянии атом может образовывать три ковалентные связи: две по обменному механизму за счет неспаренных электронов и одну донорно-акцепторную связь за счет пары электронов. Именно поэтому в молекуле оксида углерода (CO) валентность углерода (так же, как и атома кислорода) равна трем.

В определенных условиях (при затрате некоторого количества энергии) пару электронов $2s^2$ можно разъединить («распарить») путем перевода одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$:

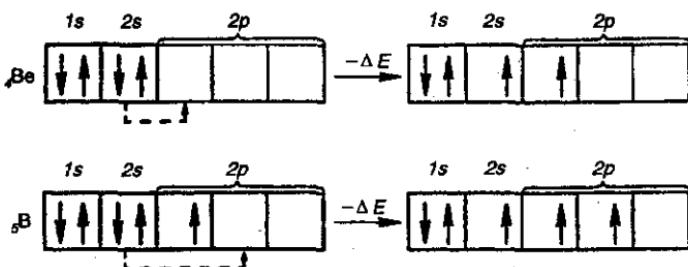


В таком состоянии атом углерода может образовывать соединения, где он будет четырехвалентен.

Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии (ΔE), и, казалось бы, он не выгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть весь баланс об-

разования связей. Дело в том, что при переходе одного из электронов $2s$ в состояние $2p$ получается состояние атома, в котором он может образовывать уже не две, а четыре связи. При образовании химической связи обычно выделяется энергия, поэтому появление двух новых валентностей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию ΔE , затраченную на распаривание $2s$ -электронов.

Опыты доказали, что *энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей*. Этим и объясняются истинные валентности Be, B и многих других элементов в образуемых ими химических соединениях:



В качестве противоположного примера, когда распаривание невыгодно, рассмотрим атом азота. Он имеет пять валентных электронов: в основном состоянии атома три электрона неспарены ($2p^3$) и два спарены ($2s^2$). В этом состоянии атом азота может образовывать четыре ковалентные связи: три по обменному механизму за счет неспаренных электронов и одну донорно-акцепторную связь за счет пары электронов.

Чтобы образовать пятую связь, атом азота должен распарить $2s$ -электроны. Сделать это можно только путем перевода одного электрона с подуровня $2s$ на подуровень $3s$. Однако разница в энергиях между этими подуровнями очень велика, и энергия, затраченная на распаривание, не компенсируется энергией новой химической связи. Следовательно, образование пятивалентного атома азота — энергетически невыгодный процесс; именно поэтому соединений пятивалентного азота *не существует*.

В заключение необходимо специально отметить следующее: для установления валентности элемента в определенном соединении необходимо рассматривать образование каждой химической связи с учетом ее конкретного типа. Формальное перенесение правил определения валентности в «классических» ковалентных соединениях на соединения с другими типами химических связей, как правило, неверно характеризует способности атомов такого соединения взаимодействовать между собой. Поэтому, например, в комплексных (координационных) соединениях способность центрального атома образовывать химические связи

характеризуется не привычной ковалентной валентностью, а так называемым координационным числом (см. § 3.7). Было найдено, что координационные числа атомов могут превышать их возможную валентность в ковалентных соединениях. Так, в карбониле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ атом железа связан с пятью лигандными группами. Химическая связь в подобных соединениях не может быть описана с помощью представлений только о двухэлектронных («двухцентровых») связях и обусловлена образованием «многоцентровой» связи. Электростатическая теория ионной химической связи привела к формулировке понятия *степени окисления*, играющего ключевую роль при рассмотрении ионных соединений.

Степень окисления элементов. Как отмечено выше, способность атома образовывать ионную связь характеризуют понятием *степени окисления* элемента.

Степень окисления — условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер.

Исходя из представлений об электроотрицательности элементов, принято считать, что более электроотрицательный атом, смещающий к себе полностью одну электронную пару, приобретает заряд 1^- . Неполярная ковалентная связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления.

При определении степеней окисления используют следующие правила:

1) сумма степеней окисления атомов в любой частице равна ее электрическому заряду. Следовательно, степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю;

2) в соединениях фтор всегда проявляет степень окисления -1 ;

3) степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 (кроме OF_2 , H_2O_2 и др.);

4) степень окисления водорода равна $+1$ в соединениях с неметаллами (H_2O , NH_3 и т. д.) и -1 в соединениях с металлами (KH , CaH_2);

5) степень окисления металлов всегда положительна (кроме простых веществ). Степень окисления металлов главных подгрупп равна номеру группы. Степень окисления металлов побочных подгрупп может принимать несколько значений, например:
 NaCl , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO_3 ;

6) максимальная положительная степень окисления равна номеру группы (исключения — Cu^+ , Au^+). Минимальная степень окисления равна номеру группы минус восемь. Например:
 $\text{H}_3\text{N}^+ \text{O}_3$, NH_3 .

Понятие степени окисления введено в предположении о полном смещении пар электронов к тому или другому атому (показывая при этом заряд ионов в образующемся соединении). В полярных соединениях степень окисления означает число электронов, лишь смещенных от данного атома к атому, связанному с ним.

Совсем формальным понятие степени окисления становится, когда оно используется при рассмотрении ковалентного соединения.

Различие между понятиями степени окисления и валентности в ковалентных соединениях наглядно можно проиллюстрировать на хлоропроизводных метана: валентность углерода везде равна четырем, а степень окисления его (считая степени окисления водорода +1 и хлора -1 во всех соединениях) в каждом соединении разная:



Таким образом, нужно помнить, что *степень окисления* — *условное, формальное понятие* и чаще всего не характеризует реальное состояние атома в молекуле.

Однако это понятие широко используется в химической литературе и полезно особенно при описании окислительно-восстановительных реакций.

§ 3.7. Пространственное строение молекул

Представления о природе ковалентных связей с учетом типа орбиталей, участвующих в образовании связи, позволяют делать выводы о форме молекул.

Если химическая связь образуется с помощью электронов σ -орбиталей, как, например, в молекуле H_2 , то в силу сферической формы σ -орбиталей не существует никакого преимущественного направления в пространстве при образовании связей. Электронная плотность в случае p -орбиталей распределена в простран-

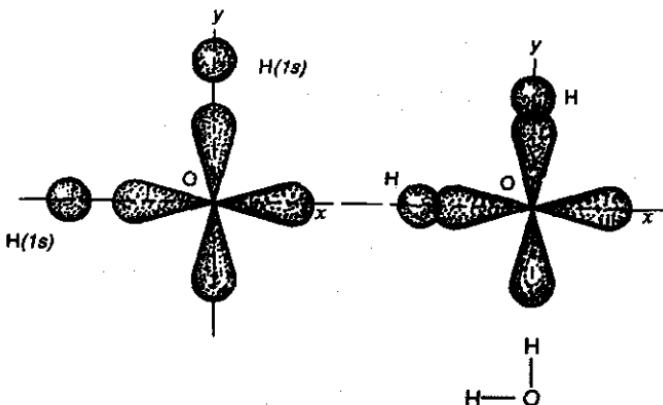


Рис. 3.7. Схема образования связей в молекуле воды

стве неравномерно, поэтому появляется некоторое выделенное направление, вдоль которого наиболее вероятно образование ковалентной связи.

Рассмотрим примеры, которые позволяют понять общие закономерности в направленности химических связей. Обсудим формирование связей в молекуле воды H_2O , которая образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, которые занимают две p -орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют неспаренные $1s$ -электроны. Ясно, что угол между двумя связями $\text{O} - \text{H}$ должен быть прямым или близким к нему (рис. 3.7).

Очевидно, что прямыми должны быть углы между связями в молекулах H_2O , H_2S , F_2O , Cl_2O , PH_3 , PCl_3 и т. д. Действительные значения углов между связями отличаются от теоретических (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Экспериментальные значения углов между связями

Молекула	Связь, образующая валентный угол	Экспериментальные значения валентного угла, °
H_2O	$\text{H} - \text{O} - \text{H}$	104,5
H_2S	$\text{H} - \text{S} - \text{H}$	92
H_2Se	$\text{H} - \text{Se} - \text{H}$	91
NH_3	$\text{H} - \text{N} - \text{H}$	107
PH_3	$\text{H} - \text{P} - \text{H}$	94
AsH_3	$\text{H} - \text{As} - \text{H}$	92
PF_3	$\text{F} - \text{P} - \text{F}$	104
PBr_3	$\text{Br} - \text{P} - \text{Br}$	100
PI_3	$\text{I} - \text{P} - \text{I}$	98

Увеличение валентных углов ($>90^\circ$) объясняется взаимным отталкиванием не связанных друг с другом атомов, которое не учитывалось при «предсказании» углов между связями. Так, взаимное отталкивание атомов водорода в молекуле H_2S слабее, чем в молекуле H_2O (так как радиус атома серы больше радиуса атома кислорода), поэтому и валентный угол $\text{H} - \text{S} - \text{H}$ ближе к 90° , чем угол $\text{H} - \text{O} - \text{H}$.

Гибридизация орбиталей. Рассмотрим образование молекулы метана CH_4 . Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами: одним s -электроном и тремя p -электронами — $1s^2 2s^1 2p^3$.

Рассуждая аналогично тому, как в случае H_2O или NH_3 , можно было бы предполагать, что атом углерода будет об-

разовывать три связи С — Н, направленные под прямым углом друг к другу (*p*-электроны), и одну связь, образованную *s*-электроном, направление которой было бы произвольным, поскольку *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию.

Тогда следовало ожидать, что три связи С — Н в СН₄, окажутся направленными *p*-связями и совершенно одинаковыми, а четвертая связь есть ненаправленная *s-s*-связь и отличается от первых трех.

Однако экспериментальные данные показали, что все четыре связи С — Н в молекуле метана СН₄ одинаковы и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет 109,5°).

Объяснение этого факта было дано американским химиком Л. Полингом. Ввиду относительной близости значений энергии 2*s*- и 2*p*-электронов эти электроны могут взаимодействовать между собой в ходе образования химической связи с электронами другого атома, давая четыре новых равноценных гибридных электронных облака. Это явление было названо *гибридизацией* атомных орбиталей.

Четыре совершенно одинаковые *sp*³-гибридные орбитали атома углерода расположены под углом 109,5° друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 3.8). На рисунке видно, что гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра.

Это обуславливает более сильное перекрывание гибридных орбиталей с орбиталями электронов других атомов по сравнению с перекрыванием «обычных» *s*- и *p*-орбиталей и приводит к образованию более прочных связей.

Гибридизация оказывается характерной не только для соединений атома углерода. Гибридизация орбиталей происходит всегда, когда в образовании связей участвуют электроны, принадлежащие к различным типам орбиталей.

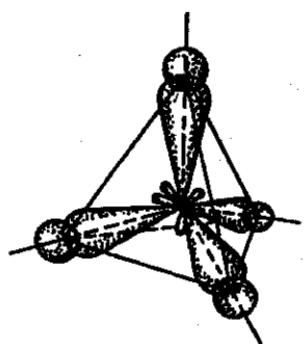


Рис. 3.8. Расположение *sp*³-гибридных орбиталей в молекуле метана

Рассмотрим примеры различных видов гибридизации *s*- и *p*-орбиталей. Гибридизация одной *s*- и одной *p*-орбиталей (*sp*-гибридизация) происходит при образовании молекул галогенидов элементов II группы (Be, Mg, Zn и др.). Атомы этих элементов в основном состоянии имеют на внешнем слое два спаренных *s*-электрона. В результате возбуждения один из электронов *s*-орбитали переходит на близкую по энергии *p*-орбиталь, т. е. появляются два неспаренных электрона, один из которых занимает *s*-, а другой *p*-орбиталь. При возникновении химической связи

эти две различные орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (тип гибридизации — sp), направленные под углом 180° друг к другу, т. е. эти две связи имеют противоположное направление (рис. 3.9).

Экспериментальное определение структуры молекул BeX_2 , ZnX_2 , HgX_2 и т. д. (X — галоген) показало, что эти молекулы действительно являются линейными.

Остановимся подробнее на структуре молекулы ацетилена C_2H_2 . В молекуле ацетилена каждый атом углерода находится в sp -гибридном состоянии, образуя две гибридные связи, направленные под углом 180° друг к другу. Как в случае связей $\text{C} - \text{C}$, так и в случае связей $\text{C} - \text{H}$ возникает общее двухэлектронное облако, образующее σ -связь. σ -Связью называют связь, возникающую при обобществлении электронных облаков двух атомов, если облака перекрываются по линии, соединяющей атомы.

Но в молекуле ацетилена в каждом из атомов углерода содержится еще по два p -электрона, которые не принимают участия в образовании σ -связей. Молекула ацетилена имеет плоский линейный «скелет», поэтому оба p -электронных облака в каждом из атомов углерода выступают из плоскости молекулы в перпендикулярном к ней направлении. При этом происходит также некоторое взаимодействие электронных облаков, но менее сильное, чем при образовании σ -связей. В итоге в молекуле ацетилена образуются еще две ковалентные углерод-углеродные связи, называемые π -связями (рис. 3.10).

В общем случае π -связью можно назвать ковалентную связь, образованную при перекрывании атомных орбиталей вне линии, соединяющей атомы.

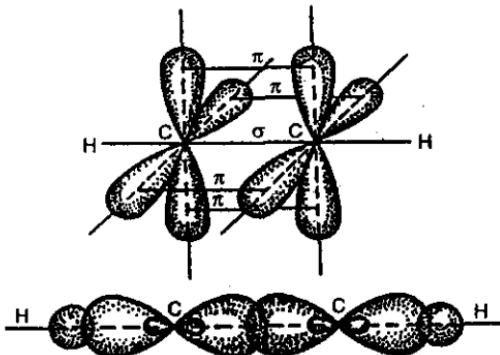


Рис. 3.10. Структура молекулы ацетилена.



Рис. 3.9. Взаимное расположение гибридных sp -орбиталей

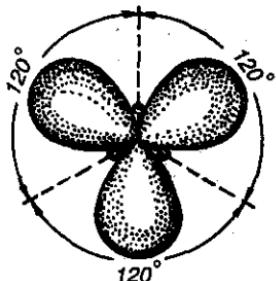


Рис. 3.11. Взаимное расположение гибридных sp^2 -орбиталей

на — один s - и два p -электрона. В этом случае при образовании соединений бора происходит гибридизация одной s - или двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, расположенные под углом 120° друг к другу (рис. 3.11).

Действительно, эксперименты показали, что такие соединения, как BF_3 , $AlCl_3$, а также этилен и бензол имеют плоское строение, и все три связи $B - F$, например, в молекуле BF_3 расположены под углом 120° друг к другу.

Посредством образования sp^2 -гибридных орбиталей как раз и объясняются структуры непредельных углеводородов с двойными связями. Например, для такой молекулы, как этилен, схематично можно изобразить следующую структуру (рис. 3.12).

Как видно, у каждого атома углерода есть σ -связи, образованные sp^2 -гибридными облаками, кроме того, между атомами углерода образуется π -связь за счет перекрывания p -орбиталей. Таким образом, *двойные углерод-углеродные связи состоят из одной σ - и одной π -связи*.

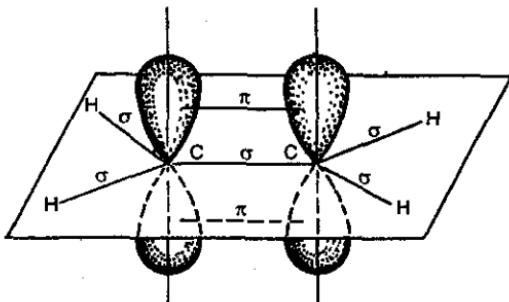


Рис. 3.12. Структура молекулы этилена

Мы разобрали случай образования кратных связей между атомами углерода для молекулы ацетилена — случай образования тройной связи, которая состоит из одной σ - и двух π -связей. σ -Связи являются более прочными, чем π -связи, чем объясняется большая реакционная способность непредельных углеводородов по сравнению с предельными (см. гл. 2.4).

Еще один вид гибридизации s - и p -орбиталей осуществляется в соединениях бора, алюминия или углерода (этilen, бензол). Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона

Мы рассмотрели наиболее простые типы гибридизации. Известны и более сложные типы гибридизации, например с участием d -электронов, которые мы рассматривать не будем.

Кроме того, полезно отметить, что структура ряда молекул в равной степени хорошо описывается как с привлечением модели гибридизации орбиталей, так и на базе более простых представлений (это было продемонстрировано на примере молекул H_2O , NH_3 , и др.). Так, например, структура молекулы аммиака легко интерпретируется и с позиций sp^3 -гибридизации. При образовании связей $\text{N} - \text{H}$ происходит гибридизация одной s - и трех p -орбиталей атома азота. Три sp^3 -гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей $\text{N} - \text{H}$, а четвертая орбиталь занята неподеленной электронной парой. Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Угол между связями $\text{N} - \text{H}$ несколько отличается от характерного для sp^3 -гибридизации значения $109,5^\circ$ — она равна 107° (см. табл. 3.2).

Глава 4 СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

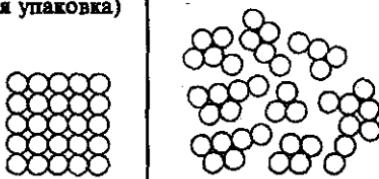
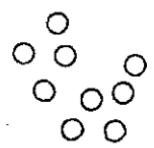
§ 4.1. Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел

В повседневной практике химику редко приходится иметь дело с отдельными, не взаимодействующими друг с другом частицами (атомы, молекулы или ионы) и гораздо чаще — с реальными веществами, представляющими собой совокупность большого числа взаимодействующих между собой частиц. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: *твердое, жидкое, газообразное и плазменное*. Жидкости имеют промежуточную природу между твердыми веществами и газами (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Различные агрегатные состояния вещества в зависимости от природы частиц и характера взаимодействия между ними

Агрегатное состояние	Твердое вещество	Жидкость	Газ
Притяжение между частицами	Сильное	Умеренное	Слабое
Движение частиц	Отсутствует	Умеренное	Сильное
Расстояния между частицами	Малое	Малое	Большое

Продолжение табл. 4.1

Агрегатное состояние	Твердое вещество	Жидкость	Газ
Упорядоченность структуры	Высокая (кристаллическая упаковка)	Невысокая (клusterы частиц) 	Отсутствует 

Например, силы притяжения между частицами (атомами, ионами или молекулами) в жидкости имеют промежуточные значения между этими силами в твердых веществах и в газах. Частицы жидкости могут удерживаться вместе в определенном объеме, поэтому *жидкости*, в отличие от газов, *имеют* вполне определенный *собственный объем*. Однако в отличие от твердых веществ силы притяжения не так велики, чтобы соединить частицы в упорядоченную структуру. Поэтому *жидкости не имеют определенной формы*. Тем не менее получены надежные экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что небольшие группы частиц в жидкостях все же упорядочиваются в небольшие и малоустойчивые *клusterы*. Это гораздо более характерно для полярных жидкостей, чем для неполярных. В *жидком состоянии* могут находиться соединения с металлическими, ионными и ковалентными связями; в качестве соответствующих примеров назовем ртуть, расплав хлорида натрия и бензол. Сжимаемость жидкостей очень мала и поэтому требуются очень высокие давления для того, чтобы заметно сжать жидкость (см. § 4.4).

В *твердом состоянии* при обычных условиях находятся почти все вещества с металлическими или ионными связями; вещества с ковалентными связями могут быть в любом агрегатном состоянии. Большинство твердых веществ, в свою очередь, подразделяют на *кристаллические* (их подавляющее большинство) и *аморфные*. Кристаллическое состояние характеризуется строго упорядоченной структурой, поэтому каждый кристалл образует пространственную кристаллическую решетку и имеет определенную, характерную форму. Например, кристаллы поваренной соли имеют форму куба, калийной селитры — форму призмы, алюминиевых квасцов — форму октаэдров и т. д.

Аморфные вещества не образуют правильной геометрической структуры, представляя собой структуры неупорядоченно расположенных молекул. В отличие от кристаллических веществ, имеющих вполне определенную температуру плавления, аморфные вещества плавятся в широком интервале температур. При

нагревании они постепенно размягчаются, затем начинают текаться и, наконец, становятся жидкими.

Примерами аморфных веществ могут быть *стекла* и *смолы*. К аморфным веществам относится также большинство *полимеров*. Некоторые вещества могут находиться и в кристаллическом, и в аморфном состояниях, например сера, оксид кремния (IV) и др.

Большинство газов — вещества с ковалентными связями. Наиболее характерным свойством газов является их *сжимаемость* и *способность расширяться*; они не имеют собственной формы и расширяются до тех пор, пока не заполнят равномерно весь сосуд, куда их поместили. По этой же причине *газы не имеют собственного объема*; объем газа определяется объемом сосуда, в котором он находится. Газ оказывает на стенки сосуда равномерное давление. Именно поэтому на практике так важны *газовые законы* — математические соотношения между температурой, давлением и объемом газов (см. § 1.7 и 4.3). Их правильное применение зависит от правильного выбора единиц измерения соответствующих величин.

Единицы измерения температуры *T*, давления *p* и объема *V*. При измерении температуры чаще всего используются две шкалы. Абсолютная шкала температур используется в качестве единицы измерения *кельвин* (К). В абсолютной шкале нулевая точка (0 К) называется *абсолютным нулем*.

Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, поскольку в ней существуют отрицательные значения температуры. Обе температурные шкалы сопоставляются на рис. 4.1. В международной системе единиц (СИ) единицей температуры является *кельвин*; эта единица используется во всех химических расчетах с участием температуры. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу производится добавлением к первой числа 273,15 (часто округляется до целочисленного значения 273).

В СИ единицей давления является *паскаль* (Па), который определяется как давление, создаваемое силой в один ньютон, действующей перпендикулярно поверхности площадью в 1 м² (1 Па = 1 Н/м²). Наряду с паскалем до настоящего времени часто используется внесистемная единица измерения давления — *атмосфера* (атм).

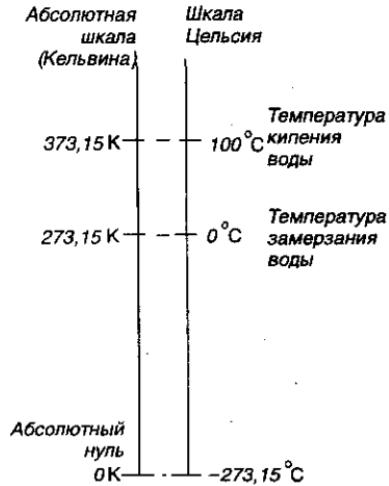


Рис. 4.1. Температурные шкалы

Давление, равное 1 атм, создает земная атмосфера на уровне моря при температуре 0 °С, поддерживая столбик ртути высотой 760 мм; поэтому давление выражают также в **миллиметрах ртутного столба** (мм рт. ст.).

Взаимосвязь всех трех единиц измерения давления следующая: 760 мм рт. ст. = 1 атм = 101325 Па ≈ 101,3 кПа.

Единицей **объема** в СИ является **кубический метр** (м^3), а производными единицами — см^3 и дм^3 . Один **литр** равен 1 дм^3 (1 л = 1 дм^3); соответственно $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ л}$, $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$.

§ 4.2. Фазовые диаграммы веществ

Агрегатное состояние любого индивидуального вещества определяется, прежде всего, температурой и давлением: если давление мало и температура достаточно высока, то вещество может находиться в виде газа, при низкой температуре вещество может стать твердым, при промежуточных температурах — жидким. Влияние температуры и давления на агрегатное (фазовое) состояние вещества очень наглядно демонстрируется с помощью **диаграмм состояния** (фазовых диаграмм). С важнейшими особенностями таких диаграмм познакомимся на примере фазовой диаграммы воды (рис. 4.2).

Диаграмма состоит из трех областей, отвечающих кристаллическому (лед), жидкому (вода) и газообразному (водяной пар). Эти области отделены друг от друга кривыми; кривые фазовой диаграммы соответствуют условиям, при которых какие-либо две фазы находятся в равновесии друг с другом. Так, при тем-

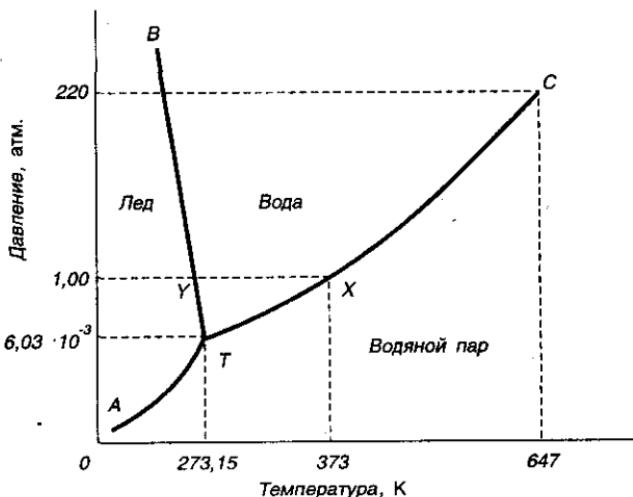


Рис. 4.2. Диаграмма состояния воды

пературах и давлениях, соответствующих точкам кривой T_C , в равновесии находятся вода и ее пар — эту кривую называют **кривой давления паров воды** или **кривой кипения** — **конденсации**. В точке X на этой кривой жидкая вода и пар находятся в равновесии при температуре 373 К (100 °C) и давлении 1 атм (101,3 кПа); точка X представляет собой точку кипения воды при давлении 1 атм.

Кривая AT является кривой давления пара льда; такую кривую обычно называют **кривой сублимации** — **десублимации**.

Кривая BT представляет собой **кривую плавления** — **кристаллизации**. Она показывает, как давление влияет на температуру плавления льда: если давление возрастает, температура плавления уменьшается. Такая зависимость температуры плавления от давления встречается редко. Обычно возрастание давления благоприятствует образованию твердого вещества. В случае воды повышение давления приводит к разрушению водородных связей, которые в кристалле льда связывают между собой молекулы воды, заставляя их образовывать громоздкую структуру. В результате разрушения водородных связей происходит образование более плотной жидкой фазы (см. с. 77).

В точке Y на кривой BT лед находится в равновесии с водой при температуре 273 К (0 °C) и давлении 1 атм. Она представляет собой точку замерзания воды при давлении 1 атм.

На фазовой диаграмме имеются *две точки, представляющие особый интерес*. Так, кривая давления пара воды заканчивается точкой C . Она называется **критической точкой** воды. При температурах и давлениях выше этой точки пары воды не могут быть превращены в жидкую воду никаким повышением давления. Другими словами, выше этой точки паровая и жидккая формы воды перестают быть различимыми. Критическая температура воды равна 647 К, а критическое давление составляет 220 атм.

Точка T фазовой диаграммы называется **тройной точкой**. В этой точке лед, жидкая вода и пары находятся в равновесии друг с другом. Этой точке соответствуют температура 273,16 К и давление $6,03 \cdot 10^{-3}$ атм (0,61 кПа). Лишь при указанных значениях температуры и давления все три фазы воды могут существовать вместе, находясь в равновесии друг с другом. Заметим также, что жидкость и твердое вещество в тройной точке имеют одинаковое давление пара.

В настоящее время фазовые диаграммы известны для тысяч индивидуальных веществ и их анализ помогает понять «поведение» того или иного вещества при различных температурах и давлениях. В частности, интересно отметить, что для подавляющего числа веществ давление, соответствующее тройной точке, менее 1 атм (как и в случае с водой), поэтому при атмосферном давлении нагревание твердого вещества приводит к его плавле-

нию. Однако для некоторых веществ числовое значение давления, соответствующее тройной точке, существенно выше атмосферного — в таком случае нагревание таких веществ приводит к их сублимации (непосредственный переход из твердого состояния в газообразное). Примерами таких веществ являются *iod* и «сухой лед» — твердый оксид углерода(IV) (давление, соответствующее тройной точке диоксида углерода, составляет 5,1 атм).

§ 4.3. Газы

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами: p — давлением; T — температурой, измеряемой в кельвинах; V — объемом; m — массой всего газа; M — молярной массой. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используется простейшая модель газообразного состояния веществ — *идеальный газ*, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Из всех газовых законов (см. § 1.7) наибольшее значение имеет объединенный газовый закон, описываемый *уравнением Клапейрона — Менделеева*:

$$pV = vRT, \quad (4.1)$$

где v — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная, числовое значение которой в СИ равно $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Уравнение Клапейрона — Менделеева весьма часто называют также *уравнением состояния идеального газа*. Связано это с тем обстоятельством, что к *уравнениям состояния* относят любые уравнения, связывающие между собой *параметры состояния* вещества — давление, объем и температуру. Газ, который полностью подчиняется уравнению состояния (4.1), называется *идеальным*; таких газов в действительности не существует. Однако и *реальные газы* в случае, если они находятся при низких давлениях и высоких температурах, хорошо описываются уравнением Клапейрона — Менделеева.

Поведение реального газа. Между молекулами *реального газа* действуют силы взаимного притяжения, которые дополнитель но сжимают газ, так что газ находится под давлением $p + a/V^2$, где a/V^2 — дополнительное «внутреннее» давление, обусловленное взаимным притяжением молекул газа. Молекулы реального газа имеют хотя и малый, но вполне определенный объем (обозначим его b), поэтому объем, занимаемый молекулами реального газа в пространстве, будет равен $V - b$. Если эти значения давления

и объема подставить в уравнение Клапейрона — Менделеева, получим уравнение состояния реального газа — уравнение Ван-дер-Ваальса (для одного моля)

$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = RT, \quad (4.2)$$

где a и b имеют свои значения для каждого реального газа. Установлено, что значения a больше у легко сжимаемых газов (например, у CO₂ или NH₃), а значения b тем больше, чем больше размеры молекул (например для углеводородов).

Уравнение (4.2), конечно же, более точно, чем уравнение состояния идеального газа (4.1), описывает поведение реальных газов. Однако именно уравнение Клапейрона — Менделеева в силу своей простоты и наглядного физического смысла наиболее широко используется в практических расчетах.

В заключение рассмотрим важное для многих задач понятие *средней молярной массы* смеси газов. Напомним, что для одного вещества молярная масса равна отношению массы к числу молей:

$$M = m/v. \quad (4.3)$$

Точно такое же соотношение справедливо для смеси газов:

$$\begin{aligned} M_{\text{ср}} &= m_{\text{общ}}/v_{\text{общ}} = (m_1 + m_2 + \dots)/(v_1 + v_2 + \dots) = \\ &= (v_1 M_1 + v_2 M_2 + \dots)/(v_1 + v_2 + \dots). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Поскольку газы в смеси всегда находятся при одинаковых условиях, то к ним применим закон Авогадро и определение средней молярной массы можно переписать, заменив число молей на объем:

$$M_{\text{ср}} = (V_1 M_1 + V_2 M_2 + \dots)/(V_1 + V_2 + \dots). \quad (4.5)$$

Наиболее известные представители газообразных веществ. Прежде всего перечислим *простые вещества*, существующие при обычных условиях в виде газов; это — водород H₂ (также в газообразном состоянии находятся молекулы D₂ и T₂), азот N₂, кислород O₂ и озон O₃, фтор F₂, хлор Cl₂ и, конечно же, *все* инертные (благородные) газы.

Газообразные химические соединения представлены при обычных условиях *водородными соединениями* галогенов (HF, HCl, HBr и HI), азота, фосфора, серы, углерода и кремния; это — аммиак NH₃, фосфин PH₃, сероводород H₂S, первые члены гомологического ряда метана (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀), этилена (CH₂=CH₂, CH₃-CH=CH₂ и др.), ацетилена (CH≡CH, CH₃-C≡CH и др.), а также первые члены гомологического ряда силана (SiH₄, Si₂H₆). Первые члены гомологического ряда алифа-

тических аминов (CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) — газы. В виде газов существует большинство оксидов типичных неметаллов. Так, например, оксид фтора F_2O — бесцветный газ с характерным запахом, $t_{\text{пл}} = -224^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -145^\circ\text{C}$. Оксид хлора (I) Cl_2O (ангидрид *хлорноватистой кислоты*) — желтовато-коричневый газ, $t_{\text{пл}} = -116^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2^\circ\text{C}$. Оксид серы (IV) SO_2 — бесцветный газ с резким запахом, $t_{\text{пл}} = -75,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -10,1^\circ\text{C}$. Азот образует несколько оксидов, из них газообразными являются N_2O , NO и NO_2 ; оксид азота (I) — бесцветный газ со сладковатым запахом, обладает наркотическим действием («веселящий газ»), $t_{\text{пл}} = -91^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -88,5^\circ\text{C}$; оксид азота(II) — бесцветный газ, $t_{\text{пл}} = -164^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -152^\circ\text{C}$; особенно отметим оксид азота (IV) — в учебниках всегда подчеркивается, что NO_2 — *бурый газ* с характерным запахом (очень ядовит), но обратите внимание на его характеристики: $t_{\text{пл}} = -11,2^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 21^\circ\text{C}$, это значит, что оксид азота (IV) находится в газообразном состоянии только при температурах $\geq 21^\circ\text{C}$. Отметим, что при охлаждении он очень легко димеризуется с образованием сначала жидкости, а затем бесцветных кристаллов N_2O_4 . Газообразные оксиды углерода (CO — «угарный газ» и CO_2 — углекислый газ) хорошо известны всем.

И, наконец, отметим, что газообразными при обычных условиях оказываются многие важные фтор- и хлорпроизводные бора, углерода и кремния. К ним относятся известные «кислоты Льюиса» BCl_3 (бесцветный газ, $t_{\text{пл}} = -107^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 12,5^\circ\text{C}$) и BF_3 (бесцветный газ, $t_{\text{пл}} = -128^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -100^\circ\text{C}$), тетрафторметан CF_4 (хладон) ($t_{\text{пл}} = -184^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -128^\circ\text{C}$), тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ($t_{\text{пл}} = -143^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -76^\circ\text{C}$), тетрафторид кремния SiF_4 ($t_{\text{пл}} = -95^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -86,8^\circ\text{C}$).

Перечисленными выше не исчерпывается круг газообразных при обычных условиях веществ, мы лишь постарались обратить внимание на те из них, которые чаще других встречаются в школьной и довузовской практике.

§ 4.4. Жидкости

Жидкости занимают промежуточное положение между газообразными и твердыми веществами. При температурах, близких к температурам кипения, свойства жидкостей приближаются к свойствам газов; при температурах, близких к температурам плавления, свойства жидкостей приближаются к свойствам твердых веществ. Если для твердых веществ характерна строгая упорядоченность частиц, распространяющаяся на расстояния до сотен тысяч межатомных или межмолекулярных радиусов, то в жидком веществе обычно бывает не более нескольких десятков

упорядоченных частиц — объясняется это тем, что упорядоченность между частицами в разных местах жидкого вещества так же быстро возникает, как и вновь «размывается» тепловым колебанием частиц. Вместе в тем общая плотность упаковки частиц жидкого вещества мало отличается от твердого вещества — поэтому их плотность близка к плотности твердых тел, а сжимаемость очень мала. Например, чтобы уменьшить объем, занимаемый жидкостью водой на 1%, требуется приложить давление \sim в 200 атм, тогда как для такого же уменьшения объема газов требуется давление порядка 0,01 атм. Следовательно, сжимаемость жидкостей примерно в 20000 раз меньше (200:0,01) сжимаемости газов.

Это различие в сжимаемости учитывается в современной технике. Аппаратуру высокого давления (паровой котел или колонна синтеза аммиака, автоклав для синтеза метанола, полимеров и т. д.) предварительно проверяют на прочность. Для этого сосуд заполняют водой и дополнительно нагнетают воду до контрольного давления. *Нагнетают воду, а не газ, так как это более безопасно.* Если сосуд лопнет, то все ограничивается тем, что струя воды вырвется под небольшим напором. Если же лопнет сосуд, наполненный сжатым газом, то огромное расширение газа повлечет за собой взрывной эффект.

Выше отмечалось, что жидкости имеют определенный собственный объем и принимают форму сосуда, в котором находятся; эти их свойства значительно ближе к свойствам твердого, чем газообразного вещества. Большая близость жидкого состояния к твердому подтверждается также данными по стандартным энталпиям испарения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ и стандартным энталпиям плавления $\Delta H^\circ_{\text{пл}}$ (см. гл. 5). Стандартной энталпией испарения называют количество теплоты, необходимое для превращения 1 моль жидкости в пар при 1 атм (101,3 кПа). То же количество теплоты выделяется при конденсации 1 моль пара в жидкость при 1 атм. Количество теплоты, расходуемое на превращение 1 моль твердого тела в жидкость при 1 атм, называют стандартной энталпией плавления (то же количество теплоты высвобождается при «замерзании» («отвердевании») 1 моль жидкости при 1 атм). Известно, что $\Delta H^\circ_{\text{пл}}$ намного меньше соответствующих значений $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$, что легко понять, поскольку переход из твердого состояния в жидкое сопровождается меньшим нарушением межмолекулярного притяжения, чем переход из жидкого в газообразное состояние.

Ряд других важных свойств жидкостей больше напоминает свойства газов. Так, подобно газам жидкости могут течь — это их свойство называется *текучестью*. Сопротивляемость течению определяется *вязкостью*. На текучесть и вязкость влияют силы притяжения между молекулами жидкости, их относительная мо-

лекулярная масса, а также целый ряд других факторов. Вязкость жидкостей \sim в 100 раз больше, чем у газов. Так же, как и газы, жидкости способны диффундировать, хотя и гораздо медленнее, поскольку частицы жидкости упакованы гораздо плотнее, чем частицы газа.

Одно из важнейших свойств именно жидкости — ее *поверхностное натяжение* (это свойство не присуще ни газам, ни твердым веществам). На молекулу, находящуюся в жидкости, со всех сторон равномерно действуют межмолекулярные силы. Однако на *поверхности* жидкости баланс этих сил нарушается, и вследствие этого «*поверхностные*» молекулы оказываются под действием некой результирующей силы, направленной внутрь жидкости. По этой причине поверхность жидкости оказывается в состоянии натяжения. Поверхностное натяжение — это минимальная сила, сдерживающая движение частиц жидкости в глубину жидкости и тем самым удерживающая поверхность жидкости от сокращения. Именно поверхностным натяжением объясняется «*каплевидная*» форма свободно падающих частиц жидкости (рис. 4.3).

Наиболее известные представители жидких веществ. Выше уже отмечалось, что в жидком состоянии могут находиться соединения с металлическими, ионными и ковалентными связями (см. § 4.1). Если же рассматривать состояния веществ при «*обычных*» условиях (при «*комнатных*» температурах $\sim 20 - 30$ °C и атмосферном давлении), то жидкостями оказываются вещества с металлическими и ковалентными связями. Классический пример жидкости, образованной веществом с металлическим характером связей, — *ртуть* (жидкий серебристо-белый металл, $t_{\text{пп}} = -40$ °C, $t_{\text{пп}} = 357$ °C). Менее известен *галлий*, при температурах < 30 °C — твердый серебристо-белый металл с голубоватым оттенком; при температурах > 30 °C — жидкость ($t_{\text{пп}} = 29,8$ °C, $t_{\text{пп}} = 2403$ °C). Такими же «*пограничными*» свойствами обладает щелочной металл *цезий* ($t_{\text{пп}} = 28$ °C, $t_{\text{пп}} = 668$ °C) — именно поэтому пары цезия широко используются для наполнения газовых лазеров, различных фотодиодов и т. п.

Но, конечно же, *подавляющее число жидкостей образовано веществами с ковалентными связями*.

Безусловно, самая «*знаменитая*» жидкость — вода H₂O (фазовая диаграмма воды подробно рассмотрена выше в § 4.2). Из жидкостей, хорошо известных людям даже далёким от химии, назовем серную и азотную кислоты, бензин (смесь легких фракций жидкого углеводородов), ацетон и, конечно же, этиловый спирт.



Рис. 4.3. Свободно падающая капля воды. Ее сферическая форма обусловлена поверхностным натяжением

(обычный «потребитель» чаще всего не знает такого названия, называя его просто «спирт»).

Жидкими являются, кроме спиртов, огромное число и других органических веществ — это и углеводороды, и альдегиды, и кетоны, и многие карбоновые кислоты.

Ангидриды ряда неорганических кислот — жидкости. Так, ангидрид азотистой кислоты N_2O_3 — темно-синяя жидкость, «замерзающая» (затвердевающая) при $-102^{\circ}C$ ($t_{\text{пп}} = 3,5^{\circ}C$). Ангидрид серной кислоты SO_3 — бесцветная жидкость ($t_{\text{пп}} = 16,8^{\circ}C$, $t_{\text{пп}} = 44,8^{\circ}C$); ангидрид хлорной кислоты Cl_2O , — бесцветная маслянистая жидкость ($t_{\text{пп}} = -90^{\circ}C$, $t_{\text{пп}} = 83^{\circ}C$).

Напомним также еще одну очень известную жидкость; это — бром: тяжелая красновато-бурая жидкость с едким неприятным запахом (плотность $3,14 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пп}} = -8,2^{\circ}C$, $t_{\text{пп}} = 58^{\circ}C$).

Наконец, назовем еще несколько широко известных жидкостей: бензол, толуол, глицерин, анилин, хлорная кислота, четыреххлористый углерод, пероксид водорода, пиридин, пиррол.

§ 4.5. Кристаллические вещества

Выше уже было отмечено, что подавляющее число твердых веществ имеют кристаллическую структуру. В кристаллических веществах частицы, из которых построены кристаллы, размещены в пространстве в определенном порядке и образуют пространственную кристаллическую решетку. Обычно на рисунке частицы в кристаллической решетке соединяются *воображаемыми* линиями. Кристаллическая решетка построена из повторяющихся одинаковых структурных единиц, индивидуальных для каждого кристалла. Такая структурная единица называется *элементарной ячейкой*. Простейшая элементарная ячейка содержит восемь узлов в вершинах куба. Поскольку к каждой «вершине-узлу» призывают восемь простейших ячеек, то на каждую простейшую ячейку приходится один атом. Однако элементарную ячейку можно построить и так, чтобы она содержала дополнительные узлы, расположенные внутри объема куба или на его гранях, — такие решетки называются сложными. Всего существует 14 типов кристаллических решеток (например, куба, призмы, октаэдра и т. д.).

В зависимости от характера частиц, образующих кристалл, и от типа химической связи между ними различают четыре класса кристаллических решеток: *металлические, ионные, молекулярные и макромолекулярные* (последние иногда называют *атомными*). Кристаллы каждого из этих классов могут иметь любой из 14 типов кристаллической решетки. Рассмотрим кратко каждый из четырех классов кристаллических веществ.

1. Металлические структуры. Атомы в металлах упакованы максимально плотно и образуют простейшие кристаллические структуры, при этом атомы упрощенно рассматривают в виде шаров. Упаковать («уложить») шары так, чтобы они заполнили все пространство (чтобы между ними совсем не было промежутков), невозможно. Если же эти промежутки сведены к минимуму, говорят о *плотноупакованных структурах*. Известны три основных типа структур металлов.

Наиболее плотная упаковка шаров достигается в случае *гексагональной плотной упаковки* (ГПУ) и *гранецентрированной кубической упаковки* (ГКУ) — в этих упаковках атомы металла (шары) занимают 74% всего объема.

Объемно центрированная кубическая упаковка (ОЦКУ) в отличие от первых двух не является плотноупакованной — атомы занимают в ней лишь 68% имеющегося объема.

Как возникают эти структуры, можно понять, рассмотрев гексагональный и квадратичный способы упаковки шаров. Представьте себе слой А из одинаковых шаров, плотно расположенных на плоской поверхности. В случае гексагональной упаковки каждый шар соприкасается с шестью другими. Между сферами имеются пустоты. Центры любых трех соседних шаров образуют *равносторонний треугольник*. Менее плотной оказывается *квадратная упаковка*, в которой центры четырех соседних шаров образуют квадрат (рис. 4.4).

Теперь представим, что мы положили на слой А второй слой В, при этом гексагональные слои шаров можно плотно укладывать один на другой двумя способами так, что при этом как раз и образуется либо ГПУ, либо ГКУ. В случае ГПУ второй слой шаров укладывается на первый так, что *каждый шар верхнего слоя соприкасается с тремя шарами нижнего слоя* (рис. 4.5, а). Шары третьего слоя располагаются точно над шарами первого, шары четвертого слоя — точно над шарами второго и т. д. Структуры ГПУ строятся из чередующихся слоев АВАВАВ... Более сложную последовательность имеет ГКУ — при таком способе построения кристалла шары третьего слоя С располагаются над пустотами второго слоя В, и слой С таким

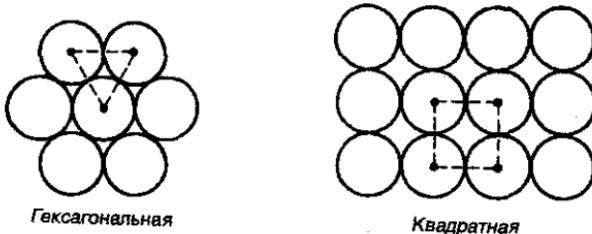


Рис. 4.4. Возможные типы упаковки шаров в одном слое

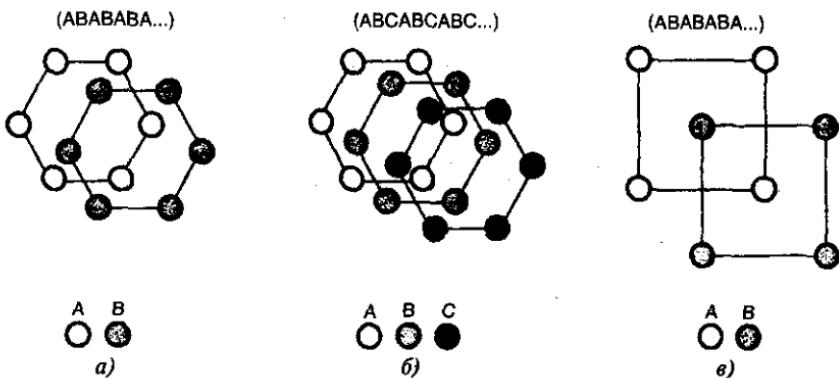


Рис. 4.5. Различные типы кристаллической упаковки металлов:
а — ГПУ; б — ГКУ; в — ОЦКУ

образом отличается от слоя А. Когда на слой С укладывается четвертый слой шаров, то он оказывается таким же, как первый (рис. 4.5, б). Следовательно, последовательность слоев в ГКУ — АВСАВСАВС...

ОЦКУ может быть построена единственным способом (рис. 4.6, в). Каждый шар в этом случае находится в центре куба, вершины которого заняты другими шарами — следовательно, каждый шар соприкасается с восемью другими шарами, или при этом принято говорить, что каждый атом имеет координационное число $n=8$ (рис. 4.6, в).

В случаях ГПУ и ГКУ координационное число $n=12$ (рис. 4.6, а и 4.6, б).

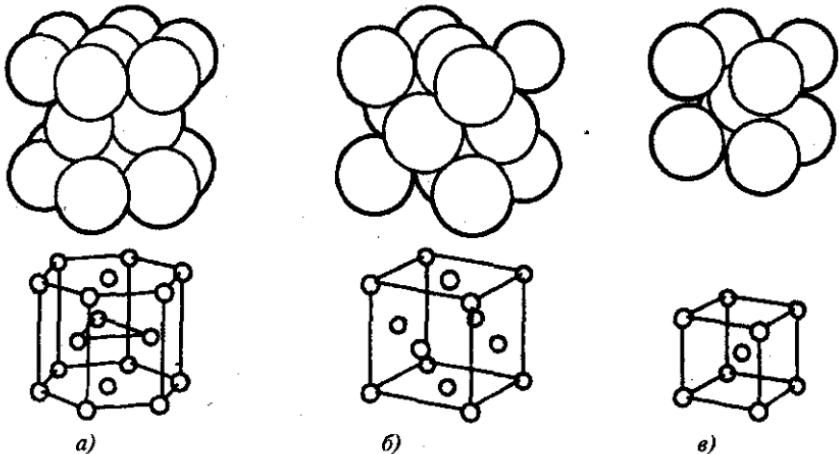


Рис. 4.6. Пространственное изображение трех типов кристаллической решетки:
а — ГПУ; б — ГКУ; в — ОЦКУ

Отметим, что высокие координационные числа в металлических кристаллах — следствие ненаправленного характера металлической связи (см. § 3.4).

Примеры металлов с различными типами кристаллических решеток приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Примеры металлов с различными типами кристаллических решеток

ГПУ	ГКУ	ОЦКУ
Магний	Кальций	Щелочные металлы
Кобальт	Алюминий	Барий
Цинк	Медь	Хром
Титан	Серебро	Железо

Особый характер металлической связи и описанные особенности металлических решеток обусловливают такие важнейшие свойства металлов, как высокие температуры плавления, ковкость, электропроводность, теплопроводность.

2. Ионные структуры. Если в узлах кристаллической решетки расположены ионы, то такая решетка называется ионной. Разноименные ионы, из которых состоят ионные кристаллы, удерживаются вместе электростатическими силами (см. § 3.3). Поэтому структура ионной кристаллической решетки должна обеспечивать их электрическую нейтральность. Каждому типу ионов в ионной решетке соответствует свое собственное координационное число. Так, в кристаллической решетке хлорида натрия каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и, следовательно, имеет координационное число 6. Аналогично каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ и также имеет координационное число 6. Поэтому считается, что кристаллическая решетка NaCl имеет координацию 6 : 6. Хлорид натрия имеет, следовательно, гранецентрированную кубическую упаковку хлорид-ионов (их радиус 0,181 нм), раздвинутую так, чтобы ионы натрия (радиус 0,098 нм) могли поместиться в имеющихся пустотах. Молекулы хлорида натрия и хлорида цезия во многом схожи, однако структура кристаллов CsCl уже иная, нежели структура NaCl . Поскольку ион цезия (радиус 0,165 им) больше иона натрия, его окружает большее число хлорид-ионов. В этой структуре уже реализуется координация 8 : 8. Как ионы цезия, так и хлорид-ионы образуют простые кубические решетки, которые «вдвинуты» одна в другую (рис. 4.7), образуя ОЦКУ.

Рассмотренных примеров достаточно, чтобы понять, что формы пространственных решеток могут быть разнообразными и часто достаточно сложными (напомним, что всего существуют 14 типов кристаллических решеток).

Вещества с ионными кристаллическими решетками обладают сравнительно высокой твердостью, они достаточно тугоплавки

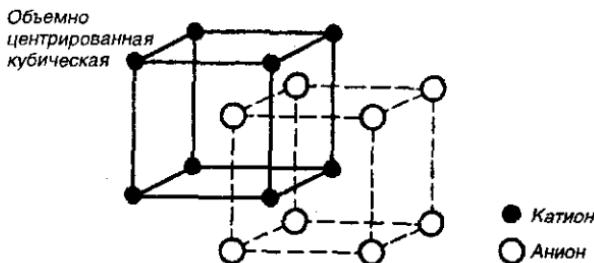


Рис. 4.7. Кристаллическая структура хлорида цезия

и малолетучи. Электрический ток проводят не только их расплавы, но и растворы, поскольку многие ионные соединения легко растворяются и затем диссоциируют в полярных жидкостях (например, в воде). Отметим характерное свойство ионных кристаллов, отличающее их от металлов. В отличие от последних ионные кристаллы являются хрупкими, поскольку даже небольшие сдвиги в кристаллической решетке приближают друг к другу одноименно заряженные ионы, отталкивание между которыми приводит к разрыву ионных связей и, как результат, к появлению трещин в кристалле или даже к его разрушению.

3. Молекулярные структуры. Молекулярные кристаллы состоят из молекул, связанных между собой слабыми межмолекулярными силами (вандерваальсовыми либо водородными связями). Например, лед состоит из молекул воды, удерживаемых в кристаллической решетке водородными связями (рис. 4.8).

Каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя другими окружающими ее молекулами. Две из этих водородных связей обусловлены атомами водорода данной молекулы воды и еще две обусловлены атомами водорода окружающих молекул воды. Поэтому лед имеет тетраэдрическую структуру, напоминающую структуру алмаза (см. гл. 17), но, конечно же, принципиально другую. Водородная связь в структуре льда объясняет не только его высокую температуру плавления, но также его малую плотность. При плавлении

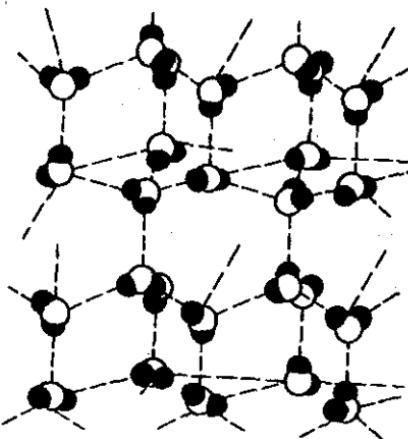


Рис. 4.8. Молекулярная структура льда

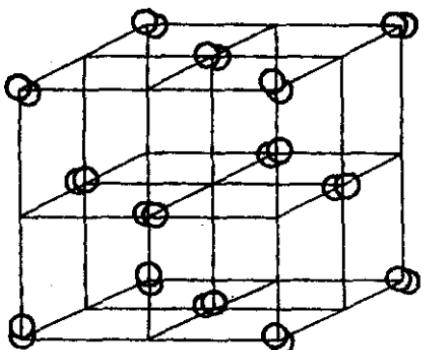


Рис. 4.9. Кристаллическая структура иода

молекулами иода I_2 (рис. 4.9). Хлор и бром образуют подобные структуры при более низких температурах. Такую же структуру имеет твердый диоксид углерода («сухой лед»). Молекулярную структуру имеет еще ряд неорганических соединений (например, твердый аммиак), а также большинство органических соединений (например, твердые CH_4 и C_6H_6 , фенол, нафталин, белки и т. д.).

4. Макромолекулярные (атомные) структуры. В отличие от ионных и металлических кристаллов, которые состоят из ионов, а также в отличие от молекулярных кристаллов, которые состоят из молекул, **макромолекулярные кристаллы** имеют решетку, построенную из атомов. Именно поэтому такие кристаллы называют еще *атомными*. Макромолекулярные кристаллы, в свою очередь, можно подразделить на три типа: каркасные структуры, цепочечные структуры и слоистые структуры.

Каркасную структуру, например, имеет алмаз (аллотропная форма углерода) — одно из самых твердых веществ. Атом углерода может образовывать четыре одинарные ковалентные связи, направленные к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого располагается атом углерода (т. е. осуществляется sp^3 -гибридизация). Таким образом, с этим центральным атомом могут быть связаны четыре других атома углерода. Каждый из них обладает еще тремя неспаренными электронами, которые могут образовывать связь с тремя атомами углерода, и т. д. Таким образом строится трехмерная решетка, составленная исключительно из атомов углерода (см. § 17.1 и рис. 17.1). Все связи одинаковы, как и углы, образующиеся между атомами.

Чтобы разрушить кристаллы с атомно-ковалентной решеткой, подобной алмазу, необходимо разрушить множество прочных ковалентных связей. Энергии ковалентных связей составля-

водородные связи частично разрушаются, и молекулы воды получают возможность упаковываться плотнее — это объясняет характер поведения кривой BT на фазовой диаграмме воды (см. рис. 4.2).

В качестве другого примера молекулярных структур можно указать структуру кристаллов иода, существующего в виде молекулярных кристаллов вплоть до $30^\circ C$. Узлы кристаллической решетки кристаллов иода заняты двухатомными

ют величины порядка сотен кДж/моль, поэтому такие кристаллы являются твердыми веществами с высокими температурами плавления. Так, температура плавления алмаза составляет ~ 3500 °С.

Слоистые структуры. Кристаллы с такой структурой можно рассматривать как двумерные макромолекулы. Слоистые структуры характеризуются ковалентными связями внутри каждого слоя и слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями между слоями. Классическим примером вещества со слоистой структурой является *графит* — другая аллотропная форма углерода. В пределах каждого слоя каждый атом углерода образует три sp^2 -гибридных орбитали для образования связей с тремя другими атомами углерода; при этом образуется плоская «сетка из шестиугольников», в которых длина связи $l_{C-C} = 0,142$ нм. Четвертый валентный электрон каждого из атомов углерода в sp^2 -состоянии не локализован — в результате эти электроны способствуют слабым вандерваальсовым взаимодействиям между слоями шестиугольников, образуя связи, «похожие на металлические». Подвижность четвертого нелокализованного электрона ограничена близким соседством с плоскостью шестиугольников — расстояние между слоями $l = 0,335$ нм (рис. 4.10).

Поскольку плоскости в графите соединяются только вандерваальсовыми силами, их легко заставить скользить относительно друг друга, если приложить даже небольшое усилие. Этим объясняется, например, «шипучее» свойство графита.

В отличие от алмаза графит хорошо проводит электричество: под влиянием электрического поля нелокализованные электроны легко могут перемещаться вдоль плоскости шестиугольников; наоборот — в перпендикулярном направлении графит практически не проводит электрический ток.

Цепочечные структуры. Некоторые вещества образуют структуры, похожие на цепочки. В качестве примера можно привести оксид серы (VI), кристаллизующийся в виде тонких блестящих игл (SO_3). Цепочечную структуру имеют многие аморфные вещества, например, полимеры (см. гл. 36). Некоторые силикатные материалы также имеют полимерную цепочечную структуру, примером таких силикатов является *асбест*.

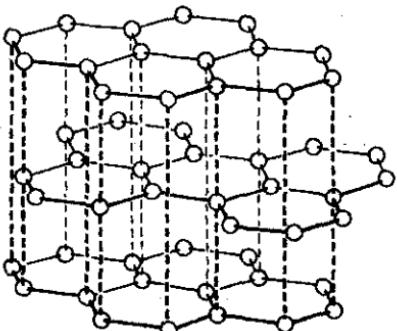


Рис. 4.10. Кристаллическая структура графита

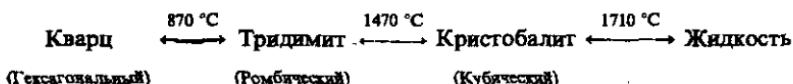
Наиболее известные представители кристаллических веществ. Кристаллические вещества, как уже отмечалось выше, образуют почти все вещества с металлическими или ионными связями, а также многие вещества с ковалентными связями. В первую очередь, это — практически все *металлы*, *оксиды* и *гидроксиды металлов*, а также *соли*. Кристаллическую структуру имеют *многие органические вещества*. Достаточно назвать моносахарины (глюкоза, фруктоза), дисахарины (сахароза), аминокислоты, бензойную кислоту и т. д.

§ 4.6. Различные формы существования веществ

Выше отмечалось, что существует 14 типов кристаллических решеток. Разнообразие решеток приводит к тому, что атомы одного и того же химического элемента могут образовывать совершенно различные по своим физическим свойствам кристаллические структуры. Например, железо при температуре выше 914 °C образует плотнейшую гранецентрированную кубическую упаковку (γ -железо), а при более низких температурах образует объемно центрированную кубическую упаковку (α -железо). Лед может существовать в пяти различных модификациях, также в пяти модификациях существует NH_4NO_3 , кристаллическая сера может быть в двух полиморфных фазах: в виде моноклинной и ромбической серы и т. д.

Способность какого-либо соединения пребывать в различных кристаллических формах, обладающих различными физическими свойствами, называется **полиморфизмом**.

В качестве примера полиморфного превращения приведем кремнезем. При обычных условиях кремнезем имеет каркасную ковалентную структуру (см. § 4.5 и § 17.6) и существует в виде кварца, имеющего гексагональную структуру. При высоких температурах кристаллическая структура кварца переходит в ромбическую, а затем в кубическую формы:



Температура, при которой одна форма вещества переходит в другую, называется **температурой перехода**.

Если элемент способен образовывать *простые* вещества в различных формах, то говорят, что этот элемент проявляет **аллотропию**. Различные формы одного и того же элемента называются **аллотропами**. Аллотропы существуют приблизительно у половины всех элементов. Так, углерод существует в виде *алмаза*, *графита*, *карбина* и *фуллерена* (см. § 17.2). Сера существует в двух

кристаллических формах — ромбической или моноклинной — в зависимости от температуры (см. § 15.1). Твердая сера может быть еще и в третьей аллотропной форме — как пластическая аморфная сера. Эта форма серы неустойчива. Она состоит из длинных цепочек атомов серы, которые уже при комнатной температуре разрушаются и снова образуют молекулы S_8 , кристаллизующиеся в ромбическую решетку. Фосфор может существовать в трех основных аллотропных формах (см. § 16.1). Кислород, как хорошо известно, существует при обычных условиях в виде двух аллотропов — собственно кислорода O_2 и озона O_3 .

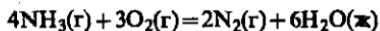
Таким образом, можно отметить, что состояния некоторых веществ трудно отнести к одной из трех рассмотренных выше «классических» агрегатных форм. Так, свойства плазмы настолько существенно отличаются от свойств газов, что ее рассматривают как *четвертое состояние вещества*. Кроме того, особыми свойствами обладают, например, стекла или жидкые кристаллы (см. [1], § 4.5).

Глава 5 ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 5.1. Выделение и поглощение энергии в химических реакциях

Изменение энергии — одна из самых характерных особенностей химических реакций, поскольку в ходе их протекания разрываются одни химические связи и образуются другие.

Например, при окислении аммиака кислородом воздуха



вначале необходим разрыв связей N — H и O=O в молекулах реагирующих веществ и образование связей O — H и N≡N в молекулах продуктов реакции. Разрыв связей протекает с поглощением энергии, а образование связей происходит с выделением энергии. Поэтому химические реакции обязательно сопровождаются выделением или поглощением энергии.

Энергия может существовать в различных «формах». В качестве примера перечислим некоторые из таких форм: химическая, электрическая, механическая, ядерная, солнечная. Каждая из этих форм энергии относится к конкретной *системе* или к конкретному виду систем. Например, понятие «химическая энергия» относится к химическим системам, а понятие «солнечная энергия» относится к энергии Солнца. Ту или иную из названных

форм энергии можно в свою очередь разделить на несколько видов. Так, например, механическую форму энергии подразделяют на два вида — кинетическую и потенциальную энергию.

Понятие энергии — одно из ключевых в естествознании вообще и, конечно же, в химии. Энергия — это мера способности взаимодействия и движения материальных систем. Можно сказать и по-другому: энергия — это мера способности совершать работу системой (или над системой).

Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем:

Тип системы	Обмен энергией	Обмен веществом
Изолированная	Нет	Нет
Закрытая	Есть	Нет
Открытая	Есть	Есть

Понятие «система» означает ту часть материального мира, которая является предметом нашего наблюдения или исследования. Предметом такого исследования может быть, например, химическая реакция, протекающая в лабораторном или заводском реакторе.

Остальную часть материального мира — за пределами выделенной из него (реально или условно) системы — называют *окружающей средой*.

Внутренняя энергия. Когда говорят о химической системе, подразумевается, что система состоит из молекул, атомов и ионов либо из любой их комбинации. Все эти частицы обладают кинетической $E_{кин}$ и потенциальной $E_{пот}$ энергией. Сумма кинетической и потенциальной энергий всех частиц в системе называется *внутренней энергией* U системы:

$$U = E_{кин} + E_{пот}.$$

Кинетическая энергия обусловлена движениями частиц. Эти движения могут быть поступательными, вращательными и колебательными (рис. 5.1).

Потенциальная энергия частиц обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц. Например, электроны в атоме обладают потенциальной энергией по отношению к другим электронам в этом атоме, а также по отношению к положительным зарядам в его ядре. Потенциальная энергия конкретного электрона с электрическим зарядом q_1 , находящегося на расстоянии r от центра другого электрического заряда q_2 , определяется выражением:

$$E_{пот} = q_1 q_2 / r.$$

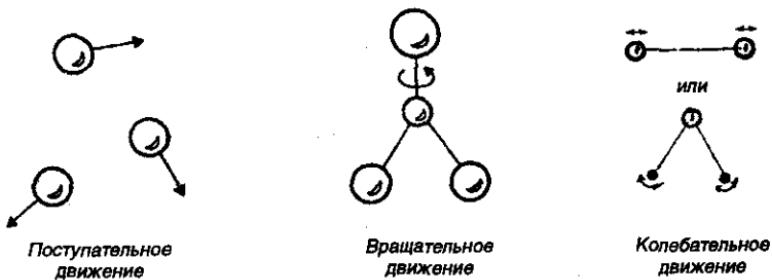


Рис. 5.1. Виды механического движения

Заметим, *энергия связи* — также одна из форм потенциальной энергии (см. рис. 3.1).

Внутренняя энергия является *функцией состояния* системы. Функциями состояния (иногда говорят *параметрами состояния*) называют величины, которые характеризуют состояние системы. Параметры состояния связаны между собой математическими соотношениями, которые называются *уравнениями состояния*. Например, давление, объем и температура идеального газа связаны между собой известным уравнением Клапейрона — Менделеева (4.1), которое представляет собой уравнение состояния идеального газа. Давление, объем и температура являются параметрами состояния, т. е. функциями состояния. Когда состояние системы изменяется, *изменение любой функции состояния зависит только от начального и конечного состояния системы*. Оно не зависит от того, каким способом осуществляется это изменение состояния. Например, если температура тела повышается от начального значения T_1 до конечного значения T_2 , то изменение температуры определяется соотношением $\Delta T = T_2 - T_1$. Греческая буква Δ (дельта) обычно используется для обозначения разности между конечным значением рассматриваемой величины и ее начальным значением.

Абсолютное значение внутренней энергии системы определить невозможно. Однако на практике можно определить изменение внутренней энергии системы ΔU при переходе ее из одного состояния в другое по количеству энергии, принимаемой системой из окружающей среды или отдаваемой в окружающую среду.

Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*. Различают следующие виды процессов: *изотермические* ($T = \text{const}$), *изобарные* ($p = \text{const}$) и *изохорные* ($V = \text{const}$).

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме

(например, в автоклаве), т. е. являются соответственно *изобарными* и *изохорными* процессами.

Известны две основные формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют *работой*, неупорядоченную форму — *теплотой*.

Измерение теплоты реакций. Теплоты химических реакций измеряют с помощью специальных приборов — *калориметров** (рис. 5.2). Калориметр представляет собой изолированный сосуд, содержащий известный объем воды. Точно взвешенную массу вещества, которая должна быть сожжена, помещают в реакционную камеру, находящуюся в сосуде; туда же под давлением вводят избыток кислорода. Реакционную смесь воспламеняют, пропуская ток через сопротивление, помещенное в реакционную камеру. За счет выделяющейся при реакции теплоты температура окружающей камеру воды повышается. Чтобы температура воды во всем объеме калориметра была равномерной, требуется перемешивание. Зная изменение температуры воды и количество теплоты, необходимой для повышения температуры содержимого калориметра на 1 К, можно рассчитать теплоту сгорания сжигаемого вещества.

Единицей измерения энергии в СИ является джоуль (Дж).

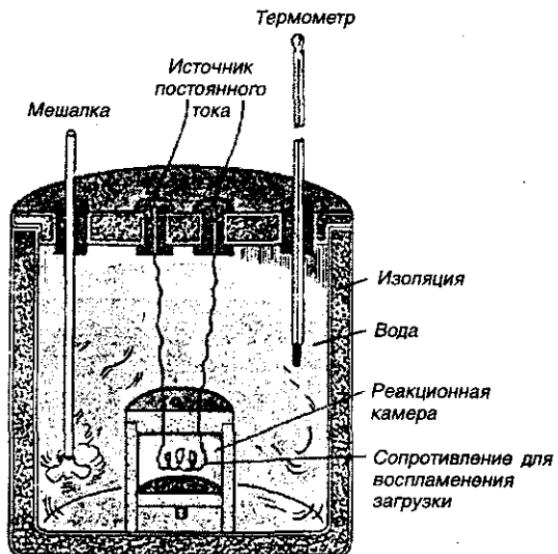


Рис. 5.2. Схема калориметра

*Это название связано с широко известной единицей количества теплоты — *калорией* (*кал*), которая повсеместно использовалась до принятия Международной системы единиц (СИ). Однако до настоящего времени ее иногда используют при расчетах расходов тепловой энергии в технических приложениях.

Теплота. Передача энергии, вызываемая разностью температур между системой и окружающей средой или между одной системой и другой системой, называется *передачей теплоты*. Количество переданной теплоты Q пропорционально массе m системы и изменению температуры ΔT , вызванному этой передачей энергии: $Q \approx m\Delta T$. Если точно известно, из какого вещества состоит система, и это вещество можно охарактеризовать его удельной теплоемкостью C , то приведенное выше соотношение приобретает вид равенства:

$$Q = mC\Delta T.$$

Удельная теплоемкость вещества — это энергия, необходимая для повышения температуры одного килограмма данного вещества на один кельвин. Например, удельная теплоемкость воды равна $4184 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Молярная теплоемкость вещества — это энергия, необходимая для повышения температуры одного моля данного вещества на один кельвин. Молярная теплоемкость обозначается символом C_m .

Теплота не является свойством системы. Поэтому она не может быть функцией состояния. Например, вода может иметь температуру 30°C , но нельзя сказать, что она имеет теплоту. Чтобы нагреть воду до 30°C , ей необходимо передать энергию (если сначала она имела более низкую температуру); и, наоборот, если вода сначала имела более высокую температуру, то чтобы понизить ее до 30°C , нужно передать часть энергии системы ее окружению. Таким образом, теплота, передаваемая системе или системой, не описывает состояние системы. Она описывает только то, что происходит с системой, прежде чем она достигнет конечного состояния.

Работа. Работа выполняется системой, если сама система действует некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления. Величина выполненной работы W равна произведению силы F и расстояния l , на котором эта сила преодолевает сопротивление:

$$W = Fl.$$

Работа в химических процессах связана с расширением системы, которая происходит, например, при выделении газа (рис. 5.3).

В таких случаях (*изобарные химические процессы*) работа, совершаемая против внешних сил, равна работе против внешнего давления p и равна произведению p на изменение объема системы ΔV (расширение системы) при переходе ее из состояния 1 в состояние 2:

$$W = p(V_2 - V_1) = -p\Delta V. \quad (5.1)$$

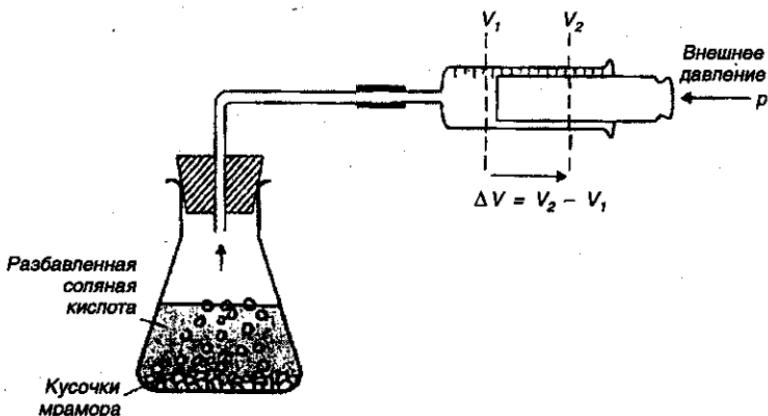


Рис. 5.3. Работа, выполняемая химической системой, равна $-p\Delta V$

Знак минус в уравнении (5.1) означает, что работа выполняется системой и, следовательно, система теряет энергию.

Первый закон термодинамики. Итак, мы уже знаем, что любая химическая система имеет определенную внутреннюю энергию U , которая изменяется на величину ΔU , когда система получает или отдает энергию. Передача энергии системе или от системы происходит в форме теплоты Q или в форме работы W . Соотношение между этими величинами составляет содержание *первого (начала) термодинамики*:

приращение внутренней энергии системы ΔU в некотором процессе равно теплоте Q плюс работа W , совершенная над системой в этом процессе:

$$\Delta U = Q + W. \quad (5.2)$$

Отметим, что *термодинамика* — специальная и важнейшая область химии, которая занимается изучением энергии и родственных понятий, превращениями энергии из одной формы в другие и т. п. Слово термодинамика происходит от греч. слов *термос* (тепло) и *динамос* (сила, мощь).

Подставив значение работы W из соотношения (5.1) в уравнение (5.2), получим выражение теплового эффекта Q_p для изобарного процесса в виде

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad (5.3)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Слагаемое $U+pV$ обозначают через H и называют энталпийей, т. е. можно записать:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (5.4)$$

Из анализа равенства (5.4) становится очевидным физический смысл энталпии. Ее приращение ΔH равно тепловому эффекту изобарного процесса и, следовательно, сама энталпия H относится к термодинамическим функциям состояния наряду с давлением, объемом и температурой.

При протекании изохорного процесса изменение объема не происходит, следовательно, работа расширения $W=0$. Тогда из математического выражения первого начала термодинамики (5.1) следует

$$Q_V = \Delta U. \quad (5.5)$$

Из равенств (5.4) и (5.5) следует, что тепловой эффект химической реакции равен соответственно изменению внутренней энергии или энталпии.

§ 5.2. Экзотермические и эндотермические реакции. Термохимический закон Гесса

Термохимические уравнения. Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате реакции между определенными количествами реагентов, задаваемых стехиометрическими коэффициентами, называют тепловым эффектом химической реакции и обычно обозначают символом Q .

Реакции, протекающие с выделением энергии в форме теплоты, получили название экзотермических; реакции, протекающие с поглощением энергии в форме теплоты, — эндотермических.

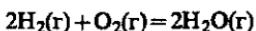
Доказано, что в изобарных химических процессах выделившаяся (или поглощенная) теплота есть мера уменьшения (или, соответственно, увеличения) энталпии реакции ΔH .

Таким образом, при экзотермических реакциях, когда теплота выделяется, ΔH отрицательна. При эндотермических реакциях (теплота поглощается) ΔH положительна.

Величина теплового эффекта химической реакции зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры.

Уравнение реакции, в правой части которого наряду с продуктами реакции указывается изменение энталпии ΔH или тепловой эффект реакции Q_p , называют термохимическим.

Примером экзотермической реакции может служить реакция образования воды:



Для осуществления этой реакции необходимо затратить энергию на разрыв связей в молекулах H_2 и O_2 . Эти количества энергии соответственно равны 435 и 494 кДж/моль. С другой стороны, при образовании связи $\text{O} - \text{H}$ выделяется 462 кДж/моль энергии.

Суммарное количество энергии (1848 кДж), выделившееся при образовании связей $\text{O} - \text{H}$, больше, чем суммарное количество энергии (1364 кДж), затраченной на разрыв связей $\text{H} - \text{H}$ и $\text{O} = \text{O}$, поэтому реакция является экзотермической, т. е. при образовании двух молей парообразной воды выделяется 484 кДж энергии.

Уравнение реакции образования воды, записанное с учетом изменения энталпии



будет уже термохимическим уравнением реакции.

Примером эндотермической реакции может служить образование оксида азота (II)



Для осуществления этой реакции необходимо затратить энергию на разрыв связей $\text{N} \equiv \text{N}$ и $\text{O} = \text{O}$ в молекулах исходных веществ. Они соответственно равны 945 и 494 кДж/моль. При образовании связи $\text{N} = \text{O}$ выделяется энергия в количестве 628,5 кДж/моль. Суммарное количество энергии, необходимой для разрыва связей в молекулах исходных веществ, равно 1439 кДж и больше, чем выделившаяся энергия образования связей в молекулах продукта реакции (1257 кДж). Поэтому реакция является эндотермической и для ее протекания требуется поглощение энергии в количестве 182 кДж из окружающей среды.

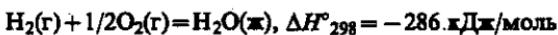
Этим и объясняется, что оксид азота (II) образуется только при высоких температурах, например, в выхлопных газах автомобилей, в грозовых разрядах и не образуется в обычных условиях.

Стандартные условия. Чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества к условиям, принятым за стандартные. За стандартные условия принимают давление 101 325 Па и температуру 25 °C (298 К). Стандартные изменения энталпии принято обозначать ΔH° .

В термохимических уравнениях указывается также фазовое состояние и аллотропная модификация реагентов и образующихся веществ: г — газовое, ж — жидкое, т — твердое; S (ромб); S (монокл.); C (графит), C(алмаз) и т. д. Следует особо подчеркнуть, что стехиометрические коэффициенты в термохимическом

уравнении показывают не просто соотношение между реагентами и продуктами реакции, но отражают реальные количества веществ (в молях или кмолях). Именно поэтому стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть и дробными.

Так, термохимическое уравнение реакции образования 1 моль жидкой воды имеет вид:



Энталпия образования газообразной воды при тех же стандартных условиях уже иная:



Отсюда ясно, что теплоты образования индивидуального вещества в его различных агрегатных состояниях будут различными.

Не так значительно, но отличаются и теплоты образования одного и того же вещества в одном и том же фазовом состоянии, но полученного из различных аллотропных форм простого вещества, например:

S (ромб) + O ₂ (г) = SO ₂ (г),	$\Delta H^\circ = -296,8 \text{ кДж/моль}$
S (монокл.) + O ₂ (г) = SO ₂ (г),	$\Delta H^\circ = -297,1 \text{ кДж/моль}$
C (графит) + O ₂ (г) = CO ₂ (г),	$\Delta H^\circ = -393,5 \text{ кДж/моль}$
C (алмаз) + O ₂ (г) = CO ₂ (г),	$\Delta H^\circ = -395,4 \text{ кДж/моль}$

Как уже говорилось, величина теплового эффекта зависит от природы реагирующих веществ. Например, реакции образования хлороводорода и аммиака (азотоводорода) являются экзотермическими, а иодоводорода — эндотермической:

1/2H ₂ (г) + 1/2Cl ₂ (г) = HCl(г),	$\Delta H^\circ = -92 \text{ кДж/моль}$
1/2N ₂ (г) + 3/2H ₂ (г) = NH ₃ (г),	$\Delta H^\circ = -46 \text{ кДж/моль}$
1/2H ₂ (г) + 1/2I ₂ (г) = HI(г),	$\Delta H^\circ = 24 \text{ кДж/моль}$

Закон Гесса. В основе термохимии лежит закон, сформулированный русским ученым Г. И. Гессом (1841).

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ или $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции, но не зависит от числа и характера промежуточных стадий.

Закон Гесса является одним из следствий первого начала термодинамики [см. (5.4) и (5.5)].

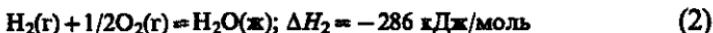
Закон Гесса позволяет вычислять теплоты химических реакций, которые не могут быть определены экспериментально,

или же если это определение сопряжено с большими трудностями. Обычно с этой целью решают систему термохимических уравнений.

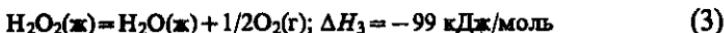
Теплоту образования пероксида водорода измерить непосредственно невозможно:



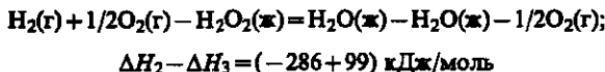
Но возможно измерить тепловые эффекты реакций образования воды



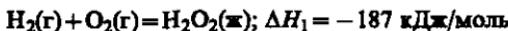
и разложения пероксида водорода



Уравнение (1) можно получить, если из уравнения (2) вычесть уравнение (3):



Проведя преобразования, аналогичные преобразованиям, проводимым с алгебраическими уравнениями, получаем



Следствия из закона Гесса. Вычисления тепловых эффектов химических реакций с помощью закона Гесса значительно упрощаются, если воспользоваться понятиями о стандартных теплотах (энталпиях) образования ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$) и сгорания ($\Delta_c H_{298}^{\circ}$) ($-\Delta H_{298}^{\circ} = Q_p$).

Стандартной теплотой (энталпийей) образования соединения называют теплоту, которая выделяется или поглощается при образовании одного моля данного соединения в стандартных условиях из простых веществ, взятых в устойчивых модификациях.

Теплоты образования многих соединений известны и табулированы. Значения стандартных теплот образования некоторых веществ приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Энталпии образования при 25 °C (298 K)

Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль
O ₂ (г)	0	N ₂ O ₅ (г)	13,3
O ₃ (г)	141,8	NH ₃ (г)	-45,9
H ₂ O(г)	-241,8	CO(г)	-110,5
H ₂ O(ж)	-285,8	CO ₂ (г)	-393,5
F ₂ (г)	0	CH ₄ (г)	-74,6

Продолжение табл. 5.1

Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль
Cl ₂ (г)	0	C ₂ H ₄ (г)	52,4
Br ₂ (ж)	0	C ₂ H ₂ (г)	227,4
Br ₂ (г)	30,9	С (графит)	0
I ₂ (к)	0	С (алмаз)	1,9
I ₂ (г)	62,4	C ₂ H ₆ (г)	-84,0
HF(г)	-273,3	CF ₄ (г)	-933,2
HCl(г)	-92,3	CCl ₄ (г)	-95,6
HBr(г)	-36,4	SiF ₄ (г)	-1615,0
HI(г)	26,4	SiCl ₄ (г)	-662,2
SO ₂ (г)	-296,8	Al ₂ O ₃ (к)	-1675,7
SO ₃ (г)	-395,9	CaO(к)	-635,1
H ₂ S(г)	-20,6	CaCO ₃ (к)	-1206,6
NO(г)	91,3	Ca(OH) ₂ (к)	-985,9
N ₂ O(г)	81,6	NaCl(к)	-411,3
NO ₂ (г)	33,9	KCl(к)	-436,5

Особенно удобно проводить такие расчеты, пользуясь следующим общим положением, непосредственно вытекающим из закона Гесса:

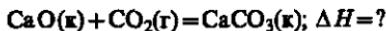
тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот (энталпий) образования продуктов реакции и суммы теплот (энталпий) образования исходных веществ

(суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в реакции):

$$H = \sum_i n_{if} H_i - \sum_j n_j \Delta_f H_j \quad (5.6)$$

где $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_j$ — энталпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; n_i и n_j — стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения соответственно.

Пример 1. Вычислите теплоту образования карбоната кальция из гидроксида кальция и диоксида углерода, воспользовавшись стандартными теплотами образования участников реакции (см. табл. 5.1):



Решение. Для определения H реакции нужно от теплоты образования карбоната кальция вычесть сумму теплот образования гидроксида кальция и диоксида углерода:

$$\Delta H = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaO}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaO}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2);$$

$$\Delta H = -1206,6 - (-635,1) - (-393,5) = 172,8 \text{ кДж/моль.}$$

Закон Гесса также позволяет вычислять тепловые эффекты химических реакций с использованием теплот сгорания ($\Delta_c H$).

Стандартной теплотой (энталпийей) сгорания называется тепловой эффект реакции окисления данного вещества кислородом до конечных продуктов окисления. Конечными продуктами окисления органических веществ являются CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 . Стандартные энталпии сгорания некоторых органических веществ приведены в табл. 5.2.

Так как реакции горения являются экзотермическими реакциями, то $\Delta_c H^\circ < 0$. Теплоты сгорания конечных продуктов окисления равны нулю.

Таблица 5.2. Энталпии сгорания при 25°C (298 К)

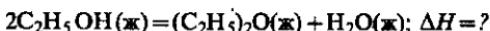
Вещество	$\Delta_c H$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_c H$, кДж/моль
$\text{CH}_4(\text{г})$	-890	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	-726
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	-1299	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	-1370
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	-1411	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{ж})$	-2727
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	-1560	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	-3063
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	-3276	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{ж})$	-2802
$\text{CO}(\text{г})$	283	α -Форма $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{ж})$	-2808
$\text{CH}_2\text{O}(\text{г})$	-561	β -Форма $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{ж})$	-5646

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энталпий сгорания исходных веществ и сумм энталпий сгорания продуктов реакции (суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в реакции):

$$\Delta H = \sum_j n_j \Delta_c H_j - \sum_i n_i \Delta_c H_i, \quad (5.7)$$

где $\Delta_c H_i$ и $\Delta_c H_j$ — теплоты сгорания и энталпии исходных веществ и продуктов реакции соответственно; n_j и n_i — стехиометрические коэффициенты в левой и правой частях термохимического уравнения.

Пример 2. Вычислите тепловой эффект реакции образования дистиллового эфира из этилового спирта, воспользовавшись значениями энталпий сгорания участников реакции (см. табл. 5.2):



Решение. На основании следствия из закона Гесса можно записать:

$$\Delta H = 2 \cdot \Delta_c H^\circ_{298} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_c H^\circ_{298} ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O});$$

$$\Delta H = -(2 \cdot 1370) - (-2727) = -13 \text{ кДж/моль.}$$

При расчетах необходимо помнить, что теплоты сгорания высших оксидов (в примере 2 — H_2O) равны нулю.

Из закона Гесса вытекает следствие, в соответствии с которым *теплота разложения данного соединения на простые вещества численно равна абсолютной величине теплоты образования этого соединения из соответствующих ему простых веществ.*

Это следствие было сформулировано французскими учеными А. Лавуазье и П. Лапласом и часто называется *законом Лавуазье — Лапласа.*

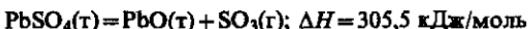
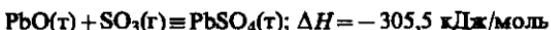
Например, при образовании одного моля хлороводорода из водорода и хлора выделяется 92 кДж энергии в форме теплоты



а при разложении моля хлороводорода на простые вещества необходимо затратить такое же количество энергии



Закон Лавуазье — Лапласа применим также и в тех случаях, когда в реакции образуются сложные вещества. Например:



Глава 6 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 6.1. Основные понятия и постулаты химической кинетики

Одна из особенностей химических реакций заключается в том, что они протекают во времени. Одни реакции протекают медленно, месяцами, как, например, коррозия железа или ферментация (брожение) виноградного сока, в результате которой получается вино. Другие завершаются за несколько недель, как спиртовое брожение глюкозы. Третьи заканчиваются очень быстро, например осаждение нерастворимых солей, а некоторые реакции происходят мгновенно (например, взрывы). Таким образом, достаточно очевидно, что различные химические реакции происходят с самыми разными скоростями.

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называют *химической кинетикой*.

Среди множества задач, изучаемых химической кинетикой, можно выделить две главные:

1) расчет скоростей химических реакций и определение кинетических кривых, т. е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (*прямая задача*);

2) определение механизмов реакций по кинетическим кривым (*обратная задача*).

Большинство химических реакций протекает не в одну, а через несколько стадий, чаще называемых элементарными реакциями. Под *элементарной реакцией* обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование *промежуточного продукта* (его называют также *переходным комплексом*). Установление последовательности протекания элементарных стадий и называют *механизмом реакции*. Число взаимодействующих частиц, принимающих участие в реакции на конкретной стадии, называют *молекулярностью* этой стадии (молекулярность отличается от *порядка* реакции — см. ниже). Элементарные реакции бывают *только трех типов*: *мономолекулярные* ($A \rightarrow B + \dots$), *бимолекулярные* ($A + B \rightarrow D + \dots$ или $2A \rightarrow A_2$) и *тримолекулярные* ($A + B + C \rightarrow D + \dots$, $2A + B \rightarrow D + \dots$ или $3A \rightarrow B + \dots$). Доказано, что *столкновение более чем трех молекул одновременно практически невозможно*. Наличие в уравнении химической реакции больших стехиометрических коэффициентов (когда их сумма превышает 3), например:



однозначно указывает на *сложный механизм реакции*.

Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции*, которая определяется изменением количества вещества реагентов (или продуктов реакции) в единице времени в единице объема. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась (или увеличилась) от значения c_1 до значения c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то средняя скорость реакции составит:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (6.1)$$

Обычно для реакций, протекающих между газами или в растворах, концентрации реагентов выражают в моль/л, а скорость реакции — в моль/(л·с).

Знак «+» в правой части уравнения относится к случаю, когда о скорости реакции судят по изменению концентраций продуктов реакции. Знак «-» в правой части уравнения появляется по

следующей причине. По мере протекания реакции ($t_2 - t_1 > 0$) концентрация реагентов убывает, следовательно, $c_2 - c_1 < 0$, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак « $-$ ».

Скорость реакции можно измерить, определяя количество реагента или продукта во времени. Количество вещества определяют обычно по какому-нибудь его свойству. За развитием реакции можно следить как с помощью химического анализа (например, путем титрования раствора), так и с помощью физических методов (например, используя изменение давления для наблюдения за газовыми реакциями; часто измеряют электрическую проводимость растворов, так как она зависит от концентрации ионов и т. д.).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются: концентрация, температура и присутствие катализатора (а также — давление, если реакция протекает в газовой фазе).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Рассмотрим реакцию между веществами А и В, протекающую по схеме:



Скорость реакции зависит от концентраций веществ А и В, однако заранее нельзя утверждать, что она прямо пропорциональна концентрации того или другого. Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным постулатом химической кинетики — законом действующих масс.

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, введенным в некоторые степени:

$$v = k [A]^{n_A} [B]^{n_B}. \quad (6.3)$$

Выражение такого типа называют кинетическим уравнением. Показатели степени n_A и n_B почти никогда не равны стехиометрическим коэффициентам a и b (совпадение бывает только в одном случае — если реакция (6.2) представляет элементарную стадию); их называют показателями порядка реакции по реагентам А и В. Сумма $n_A + n_B = n$ называется общим порядком реакции. Порядки реакций определяются только экспериментально; они могут иметь как целочисленные, так и дробные положительные значения, но могут иметь и нулевое значение. Коэффициент пропорциональности k называют константой скорости.

Чтобы понять физический смысл константы скорости реакции, надо принять в уравнении (6.3), что $[A] = 1$ моль/л и $[B] = 1$ моль/л

(либо приравнять единице их произведение) и тогда $v = k$. Отсюда ясно, что константа скорости k численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение в уравнениях скорости) равны единице.

Влияние природы и состояния реагирующих веществ на скорость химической реакции. Говоря о влиянии природы реагирующих веществ на скорость химической реакции, необходимо помнить, что в ходе реакции химические связи частиц исходных веществ разрушаются, и образуются новые связи, отвечающие частицам продукта реакции.

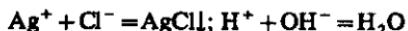
В качестве примера влияния природы реагирующих частиц на скорость реакции рассмотрим реакцию образования галогеноводородов из галогенов и водорода. Реакция $H_2(g) + F_2(g) = 2HF(g)$ протекает со взрывом уже при комнатной температуре (при этом не важно, идет ли реакция на свету или в темноте).

Реакция $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$ при комнатной температуре практически не идет; для ее инициирования необходимо реакционную смесь или осветить, или пропустить через нее электрический разряд, или нагреть. Тогда реакция пойдет с очень высокой скоростью.

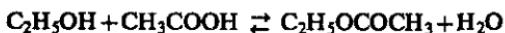
Взаимодействие $H_2(g) + Br_2(g) = 2HBr(g)$ начинает протекать с заметной скоростью при нагревании до температуры 200 — 300 °C.

Реакция $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$ протекает с измеримой скоростью только при нагревании до 500 — 700 °C.

Реакции в растворах между ионами (сильные электролиты) протекают практически мгновенно, например:



Слабые электролиты и неэлектролиты взаимодействуют гораздо медленнее, например:



Реакции в газовой фазе в общем случае протекают с более высокой скоростью, чем в растворах, а в растворах — быстрее, чем в твердой фазе.

Особо следует отметить, что закон действующих масс в форме (6.3) справедлив только для газов и реакций, протекающих в растворах. Эта форма записи не распространяется на реакции с участием твердых веществ, так как в этих случаях взаимодействие молекул происходит не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь на поверхности, от размера которой также зависит скорость реакции. Поэтому реакции в гетерогенных системах протекают значительно сложнее. Так, на скорость реакций с участием твердых веществ сильное влияние оказывает степень измельчения; например, полированный мрамор очень

медленно реагирует с соляной кислотой, обычный мел реагирует уже с заметной скоростью, а мелко измельченный мел (порошок) — реагирует достаточно бурно.

§ 6.2. Влияние температуры на скорость реакции

Из общих соображений понятно, что скорость реакций должна увеличиваться с ростом температуры, так как при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Подтверждением сказанного служат данные табл. 6.1, в которой приведены времена, требующиеся для превращения двух молей водорода и одного моля кислорода («грешущая смесь») в воду при различных температурах в результате протекания реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 6.1. Влияние температуры на скорость образования воды

Температура, °C	Время
18	230 млрд. лет
118	230 млн. лет
218	230 тыс. лет
318	230 лет
418	81 дн
518	2 ч
618	7 с
718	0,007 с

Из приведенных данных табл. 6.1 видно, что водород и кислород, будучи смешаны друг с другом, при обычных условиях могут сколь угодно долго находиться вместе без каких-либо признаков химического взаимодействия. Однако достаточно повысить температуру приблизительно до 600 — 700 °C (или пропустить электрический разряд) и реакция начинает протекать так энергично, что происходит взрыв.

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — эмпирическое правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Для приближенной оценки изменения скорости широко используется правило Вант-Гоффа, в соответствии с которым скорость химической реакции становится \approx в 2 — 4 раза больше при повышении температуры на каждые 10 град. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры следующим образом:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}, \quad (6.4)$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 — 4$). Правило Вант-Гоффа является весьма приблизительным и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Гораздо более точным является уравнение Аррениуса, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right], \quad (6.5)$$

где R — универсальная газовая постоянная; A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — энергия активации, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию: грубо говоря, если энергия сталкивающихся частиц меньше E_A , то при столкновении реакции не произойдет, если энергия превышает E_A , реакция произойдет. Энергия активации не зависит от температуры.

Другими словами, в соответствии с уравнением Аррениуса, увеличение температуры приводит к увеличению числа активных молекул. Активными молекулами оказываются только такие, которые приобретают строго определенную для данной реакции энергию, превышающую среднюю энергию всех молекул. Такой минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией моля частиц), которым должны обладать частицы реагента для осуществления химического превращения, соответствует энергии активации E_A .

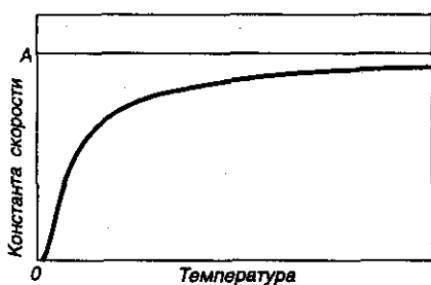


Рис. 6.1. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры (A — значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса)

Согласно Аррениусу, константа скорости реакции в (6.5) зависит от температуры экспоненциально, поэтому графически зависимость $k(T)$ выглядит так, как это представлено на рис. 6.1.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции



наглядно иллюстрируется схемой на рис. 6.2.

Сама энергия активации обусловлена энергетическим

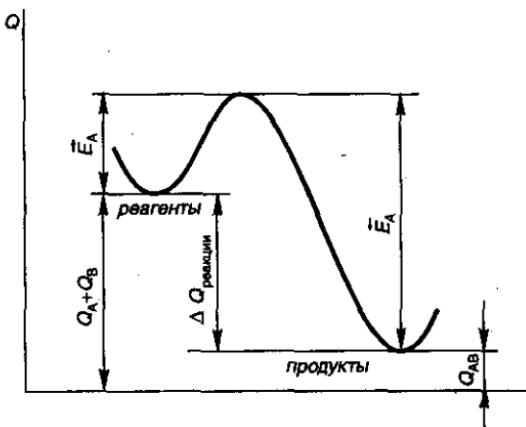


Рис. 6.2. Соотношение между энергией активации и изменением энталпии (теплового эффекта) реакции

барьером, который необходимо преодолеть сталкивающимся молекулам в прямом (E_A) или обратном (\bar{E}_A) направлениях, прежде чем произойдет перераспределение связей.

Из уравнения (6.5) и рис. 6.2 следует, что чем больше энергия активации, тем медленнее будет протекать химическая реакция.

Энергия активации определяется природой реагирующих веществ. Если ее значение находится в пределах 40 — 50 кДж/моль, то вещества реагируют друг с другом в заметных количествах с достаточной скоростью. При энергии активации больше 120 кДж/моль вещества при обычных температурах реагируют крайне медленно.

Таким образом, уравнение Аррениуса связывает температуру не со скоростью реакции, а с константой скорости. Поэтому в общем случае закон действующих масс нужно записывать как

$$v(T) = k(T)[A]^{n_A}[B]^{n_B}, \quad (6.6)$$

где v и k являются функциями температуры. Выражение (6.3) записано для данной, фиксированной температуры.

§ 6.3. Катализ

Наиболее сильное влияние на скорость реакции оказывает присутствие в реагирующей системе *катализатора* — вещества, которое повышает (а иногда и уменьшает — тогда его называют *ингибитором*) скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе. Катализаторы подразделяют на три типа:

гомогенные, гетерогенные и биологические (биокатализаторы или ферменты), реже можно встретить название энзимы).

Влияние катализаторов на скорость реакции называется *катализом*. Когда взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии, говорят о *гомогенном катализе*. При *гетерогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях: обычно катализатор — в твердом, а реагирующие вещества — в жидком или газообразном (например, в случае окисления SO_2 в SO_3 в присутствии платины или оксида ванадия (V) происходит гетерогенный катализ).

Механизм действия катализаторов может быть самым разнообразным и, как правило, очень сложным. Основной гипотезой, объясняющей влияние катализатора на скорость реакции, является предположение об образовании *промежуточных продуктов* при взаимодействии катализатора и реагирующего вещества. Если реакция $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ без катализатора проходит медленно, а в присутствии катализатора К быстро, то его действие объясняется тем, что катализатор реагирует с одним из исходных веществ, образуя непрочное (как правило, очень *реакционноспособное*) промежуточное соединение АК (или ВК):



Образовавшееся промежуточное соединение (например, АК) взаимодействует с другим исходным веществом В, образуя конечный продукт реакции АВ и выделяя катализатор К в первоначальном виде:



Простейшая схема катализа (6.7), (6.8) показывает, почему частицы катализатора могут принимать участие в реакции «бесчисленное» множество раз. Правда, «бесчисленное» — только теоретически, потому что при практическом протекании реакции в системе могут оказаться вещества (даже в малых количествах), уменьшающие или полностью уничтожающие активность катализатора. Такие вещества называют каталитическими ядами, а само явление снижения активности катализатора — *отравлением*.

Механизм действия катализатора заключается в том, что он изменяет «путь» процесса Реагенты → Продукты, причем новый путь характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, т.е. меньшей энергией активации (E_A) по сравнению с энергией активации E_A некатализируемой реакции (рис. 6.3).

Величина ΔE служит критерием эффективности катализатора.

Разберем конкретный пример гомогенного катализа, поясняющий общую схему (6.7), (6.8). Вспомним, что при контактном

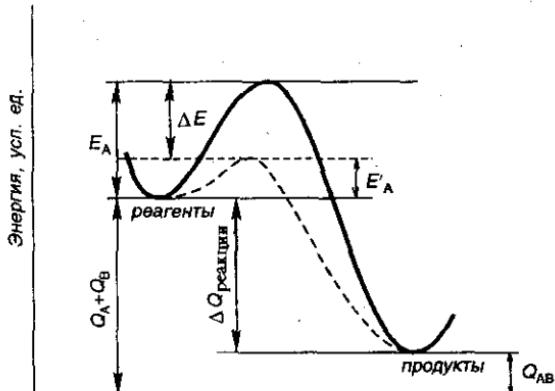
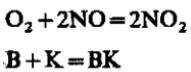


Рис. 6.3. Снижение энергии активации при каталитической реакции

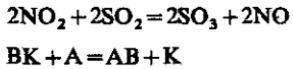
способе получения серной кислоты окисление SO_2 в SO_3 может протекать только каталитически в присутствии катализаторов V_2O_5 , Pt или Fe_2O_3 , т. е. во всех этих случаях будет происходить гетерогенный катализ. Но окисление SO_2 в SO_3 можно проводить и с помощью других катализаторов, например NO . В этом случае происходит уже гомогенный катализ:



Без катализатора реакция (6.9) практически не идет. В присутствии же катализатора NO происходит образование промежуточного соединения (диоксида азота):



и затем сразу же

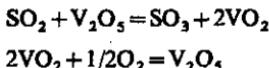


Отсюда видно, что оксид азота NO , выступающий здесь в роли катализатора, остается неизменным.

Для объяснения гетерогенного катализа чаще всего пользуются адсорбционной теорией катализа. Согласно этой теории при гетерогенном катализе происходит адсорбция реагирующих веществ поверхностью катализатора (за счет того, что поверхность катализатора неоднородна и на ней имеются так называемые активные центры). Под действием «активных центров» катализатора у адсорбированных молекул ослабляется связь между ато-

мами, увеличиваются расстояния между атомами в реагирующих молекулах, реагирующие молекулы деформируются, а иногда даже диссоциируют на отдельные атомы.

Заметим, что и в некоторых случаях гетерогенного катализа могут образовываться непрочные промежуточные соединения (как и в случае гомогенного катализа). Например, окисление SO_2 в SO_3 на поверхности оксида ванадия (V) V_2O_5 протекает с образованием промежуточного соединения VO_2 :



Следует помнить, что мы привели простейшие схемы, объясняющие катализитические превращения; в действительности катализ протекает гораздо сложнее.

Кроме того, нужно отметить, что для катализатора характерна избирательность действия, т. е. определенный катализатор, изменяя скорость одной реакции, совершенно не оказывает влияния на скорость какой-то другой химической реакции. Поэтому должно быть понятным, что поиски, подбор, исследования и дальнейшее внедрение в практику все новых и новых катализаторов являются одной из сложнейших и важнейших задач современной химии, так как роль катализаторов в химическом производстве очень велика.

Катализ играет большую роль не только в химии, но и в биологии, так как практически все биохимические превращения, происходящие в живых организмах, являются катализитическими. В роли катализаторов в этом случае выступают ферменты — вещества биологического происхождения.

Теория, объясняющая действие ферментов, исходит из того, что в их молекулах имеются относительно небольшие участки, получившие название *реакционных центров*, с которыми могут особенно активно взаимодействовать молекулы субстрата. Все ферменты относятся к классу белковых соединений и обладают, следовательно, спиралеобразными структурами. Молекула фермента, однако, может состоять не из одной, а из нескольких параллельных спиралей, которые связаны друг с другом ковалентными связями в основном за счет мостиков — $\text{S} = \text{S}$ —. Относительная молекулярная масса ферментов имеет значения от 10^5 до 10^7 . По своему размеру ферменты попадают в область коллоидных частиц, что не дает возможности отнести их ни к гомогенным, ни к гетерогенным катализаторам. Поэтому их и выделяют в самостоятельный класс катализаторов.

Ферменты, а также химические реакции с участием ферментов («ферментативные реакции») обладают целым рядом специфических свойств и характеристик. Так, очень необычна температур-

ная зависимость ферментативных реакций. Ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела, т. е. при ≈ 37 °С. При повышении температуры выше 50 — 60 °С они разрушаются и поэтому становятся неактивными — скорость реакции резко падает. В частности, последнее обстоятельство объясняет, почему при использовании стиральных порошков, содержащих ферменты (энзимы), белье замачивают на несколько часов (предположим, на ночь) в теплом растворе порошка, но ни в коем случае не кипятят белье в нем.

Глава 7 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 7.1. Определение состояния равновесия

Слово «равновесие» означает состояние, в котором сбалансираны все противоположно направленные на систему воздействия. Тело, находящееся в состоянии устойчивого равновесия, обнаруживает способность возвращаться в это состояние после какого-либо возмущающего воздействия. Примером тела, находящегося в состоянии *устойчивого равновесия*, может служить шарик, лежащий на дне ямки (рис. 7.1). Если его толкнуть в одну или другую сторону, он вскоре снова возвращается в состояние *устойчивого равновесия*. В отличие от этого шарик, лежащий на краю ямки, находится в состоянии *неустойчивого равновесия* — достаточно ничтожного толчка, чтобы он необратимо скатился в ямку.

Оба этих примера являются примерами *статического равновесия*. В химии, однако, приходится сталкиваться не столько со статическими равновесиями, сколько с динамическими («подвижными»). *Динамическое равновесие* устанавливается, когда оказываются сбалансированными два обратимых или противоположных процесса. Примером динамического равновесия может служить рыба, плывущая вверх по течению реки со скоростью, равной скорости водного потока (рис. 7.2). В этом случае рыба кажется неподвижной; она находится в *динамическом равновесии с потоком*.

Динамические равновесия подразделяют на физические и химические. Наиболее важны

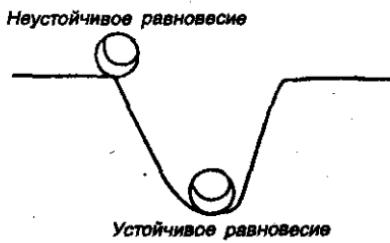


Рис. 7.1. Статическое равновесие

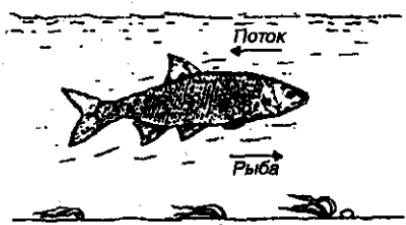


Рис. 7.2. Динамическое равновесие

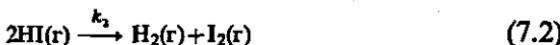
реакции могут создаться условия для протекания реакции в противоположном направлении.

Действительно, если, например, смешать пары иода с водородом при температуре $\sim 200^{\circ}\text{C}$, то произойдет реакция



скорость протекания которой характеризуется константой скорости k_1 .

Однако известно, что иодоводород при нагревании уже до 180°C разлагается на иод и водород:

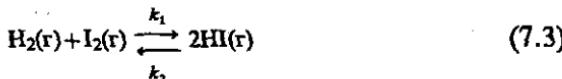


со скоростью, которая определяется константой скорости k_2 .

Понятно, что в этих условиях не произойдет ни полного разложения HI по реакции (7.2), так как продукты реакции способны реагировать вновь между собой, ни полного образования иодоводорода по реакции (7.1).

Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются обратимыми.

При написании уравнений обратимых реакций вместо знака равенства ставят две противоположно направленные стрелки. Уравнение рассмотренной выше обратимой реакции записывается следующим образом:



Реакцию, протекающую слева направо, называют *прямой* (константа скорости прямой реакции k_1), справа налево — *обратной* (константа скорости обратной реакции k_2).

В обратимых реакциях скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, а затем уменьшается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ, расходуемых на

ми типами физических равновесий являются *фазовые равновесия* (см. фазовые диаграммы в гл. 4).

Химическая реакция не всегда «доходит до конца», другими словами, исходные вещества не всегда полностью превращаются в продукты реакции. Это происходит потому, что по мере накопления продуктов для протекания реакции в про-

образование продуктов реакции. И наоборот, обратная реакция в начальный момент имеет минимальную скорость, которая увеличивается по мере увеличения концентрации продуктов реакции. Следовательно, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается. Наконец, наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Состояние, в котором скорость обратной реакции становится равной скорости прямой реакции, называется химическим равновесием. Процесс достижения химического равновесия наглядно можно изобразить графически для обратимой реакции (7.3). На рис. 7.3 показано, что в начале реакции скорость образования HI достаточно велика, откуда следует, что концентрации H₂ и I₂ с течением времени должны уменьшаться, в то время как концентрация HI увеличивается. Поскольку скорость реакции зависит от концентрации реагентов, следует ожидать, что скорость образования HI с течением времени снижается, а скорость разложения его увеличивается. И поскольку оба эти процесса взаимно противоположны, они могут постоянно компенсировать друг друга, т. е. достичь состояния равновесия.

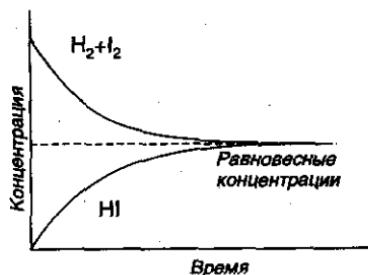


Рис. 7.3. Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции по мере приближения реакции H₂+I₂=2HI к равновесию

§ 7.2. Константа химического равновесия

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется *константой равновесия*. Например, для обратимой реакции (7.3) согласно закону действующих масс (см. § 6.1) скорости прямой реакции v_1 и обратной v_2 соответственно запишутся следующим образом:

$$v_1 = k_1 [H_2][I_2],$$

$$v_2 = k_2 [HI]^2.$$

В момент достижения состояния химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, т. е.

$$k_1 [H_2][I_2] = k_2 [HI]^2,$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}, \quad (7.4)$$

где K_c — константа равновесия, представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций.

В правой части уравнения (7.4) стоят те концентрации взаимодействующих веществ, которые устанавливаются при достижении равновесия, — равновесные концентрации (обычно — молярные концентрации). Левая же часть уравнения (7.4) представляет собой постоянную (при постоянной температуре) величину.

Можно показать, что для обратимой химической реакции, записанной в общем виде,



константа равновесия выражается уравнением

$$K_c = k_1/k_2 = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии.

Этот закон является одним из наиболее важных в химии. Исходя из кинетического уравнения любой химической реакции, можно сразу же записать отношение в форме (7.6), связывающее равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Если определить константу K_c экспериментально, измеряя равновесные концентрации всех веществ при данной температуре, то полученное значение можно использовать в расчетах для других случаев равновесия при той же температуре.

Особо следует отметить, что в отличие от закона действующих масс для скорости реакции (см. § 6.1) в данном случае в уравнении (7.6) показатели степени p , q , n , m и т. д. всегда равны стехиометрическим коэффициентам в равновесной реакции (7.5).

Для реакций с участием газов константа равновесия выражается через парциальные давления, а не через их концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом K_p .

Числовое значение константы равновесия характеризует тенденцию к осуществлению реакции, или, другими словами, определяет ее выход. Выходом реакции называют отношение количества получаемого в действительности продукта к тому количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца (обычно выражается в процентах). Так, при $K \gg 1$ выход реакции (7.5) велик, поскольку в этом случае

$$[C]^p [D]^q \gg [A]^m [B]^n$$

Понятно, что при $K \ll 1$ выход реакции мал.

В табл. 7.1 представлены числовые значения констант равновесия некоторых химических реакций. Они колеблются в очень широких пределах — от 10^{+15} до 10^{-16} .

Таблица 7.1. Константы равновесия некоторых реакций

Уравнение реакции	Выражение для константы равновесия	Значение K при определенной температуре
$\text{Cu}(\text{т}) + 2\text{Ag}^+(\text{водн}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{водн}) + 2\text{Ag}(\text{т})$	$K^1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$	$2 \cdot 10^{15} (25^\circ\text{C})$
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$0,87 (55^\circ\text{C})$
$2\text{HI}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$	$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$	$0,02 (450^\circ\text{C})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{водн}) + \text{OH}^-(\text{водн})$	$K^1 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	$1 \cdot 10^{-14} (25^\circ\text{C})$
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}(\text{водн})}{\text{C}}} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{водн}) + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{водн})$	$K = \frac{[\text{H}^+]\text{CH}_3\text{COO}^-}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,8 \cdot 10^{-5} (25^\circ\text{C})$
$\text{AgCl}(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{водн}) + \text{Cl}^-(\text{водн})$	$K^1 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$1,7 \cdot 10^{-10} (25^\circ\text{C})$
$\text{AgI}(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{водн}) + \text{I}^-(\text{водн})$	$K^1 = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$	$1 \cdot 10^{-16} (25^\circ\text{C})$

Высокое значение K , например, для реакции



означает, что если в раствор, содержащий ионы серебра Ag^+ , внести металлическую медь, то в момент достижения равновесия концентрация ионов меди $[\text{Cu}^{2+}]$ намного больше, чем квадрат концентрации ионов серебра $[\text{Ag}^+]$.

И наоборот, низкое значение K , например, в реакции



говорит о том, что к моменту достижения равновесия растворилось ничтожно малое количество иодида серебра AgI . И действительно, растворимость AgI в воде чрезвычайно мала.

Обращаем внимание на форму записи выражений для констант равновесия (см. графу 2 табл. 7.1). Если концентрация

некоторых реагентов существенно не изменяется в процессе реакции, то они не включаются в выражение для константы равновесия, а включаются в саму константу равновесия (в табл. 7.1 такие константы обозначены K^1).

Например, для реакции (7.7) вместо выражения

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ag}]^2}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Cu}]} \quad (7.9)$$

в табл. 7.1 мы находим выражение

$$K^1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K[\text{Cu}]}{[\text{Ag}]^2}. \quad (7.10)$$

Это объясняется тем, что концентрации металлической меди и металлического серебра введены в константу равновесия. Концентрация металлической меди определяется ее плотностью и не может быть изменена. То же самое можно сказать и о концентрации металлического серебра. Поскольку ни одна из этих концентраций не зависит от взятого количества металла, нет необходимости учитывать их при расчете константы равновесия. Аналогично объясняются выражения для констант равновесия при растворении AgCl и AgI .

О константе равновесия реакции диссоциации воды ($K^1 = 10^{-14}$ при 25°C) подробно см. в § 9.2.

§ 7.3. Смещение химического равновесия.

Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях теоретически может сохраняться бесконечно долго. В реальной действительности, при изменении температуры, давления или концентрации реагентов, равновесие может сместиться в ту или иную сторону протекания процесса.

Рассмотрим влияние каждого из факторов — концентрации, давления и температуры — на сдвиг химического равновесия.

Концентрация. Увеличение концентрации одного из реагирующих веществ сначала приводит к увеличению числа молекул этого вещества. Поскольку число столкновений с участием этих молекул увеличивается, реакция, для которой они являются реагентами, ускоряется. Это приводит к увеличению концентрации реагентов у противоположной реакции и т. д. В результате изменяется концентрация всех веществ, участвующих в химической реакции. Можно сделать вывод, что при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Давление. Влияние давления очень напоминает эффект изменения концентрации реагирующих веществ, но *сказывается оно практически только на газовых системах*. Действительно, при повышении давления увеличивается число молекул в единице объема газовой системы. Прямая или обратная реакция, которая протекает с участием большего количества газообразных веществ, протекает при этом с большей скоростью. В результате этой реакции образуется больше молекул тех веществ, которые участвуют в обратной реакции. Произойдет изменение скорости обратной реакции, и в конце концов будет достигнуто новое состояние равновесия. Помня о том, что реакция, протекающая с увеличением числа молекул газов, приводит к возрастанию давления в системе, а реакция, протекающая с уменьшением числа молекул газов,— к снижению давления, сформулируем общее положение о влиянии давления на химическое равновесие.

При увеличении давления равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, состояние равновесия в такой реакции и при изменении давления не нарушается.

Температура. Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию всех молекул, участвующих в реакции. Но молекулы, вступающие в реакцию, при которой происходит поглощение энергии (эндотермическая реакция), начинают взаимодействовать между собой быстрее. Это увеличивает концентрацию молекул, участвующих в обратной реакции, и ускоряет ее. В результате достигается новое состояние равновесия с повышенным содержанием продуктов реакции, протекающей с поглощением энергии. Таким образом, важным фактором, который определяет направление смещения равновесия при изменении температуры, является знак теплового эффекта реакции.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции.

Все разобранные выше эффекты внешних воздействий на изменение равновесия (влияние температуры, давления и концентрации) могут быть обобщены в виде следующего правила, впервые сформулированного в 1884 г. французским химиком Ле Шателье.

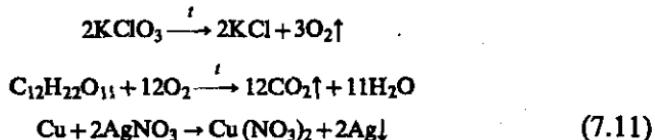
Внешнее воздействие (изменение концентрации, давления или температуры) на систему, находящуюся в состоянии равновесия, вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором частично компенсируется влияние этого воздействия.

Это правило называется *принципом Ле Шателье или принципом подвижного равновесия*. Второе название подчеркивает, что химическое равновесие означает не состояние покоя, а равенство скоростей двух протекающих в противоположных направлениях процессов (т. е. подвижных процессов).

Следовательно, принцип Ле Шателье применим не только к химическим, но и к любым физико-химическим равновесиям. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается при воздействии внешних условий в таких процессах, как кипение, кристаллизация, растворение, взаимное превращение различных аллотропных модификаций.

Рассмотрим очень коротко вопрос о влиянии катализаторов на состояние химического равновесия. Катализаторы повышают скорости реакций. Экспериментально установлено, что *при введении катализатора в систему, находящуюся в равновесии, состояние равновесия не изменяется*. Следовательно, любой катализатор оказывает одинаковое влияние на скорости прямой и обратной реакций. Вы уже знаете, что роль катализатора в конечном счете сводится к понижению энергии активации. При понижении энергии активации увеличивается скорость как прямой, так и обратной реакции. Таким образом, катализатор не влияет на равновесные концентрации, он не может «сдвинуть» химическое равновесие, а лишь способствует более быстрому достижению состояния равновесия.

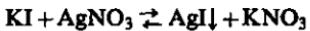
Необратимые реакции. Необратимыми реакциями называют такие реакции, продукты которых не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ. Например:



Необратимые реакции, как правило, «доходят до конца», т. е. до полного израсходования хотя бы одного из исходных веществ.

Как было сказано выше, обратимые реакции не протекают до конца. Однако если один из продуктов обратимой реакции «покидает» сферу реакции, то по существу обратимый процесс протекает практически до конца.

В качестве примера можно рассмотреть взаимодействие между иодидом калия и нитратом серебра:



В этом случае один из продуктов реакции AgI удаляется из сферы реакции в виде осадка, и равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции до тех пор, пока одно из исходных веществ полностью не израсходуется. Так как

абсолютно нерастворимых веществ нет и AgI в незначительной степени растворим, то рассмотренная реакция протекает лишь практически до конца, хотя в системе и устанавливается равновесие, но константа равновесия этой реакции [как и реакции (7.11)] огромна (см. табл. 7.1).

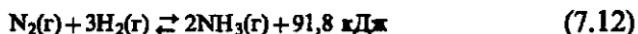
Если в обратимой реакции участвуют электролиты и один из продуктов этой реакции представляет собой слабый электролит или газ, то в этом случае реакция также протекает практически «до конца».

§ 7.4. Об оптимальных условиях получения веществ в промышленных масштабах

Между лабораторными и промышленными методами получения того или иного вещества могут существовать принципиальные различия. Например, цена химикатов, используемых в лабораторном синтезе, обычно не имеет решающего значения, поскольку синтез проводится в сравнительно малых масштабах. Поэтому, например, при лабораторном восстановлении кетонов в спирты можно использовать дорогой алюмогидрид лития, в то время как в промышленности для этих целей применяют дешевые водород и никелевый катализатор. Можно привести и другие примеры различий получения того или иного вещества в лабораторной практике и в промышленности, но можно этого и не делать, а попытаться сформулировать главное различие; оно заключается в том, что наложение промышленного получения вещества заранее предполагает минимальные затраты на его производство. Этого можно достичь только тогда, когда максимально эффективен проводимый в этом случае химический процесс. Для этого, в свою очередь, необходимо знать оптимальные условия протекания той или иной химической реакции. В этом случае возникает понятие «оптимального выхода» целевого продукта из сырьевых материалов (см. § 7.2). Оптимальный выход не обязательно совпадает с теоретическим или даже с максимально достижимым выходом. Получение максимально достижимого выхода может, например, потребовать слишком большого расхода какого-либо дорогостоящего исходного материала, или же слишком длительного проведения процесса, или же, наконец, создаются экстремальные условия (очень высокие температуры и давления), чреватые опасными аварийными ситуациями и т. п.— все это может сделать максимально достижимый выход реакции бессмысленным. При определении общей эффективности каждого процесса необходимо учитывать множество факторов и ожидаемый при этом выход реакции окажется оптимальным.

Проиллюстрируем все вышесказанное на примере промышленного синтеза аммиака из водорода и азота (так называемый процесс Габера — по имени немецкого химика Ф. Габера, раз-

работавшего в начале века физико-химические основы этого метода и получившего за это Нобелевскую премию по химии в 1918 г.):



Необходимо обосновать *оптимальные условия синтеза аммиака с высоким выходом*. Поскольку реакция (7.12) обратимая, возникают вопросы — при каких температурах и давлениях выгоднее всего добиваться максимального выхода продукта? Так как реакция (7.12) *экзотермическая*, то исходя из принципа Ле Шателье ясно, что чем ниже температура процесса, тем больше равновесие будет сдвигаться в сторону образования аммиака, и можно предположить, что следует максимально понижать температуру. Но в действительности все обстоит сложнее: при низких температурах реакция (7.12) протекает очень медленно (практически не идет), поэтому приходится принимать компромиссное решение. Поскольку для установления оптимального состояния равновесия реакции (7.12) требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости — высокая температура, на практике процесс проводят при температуре $\approx 400 — 450^\circ\text{C}$.

Но даже при такой высокой температуре для достижения достаточной скорости реакции требуется присутствие специального катализатора. В качестве катализатора используется губчатое железо, активированное оксидами калия и алюминия.

Из уравнения реакции (7.12) видно, что общее число молей присутствующих веществ уменьшается от 4 до 2. Согласно принципу Ле Шателье, в таком случае процесс выгодно проводить, повышая давление. Но этот вывод лишь качественный, а на практике нужно точно знать, насколько увеличится выход NH_3 (на 10% или всего на 0,1%) при увеличении давления. В табл. 7.2 количественно показано влияние температуры и давления на выход аммиака по реакции (7.12).

Таблица 7.2. Выход аммиака в зависимости от внешних условий*

Температура, °C	Объемная доля (%) NH_3 при разных давлениях			
	1 атм	100 атм	300 атм	800 атм
400	0,41	25,4	48,2	79,3
450	0,21	16,1	35,9	62,7
500	0,12	14,9	25,8	51,1
550	0,07	6,8	18,2	40,2
600	0,05	4,5	12,8	30,9

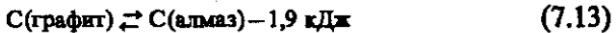
* Данные взяты: Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961.

Из табл. 7.2 видно, что повышение температуры при любом давлении заметно снижает содержание аммиака в газовой смеси, однако ниже 400 °С скорость реакции (7.12) слишком мала, поэтому на практике процесс обычно проводят при температуре ≈ 450 °С.

Что касается давления, то здесь используется давление порядка 100 — 1000 атм, но чаще всего — «среднее» давление ≈ 250 атм ввиду того, что оборудование, рассчитанное на очень высокое давление, дорого и процесс становится экономически менее выгодным.

Таким образом, наиболее выгодными условиями проведения синтеза аммиака в процессе Габера являются температура ≈ 450 °С и давление ≈ 250 атм. Хотя при этих условиях только около 20% исходных веществ превращается в аммиак, однако в результате использования циркуляционной технологической схемы (введение непрореагировавших H₂ и N₂ вновь в реакцию) суммарная степень превращения исходных веществ в аммиак является очень высокой.

Рассмотрим другой пример. Из термохимических измерений известно уже давно, что для превращения графита в алмаз требуется затратить сравнительно малое количество энергии (1,9 кДж/моль — см. табл. 5.1):



Казалось бы, в таком случае при нагревании легко осуществить синтез искусственных алмазов. Однако скорость протекания процесса оказалась очень низкой, и дальнейшее увеличение температуры не меняло положения, так как при этом увеличивается скорость как прямой, так и обратной реакций. И тогда исследователи обратили внимание на следующий факт: плотность алмаза (3,51 г/см³) больше плотности графита (2,25 г/см³), разница в плотностях легко объяснима с точки зрения строения кристаллических решеток алмаза и графита (см. § 4.5). Следовательно, чтобы сместить равновесие реакции (7.13) вправо — в сторону образования алмаза, — нужно повысить давление, которое способствует образованию алмаза в связи с тем, что он занимает меньший объем, чем графит (в полном соответствии с принципом Ле Шателье). Для практического осуществления реакции (7.13) потребовались колоссальные давления порядка десятков тысяч атмосфер.

Глава 8

РАСТВОРЫ

§ 8.1. Растворение как физико-химический процесс

Растворами называются гомогенные системы, содержащие не менее двух веществ. Могут существовать растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке, — растворенным веществом.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразными растворами являются воздух и другие смеси газов.

К жидким растворам относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями.

Твердыми растворами являются многие сплавы, например металлов друг с другом, стекла. Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в которых растворителем является жидкость. Наиболее распространенным растворителем из неорганических веществ, конечно же, является вода. Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и др.

В процессе растворения частицы (ионы или молекулы) растворяемого вещества под действием хаотически движущихся частиц растворителя переходят в раствор, образуя в результате беспорядочного движения частиц качественно новую однородную систему. *Способность к образованию растворов выражена у разных веществ в различной степени.* Одни вещества способны смешиваться друг с другом в любых количествах (вода и спирт), другие — в ограниченных (хлорид натрия и вода).

Сущность процесса образования раствора можно показать на примере растворения твердого вещества в жидкости. С точки зрения молекулярно-кинетической теории растворение протекает следующим образом: при внесении в растворитель какого-либо твердого вещества, например, поваренной соли, частицы ионов Na^+ и Cl^- , находящиеся на поверхности, в результате колебательного движения, увеличивающегося при соударении с частицами растворителя, могут отрываться и переходить в растворитель. Этот процесс распространяется на следующие слои частиц, которые обнажаются в кристалле после удаления поверхностного слоя. Так постепенно частицы, образующие кристалл (ионы или молекулы), переходят в раствор. На рис. 8.1 дана наглядная

схема разрушения ионной кристаллической решетки NaCl при растворении в воде, состоящей из полярных молекул.

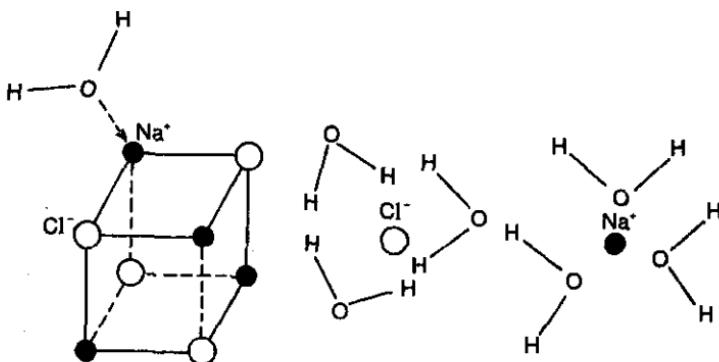


Рис. 8.1. Схема растворения кристаллической решетки

Частицы, перешедшие в раствор, вследствие диффузии распределяются по всему объему растворителя. По мере увеличения концентрации частицы (ионы, молекулы), находящиеся в непрерывном движении, при столкновении с твердой поверхностью еще не растворившегося вещества могут задерживаться на ней, т. е. растворение всегда сопровождается обратным явлением — кристаллизацией. Может наступить такой момент, когда одновременно выделяется из раствора столько же частиц (ионов, молекул), сколько их переходит в раствор, — наступает равновесие (см. гл. 7).

По соотношению преобладания числа частиц, переходящих в раствор или удаляющихся из раствора, различают растворы *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные*. По относительным количествам растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на *разбавленные и концентрированные*.

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*, а раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества, — *ненасыщенным*.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное (для данных условий) количество растворенного вещества. Следовательно, насыщенным раствором является такой раствор, который находится в равновесии с избытком растворенного вещества. Концентрация насыщенного раствора (растворимость) для данного вещества при строго определенных условиях (температура, растворитель) — величина постоянная (подробнее см. § 6.4).

Раствор, содержащий растворенного вещества больше, чем его должно быть в данных условиях в насыщенном растворе,

называется *пересыщенным*. *Пересыщенные растворы* представляют собой *неустойчивые, неравновесные системы*, в которых наблюдается самопроизвольный переход в равновесное состояние. При этом выделяется избыток растворенного вещества, и раствор становится насыщенным. Насыщенный и ненасыщенный растворы нельзя путать с *разбавленным и концентрированным*. Разбавленные растворы — растворы с небольшим содержанием растворенного вещества; концентрированные растворы — растворы с большим содержанием растворенного вещества. Необходимо отметить, что понятия разбавленный и концентрированный растворы являются относительными, выражаящими только соотношение количеств растворенного вещества и растворителя в растворе. Поэтому иногда встречаются определения «крепкий», «слабый» растворы в том же самом значении. Можно сказать, что эти определения возникли из практической необходимости. Так, говорят: концентрированный (крепкий) раствор H_2SO_4 или разбавленный (слабый) раствор H_2SO_4 , но сказать однозначно, какой концентрации раствор серной кислоты нужно считать концентрированным, а какой — разбавленным, точно нельзя.

Сравнивая растворимость различных веществ, видно, что насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными, а хорошо растворимых веществ — хотя и ненасыщенными, но довольно концентрированными.

Например, при $20^{\circ}C$ в 100 г воды растворяется 0,00013 г карбоната кальция $CaCO_3$. Раствор $CaCO_3$ при этих условиях является насыщенным, но весьма разбавленным (его концентрация очень мала). Если же при $20^{\circ}C$ растворить в 100 г воды 30 г поваренной соли, то этот раствор будет ненасыщенным, но весьма концентрированным (растворимость $NaCl$ при $20^{\circ}C$ равна 35,8 г в 100 г воды).

Теории растворов. Известны две основные теории растворов: физическая и химическая.

Физическая теория растворов была предложена Якобом Г. Вант-Гоффом (1885) и Сванте А. Аррениусом (1883). Согласно этой теории, растворитель рассматривается как химически индифферентная среда, в которой равномерно распределены частицы (молекулы, ионы) растворенного вещества. При этом предполагается отсутствие межмолекулярного взаимодействия как между частицами растворенного вещества, так и между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Частицы растворителя и растворенного вещества вследствие процессов диффузии перемешиваются и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Как выяснилось впоследствии, физическая теория удовлетворительно описывает поведение лишь малой группы растворов, так называемых *идеальных растворов*, в которых частицы рас-

творителя и частицы растворенного вещества действительно практически не взаимодействуют между собой. Примерами идеальных растворов являются многие газовые растворы.

Химическая, или *сольватная*, теория растворов предложена Д. И. Менделеевым (1887), установившим, что в *реальном* растворе могут существовать не только индивидуальные частицы растворенного вещества и растворителя (например, растворы H_2 , O_2 или N_2 в воде, парафинов в жидких углеводородах), но также и продукты их взаимодействия. Это легло в основу теории, суть которой в том, что между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя происходит взаимодействие. В результате образуются нестойкие соединения переменного состава, называемые *сольватами* или *гидратами*, если растворителем является вода. Главную роль в образовании гидратов играют непрочные межмолекулярные силы и, в частности, водородная связь.

Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и смесями. С одной стороны, растворы, как и химические соединения, однородны. Образование растворов сопровождается, как правило, тепловым эффектом, что свидетельствует о взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя. С другой стороны, в растворах нет строгого стехиометрического соотношения между растворенным веществом и растворителем, т. е. растворы не подчиняются закону постоянства состава, кроме того, они могут быть разделены на составные части (например, при упаривании раствора хлорида натрия можно выделить из раствора NaCl).

§ 8.2. Факторы, влияющие на растворимость веществ

Растворимость веществ в различных растворителях, например в воде, колеблется в широких пределах. Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть *легкорастворимым*; если менее 1 г вещества — *малорастворимым*; наконец, вещество считается практически *нерастворимым*, если в 100 г воды переходит менее

0,1 г вещества. К легкорастворимым веществам относятся поваренная соль (при 20 °C в 100 г воды растворяется 35,8 г NaCl), медный купорос CuSO₄ · 5H₂O (20,7 г), аммиак NH₃ (67,9 г); труднорастворимые вещества — гипс CaSO₄ (0,195 г), гашеная известь Ca(OH)₂ (0,165 г); практически нерастворимые — сульфат бария BaSO₄ (0,00023 г), хлорид серебра AgCl (0,00015 г), карбонат кальция CaCO₃ (0,00013 г). *Абсолютно нерастворимых веществ не существует.*

От чего же зависит растворимость веществ? На растворимость веществ в общем случае оказывает влияние *природа растворяемого вещества и природа растворителя, температура, давление.*

Влияние природы растворителя и растворяемого вещества. Очень давно опытным путем установлено *правило*, согласно которому *подобное растворяется в подобном*. Так, вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альдегиды) типом связи хорошо растворимы в полярных растворителях, например, в воде. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле, например, на порядок выше, чем в воде, так как молекулы O₂ и C₆H₆ неполярны.

Растворимость газов в жидкостях может меняться в очень широких пределах. Так, например, в 100 объемах воды при 20 °C растворяется 1,54 объема азота, 2 объема водорода, 2,3 объема оксида углерода (II), 3 объема кислорода, 88 объемов оксида углерода (IV). В этих же условиях в 1 объеме воды растворяется свыше 400 объемов хлороводорода и 700 объемов аммиака. Большая растворимость аммиака объясняется химическим взаимодействием с водой, а хлороводорода — его диссоциацией на ионы под действием диполей воды. Влияние природы растворителя иллюстрируется следующим примером: при 0 °C и давлении 1 атм в 100 г воды растворяется 89,5 г NH₃, в метиловом спирте его растворяется 42 г, а в этиловом — только 25 г.

Растворимость жидкостей в жидкостях очень сложным образом зависит от их природы. Известны три класса жидкостей, различающихся способностью к взаимному растворению.

1. Жидкости, практически не растворяющиеся друг в друге (например, H₂O — Hg, H₂O — C₆H₆).

2. Жидкости, неограниченно растворяющиеся друг в друге (например, H₂O — C₂H₅OH, H₂O — CH₃COOH).

3. Жидкости, ограниченно растворяющиеся друг в друге (H₂O — C₂H₅OC₂H₅, H₂O — C₆H₅NH₂). Например, эфир (C₂H₅OC₂H₅) растворяется в воде в небольшом количестве.

Растворимость твердых веществ в жидкостях в первую очередь определяется характером химических связей в их кристаллических решетках. Молекулярные (или атомные) кристаллы, структурными единицами которых являются атомы или молеку-

лы с ковалентным неполярным типом связи, практически нерастворимы в воде (например, графит, алмаз, сера, кристаллический иод). Влияние характера химических связей можно проиллюстрировать на ряде известных веществ.

Так, натриевые соли муравьиной и уксусной кислот очень хорошо растворимы в воде, а мыла — соли стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот — растворимы в воде в очень незначительной степени.

Растворимость фенола в воде мала (C_6H_5OH — полярные молекулы, но большой углеводородный радикал). Фенолят натрия C_6H_5ONa — ионное соединение, и, хотя радикал в анионе $C_6H_5O^-$ тот же, что и в феноле, растворимость фенолята много выше растворимости фенола. Очень характерна растворимость кристаллического хлорида фениламмония $C_6H_5NH_3Cl$ (органическая соль с полярным характером связи) в полярной воде и неполярном бензоле. В первом случае соль хорошо растворима, в бензоле — практически нерастворима.

Неорганические соли имеют различную растворимость в воде. Так, все соли азотистой и азотной кислот хорошо растворимы в воде. Подавляющее большинство фторидов, бромидов и иодидов также хорошо растворимы в воде. Средние соли угольной кислоты, за исключением солей аммония и щелочных металлов, нерастворимы в воде, а все гидрокарбонаты растворимы. Из сульфатов нерастворимыми или малорастворимыми являются соли щелочно-земельных металлов, серебра и свинца. Среди фосфатов растворимыми являются соли аммония, натрия и калия. Большинство солей аммония и щелочных металлов являются растворимыми.

Все сказанное выше наглядно иллюстрируется таблицей растворимости кислот, оснований и солей в воде (см. Приложение 1) — обязательно проанализируйте эту таблицу после прочтения настоящего раздела.

Влияние температуры на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ. С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается. Изменение растворимости при этом происходит неравномерно и у каждого вещества по-разному. На рис. 8.2 приведено несколько характерных кривых растворимости различных солей.

Растворимость некоторых (очень немногих) веществ, например глауберовой соли, гипса, гашеной извести, с повышением температуры уменьшается.

Так же как и для твердых веществ, в большинстве случаев взаимная растворимость жидкостей увеличивается с увеличением температуры.

В отличие от большинства твердых веществ и жидкостей растворимость газов в жидкостях с повышением температуры

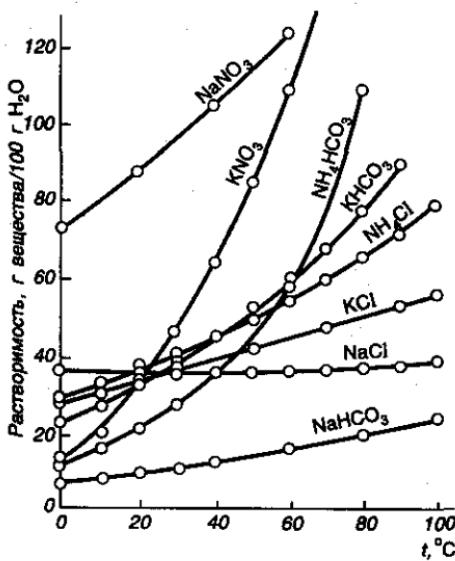


Рис. 8.2. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры

уменьшается. Известно, что если оставить в теплом помещении стакан с холодной водой, то через некоторое время внутренние стенки стакана покрываются пузырьками воздуха. Объясняется это тем, что скорость отрыва молекул растворенного газа от жидкости увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем скорость, с которой молекулы газа ударяются о поверхность жидкости и растворяются в ней.

Влияние давления. В отличие от твердых веществ и жидкостей, на растворимость газов очень сильно влияет давление, под которым находится газ. Действительно, при данной температуре и давлении газ растворяется в жидкости до тех пор, пока скорость отрыва молекул газа от поверхности не станет равной скорости, с которой молекулы газа проникают в жидкость,— тогда устанавливается состояние равновесия, жидкость становится насыщенной газом. Если же давление газа увеличить, например, в два раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при этом новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул газа, очевидно, тоже должна увеличиться в два раза.

В общем виде зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$c(X) = K_{\Gamma} p(X),$$

где $c(X)$ — концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л; K_H — постоянная Генри для газа X, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot Па $^{-1}$; $p(X)$ — давление газа X над раствором, Па.

§ 8.3. Способы выражения концентрации растворов

Количественный состав раствора чаще всего выражается с помощью понятия *концентрации*, под которым понимается содержание растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема.

Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и мольную долю.

Массовая доля — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Для бинарного раствора

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m(S)} = \frac{m(X)}{m}, \quad (8.1)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества X; $m(X)$ — масса растворенного вещества X, г; $m(S)$ — масса растворителя S, г; $m = [m(X) + m(S)]$ — масса раствора, г.

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например: $\omega = 0,01$, или $\omega = 1\%$).

Молярная концентрация показывает количество растворенного вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора:

$$c(X) = v(X)/V, \quad (8.2)$$

где $c(X)$ — молярная концентрация растворенного вещества X, моль/л; $v(X)$ — количество растворенного вещества X, моль; V — объем раствора, л.

Как следует из уравнения (8.2), *молярная концентрация выражается в моль/л*. Эта размерность иногда обозначается буквой М, например, запись «2М раствор CuSO₄» означает, что речь идет о растворе с концентрацией сульфата меди 2 моль/л.

Мольная доля растворенного вещества — безразмерная величина, равная *отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе*:

$$N(X) = \frac{v(X)}{v(X) + v(S)}, \quad (8.3)$$

где $N(X)$ — мольная доля растворенного вещества X; $v(X)$ — количество растворенного вещества X, моль; $v(S)$ — количество вещества растворителя S, моль.

Сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя равна 1:

$$N(X) + N(S) = 1 \quad (8.4)$$

Очень часто концентрацию *насыщенного* раствора наряду с вышеперечисленными характеристиками выражают через так называемый *коэффициент растворимости* или просто *растворимость* вещества.

Отношение массы вещества, образующего *насыщенный* раствор при данной температуре, к массе растворителя называют *коэффициентом растворимости*:

$$k_s = m_{\text{в-ва}} / s_{\text{р-ля}} \quad (8.5)$$

Растворимость вещества s показывает *максимальную массу вещества*, которая может раствориться в 100 г *растворителя*:

$$s = (m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}) \cdot 100. \quad (8.6)$$

Глава 9

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

§ 9.1. Электролиты и электролитическая диссоциация

Известно, что существуют две основные причины прохождения электрического тока через проводники: либо за счет переноса электронов, либо за счет переноса ионов. Электронная проводимость присуща прежде всего металлам. Ионная проводимость присуща многим химическим соединениям, обладающим ионным строением, например, солям в твердом или расплавленном состоянии, а также многим водным и неводным растворам. Все вещества *по их поведению в растворах* принято делить на две категории: а) вещества, растворы которых обладают ионной проводимостью (*электролиты*); б) вещества, растворы которых не обладают ионной проводимостью (*неэлектролиты*). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например, спирты и углеводы.

Оказалось, что растворы электролитов обладают более низкими значениями температуры плавления и более высокими температурами кипения по сравнению с соответствующими значениями для чистого растворителя или для раствора неэлектролита в этом же растворителе. Для объяснения этих свойств шведский ученый С. Аррениус в 1887 г. предложил *теорию электролитической диссоциации*.

Под *электролитической диссоциацией* понимается распад молекул электролита в растворе с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов — катионов и анионов.

Например, молекула уксусной кислоты так диссоциирует в водном растворе:



Процесс диссоциации во всех случаях является обратимым, поэтому при написании уравнений реакции диссоциации применяется знак обратимости \rightleftharpoons (см. § 7.1). Различные электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя, температуры.

§ 9.2. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации

Важным понятием теории диссоциации является понятие о степени диссоциации.

Степенью диссоциации α называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n'), к общему числу растворенных молекул (n)

$$\alpha = n'/n. \quad (9.1)$$

Из уравнения (9.1) очевидно, что α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация). Степень диссоциации часто выражают в процентах.

Электролиты со степенью диссоциации больше 30% обычно называют *сильными*, со значениями α от 3 до 30% — *средними*, менее 3% — *слабыми* электролитами.

К сильным электролитам относятся почти все соли, сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 (разб.), HClO_4) и некоторые основания (LiOH , NaOH , KCs , Ba(OH)_2). К слабым электролитам относится большинство кислот (особенно органических) и оснований.

При этом надо иметь в виду, что степень диссоциации зависит от концентрации раствора. Так, например, при концентрации $c < 10^{-4}$ моль/л уксусная кислота является сильным электролитом, а при обычных концентрациях $c > 0,01$ моль/л — слабым.

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентраций ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц. Для электролита AB , диссоциирующего согласно уравнению



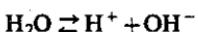
константа диссоциации равна

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{B}^+]}{[\text{AB}]}$$

Очень важно то, что константа диссоциации, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации веществ, участвующих в равновесии. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-16} до 10^{15} (некоторые примеры представлены в табл. 7.1).

Рассмотрим некоторые конкретные константы электролитической диссоциации.

Для реакции диссоциации воды



в табл. 7.1 приведено выражение

$$K^1 = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}], \quad (9.2)$$

а не

$$K = \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остается практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остается постоянной и величина K^1 в уравнении (9.2) (для воды принято обозначение K_w)

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-],$$

которую называют ионным произведением воды. Ионное произведение воды зависит только от температуры: во всех водных растворах $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25°C .

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если к воде добавить кислоту, то концентрация ионов H^+ в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[\text{OH}^-]$ увеличится, а $[\text{H}^+]$ уменьшится. Таким образом, в кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Концентрации ионов водорода в растворах разной кислотности может изменяться на много порядков. Для удобства часто используют логарифм концентрации ионов водорода — так называемый водородный показатель pH :

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

В кислых растворах $\text{pH} < 7$, в нейтральных $\text{pH} = 7$, в щелочных $\text{pH} > 7$.

Рассмотрим теперь диссоциацию кислот и оснований. Одноосновные кислоты диссоциируют в водном растворе по общему уравнению

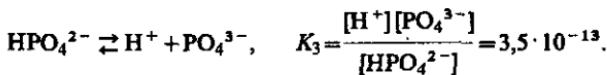
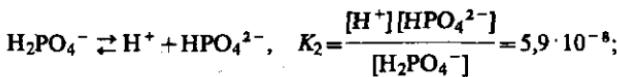
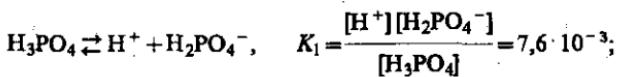


где A^- — кислотный остаток. Константа диссоциации равна

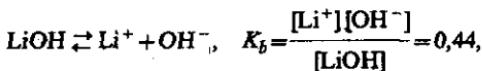
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

где индекс a (acid) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой; например, для фосфорной кислоты имеем:

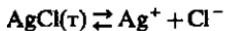


Совершенно аналогичным образом записываются константы диссоциации оснований, например:



где индекс b (basic) обозначает основной тип диссоциации.

Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе $AgCl$:



Константа равновесия для этого процесса равна

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(s)]}.$$

Концентрация твердого вещества $[AgCl(s)]$ остается при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[Ag^+][Cl^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают ПР (ПР ($AgCl$) = $1,7 \cdot 10^{-10}$ — см. табл. 7.1). Произведение растворимости гидроксида меди (II)

$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$ записывается ПР ($\text{Cu}(\text{OH})_2 = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$)
(в справочниках можно найти числовое значение ПР ($\text{Cu}(\text{OH})_2 = 2,2 \cdot 10^{-20}$).

§ 9.3. Ионные уравнения реакций

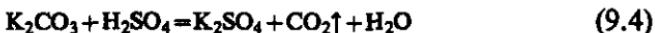
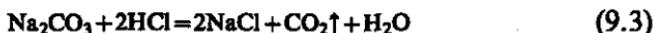
Поскольку электролиты в растворах образуют ионы, то для отражения сущности реакций часто используют так называемые *ионные уравнения*, подчеркивающие тот факт, что в растворах происходят реакции не между молекулами, а между ионами.

Согласно теории диссоциации, при реакциях в растворах электролитов возможны два варианта:

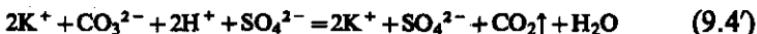
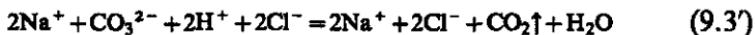
1. Образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы.

2. Одно (или несколько) из образующихся веществ — газ, осадок или слабый электролит (хорошо растворимый в воде).

Например, рассмотрим две реакции:



В ионной форме уравнения (9.3) и (9.4) записутся следующим образом:



Молекула воды записывается здесь в недиссоциированной форме потому, что является очень слабым электролитом. Неполярные молекулы CO_2 плохо растворимы в воде и удаляются из сферы реакции. Одинаковые ионы в обеих частях уравнений (9.3') и (9.4') сокращают и оба уравнения преобразуют в одно *сокращенное ионное уравнение взаимодействия карбонатов с кислотами*:



Очевидно, что при взаимодействии карбонатов с *любой* кислотой реакция будет описываться уравнением (9.5). Следовательно, *ионное уравнение, в отличие от молекулярного, относится не к одной какой-нибудь реакции между конкретными веществами, а к целой группе аналогичных реакций*. В этом его большая практическая ценность — именно поэтому широко используются *качественные реакции* на различные ионы.

Так, используя ионы серебра Ag^+ , можно обнаружить в растворе ионы галогенов, и наоборот; используя ионы Ba^{2+} , можно обнаружить в растворе сульфат-ионы, и наоборот.

Вышеизложенное позволяет сформулировать *правило*, которым руководствуются при изучении процессов, протекающих в растворах электролитов.

Реакции между ионами в растворах электролитов идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

Следовательно, реакции идут с образованием веществ с меньшей концентрацией ионов в растворе в полном соответствии с законом действующих масс при химическом равновесии.

Кислоты, соли и основания в свете теории диссоциации электролитов. В теории диссоциации общеприняты следующие определения.

Кислотой называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только ионы водорода H^+ .

Основанием называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы OH^- .

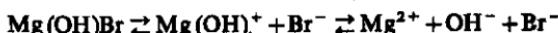
В соответствии с этими определениями к кислотам относятся, например, HBr , H_2SO_4 или H_3PO_4 , а к основаниям — KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато — вначале от молекулы отщепляется один из ионов, затем другой и т. д. Каждая ступень диссоциации характеризуется своим значением константы диссоциации (см. § 9.2).

В случае диссоциации многоосновных кислот легче всего отщепляется первый водородный ион, каждый последующий ион водорода отщепляется уже труднее, так как возрастает заряд аниона, притяжение которого приходится преодолевать отщепляющемуся иону водорода, к тому же диполь воды может атаковать ион только противоположно заряженным концом.

Из вышеизложенной теории следует ожидать, что константы диссоциации, например, ортофосфорной кислоты на каждой из стадий должны отличаться существенно, причем таким образом, что $K_1 > K_2 > K_3$ (т. е. легкость диссоциации на каждой последующей стадии будет уменьшаться). И действительно, константа диссоциации ортофосфорной кислоты по первой стадии равна $7,6 \cdot 10^{-3}$, по второй стадии — $5,9 \cdot 10^{-8}$, по третьей — $3,5 \cdot 10^{-13}$ (см. выше § 9.2).

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода и гидроксид-ионы, например:



В соответствии с данным определением, соли делятся на *средние* (Na_2CO_3), *кислые* (NaHCO_3) и *основные* ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$).

Сегодня известно, что в рамки приведенных определений не укладываются многие вещества, в том числе и такие известные, как аммиак NH_3 , или анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (и то, и другое — основания) и др. Современные определения кислот, оснований и солей рассмотрены в гл. 12.

§ 9.4. Гидролиз солей

Выше показано, что реакция чистой воды является нейтральной ($\text{pH} = 7$). Водные растворы кислот и оснований имеют, соответственно, кислую ($\text{pH} < 7$) и щелочную ($\text{pH} > 7$) реакцию. Практика, однако, показывает, что *не только кислоты и основания, но и соли могут иметь щелочную или кислую реакцию* — причиной этого является *гидролиз солей*.

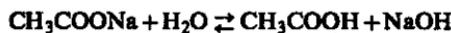
Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (или кислая соль), и основание (или основная соль), называется гидролизом солей.

Рассмотрим гидролиз солей следующих основных типов:

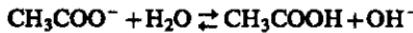
1. *Соли сильного основания и сильной кислоты* (например, KBr , NaNO_3) при растворении в воде *не гидролизуются*, и раствор соли имеет нейтральную реакцию.

2. *Соли сильного основания и слабой кислоты*, например KClO , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaCN , Na_2S , K_2SiO_3 .

Запишем уравнение гидролиза ацетата натрия:



В результате реакции образовался слабый электролит — уксусная кислота. В ионном виде этот процесс можно записать так:



Таким образом, раствор CH_3COONa проявляет щелочную реакцию.

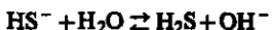
При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:



или в ионной форме



Процесс (9.6) отражает гидролиз Na_2S по первой ступени. Чтобы гидролиз прошел полностью, как правило, увеличивают температуру процесса:



Таким образом, при растворении в воде соли *сильного основания* и слабой кислоты раствор приобретает *щелочную* реакцию вследствие гидролиза.

3. *Соли слабого основания и сильной кислоты*, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , CuBr_2 , NH_4Cl .

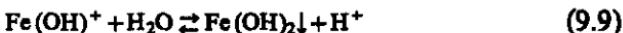
Рассмотрим гидролиз хлорида железа (II):



В ионном виде этот процесс можно записать так:

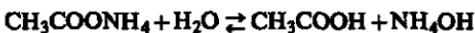


По второй ступени гидролиз протекает следующим образом:



Из реакций (9.7) — (9.9) ясно, что в результате гидролиза солей *слабого основания и сильной кислоты* раствор приобретает *кислую* реакцию.

4. *Соли слабого основания и слабой кислоты*, например Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При растворении в воде таких солей образуются малодиссоциирующие кислота и основание:



или в ионном виде:



Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания. Другими словами, водные растворы таких солей могут иметь нейтральную, кислую или щелочную реакцию в зависимости от констант диссоциации образующихся кислот и оснований.

Так, при гидролизе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K = 6,3 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации уксусной кислоты ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Глава 10 ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 10.1. Символика и классификационные признаки реакций

Химические свойства веществ выявляются в разнообразных химических реакциях.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением их со-

стара и (или) строения, называются химическими реакциями. Часто встречается и такое определение: химической реакцией называется процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

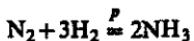
Символика химических реакций. Химические реакции записываются посредством химических уравнений и схем, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы.

В левой части уравнения пишутся формулы исходных веществ (реагентов), в правой части — вещества, получаемых в результате протекания химической реакции (продуктов реакции, конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую часть, указывает, что общее число атомов веществ, участвующих в реакции, остается постоянным. Это достигается расстановкой перед формулами целочисленных стехиометрических коэффициентов, показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции.

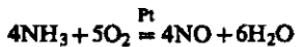
Химические уравнения могут содержать дополнительные сведения об особенностях протекания реакции. Если химическая реакция протекает под влиянием внешних воздействий (температура, давление, излучение и т. д.), это указывается соответствующим символом, как правило, над (или «под») знаком равенства. Так, нагревание обозначается следующим образом:



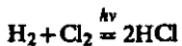
давление:



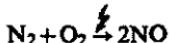
присутствие катализатора:



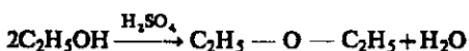
воздействие электромагнитного излучения:



воздействие электрической энергии (разряд, электролиз):

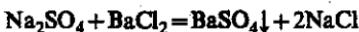
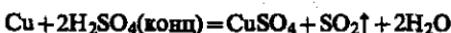


присутствие водоотнимающих средств:

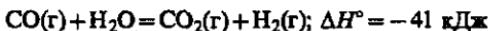


Концентрация, агрегатное состояние реагирующих веществ,

удаление продуктов из зоны реакции (выпадение осадка ↓, выделение газа ↑) указывается у соответствующего вещества:



Величина и знак теплового эффекта, как правило, указываются справа от уравнения реакции:



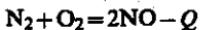
Классификационные признаки химических реакций. Огромное число химических реакций может быть сгруппировано в несколько типов реакций, которым присущи вполне определенные признаки.

В качестве классификационных признаков могут быть выбраны:

1. Число и состав исходных веществ и продуктов реакции.
2. Агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции.
3. Число фаз, в которых находятся участники реакции.
4. Природа переносимых частиц.
5. Возможность протекания реакции в прямом и обратном направлении.
6. Знак теплового эффекта разделяет все реакции на **экзотермические** реакции, протекающие с экзо-эффектом — выделением энергии в форме теплоты ($Q > 0, \Delta H < 0$), например:



и **эндотермические** реакции, протекающие с эндо-эффектом — поглощением энергии в форме теплоты ($Q < 0, \Delta H > 0$), например:

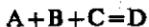


Такие реакции относят к **термохимическим**, они подробно рассмотрены в гл. 5.

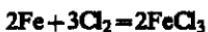
Рассмотрим более подробно каждый из типов реакций.

§ 10.2. Классификация по числу и составу реагентов и продуктов реакции

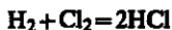
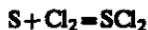
Реакции соединения. При реакциях соединения из нескольких реагирующих веществ относительно простого состава получается одно вещество более сложного состава:



Как правило, эти реакции сопровождаются выделением теплоты, т. е. приводят к образованию более устойчивых и менее богатых энергией соединений. Особенно характерны подобные реакции для простых веществ — реакции соединения металлов с неметаллами:



или, в некоторых случаях, неметаллов с более активными неметаллами:



Реакции соединения простых веществ всегда носят *окислительно-восстановительный характер*. Для сложных веществ часто происходят реакции соединения основных оксидов с кислотными:



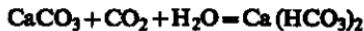
или оксидов с водой:



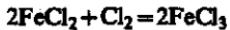
К этому же типу относится и образование кристаллогидратов:



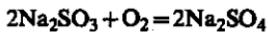
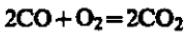
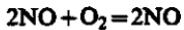
Реакции соединения, протекающие между сложными веществами, могут проходить как без изменения валентности:



так и относиться к числу окислительно-восстановительных:



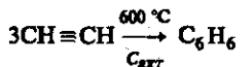
Окислительно-восстановительные реакции соединения происходят обычно в тех случаях, когда сложное вещество содержит элемент в валентном состоянии, позволяющем дальнейшее окисление:



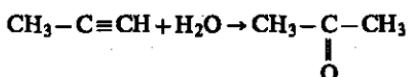
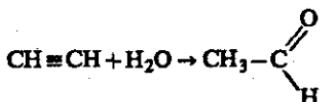
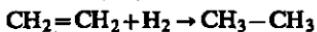
Частным случаем реакций соединения являются реакции полимеризации (см. гл. 36), в которых одинаковые молекулы, соединяясь, образуют макромолекулы. Разновидностью реакций полимеризации являются реакции *димеризации*, например:



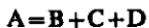
или *тримеризации* (образование бензола из ацетилена, при пропускании последнего над активированным углем при 600°C):



Реакции соединения очень характерны для многих органических соединений, например, для непредельных углеводородов (см. гл. 24, 25). Отметим только, что такие реакции в органической химии традиционно называются реакциями *присоединения*, например:

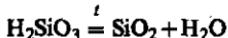
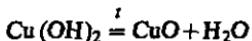
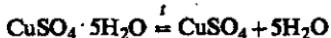


Реакции разложения. Реакции разложения приводят к образованию нескольких соединений из одного сложного вещества:



Продуктами разложения сложного вещества могут быть как простые, так и сложные вещества.

Из реакций разложения, протекающих без изменения валентных состояний, следует отметить разложение кристаллогидратов, оснований, кислот и солей кислородсодержащих кислот:



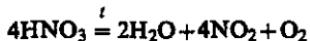
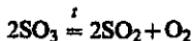
Достаточно легко разлагаются соли аммония, например:



При нагревании также разлагаются соли угольной и сернистой кислот, выделяя при этом газообразные оксиды углерода и серы:



К реакциям разложения окислительно-восстановительного характера относится разложение оксидов, кислот и солей, образованных элементами в высших степенях окисления:



Особенно характерны окислительно-восстановительные реакции разложения для солей азотной кислоты (см. § 16.4).

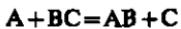
Реакции разложения в органической химии носят название *креминга*:



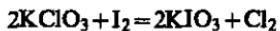
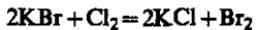
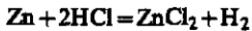
или дегидрирования



Реакции замещения. При реакциях замещения обычно простое вещество взаимодействует со сложным, образуя другое простое вещество и другое сложное:



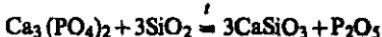
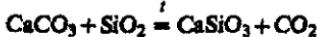
Эти реакции в подавляющем большинстве принадлежат к окислительно-восстановительным:



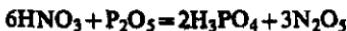
Более активный металл (восстановитель) отдает свои электроны иону менее активного металла или водорода и, наоборот, более активный неметалл отнимает электроны у менее активного (в последней реакции хлор в степени окисления + 5 отнимает

электроны от атомов иода (степень окисления 0), а сам восстанавливается до степени окисления 0).

Примеры реакций замещения, не сопровождающихся изменением валентных состояний атомов, крайне немногочисленны. Следует отметить реакцию оксида кремния (IV) с солями кислородсодержащих кислот, которым отвечают газообразные или летучие ангидриды:



и отщепление воды от некоторых кислот, также имеющих летучие ангидриды:



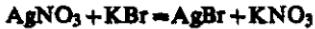
Иногда эти реакции рассматривают как реакции обмена:



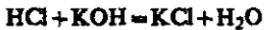
Реакции обмена. Реакциями обмена называют реакции между двумя соединениями, которые обмениваются между собой своими составными частями:



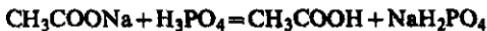
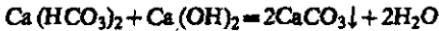
Если при реакциях замещения протекают окислительно-восстановительные процессы, то реакции обмена всегда происходят без изменения валентного состояния атомов. Это наиболее распространенная группа реакций между сложными веществами — оксидами, основаниями, кислотами и солями:



Частный, но не очень важный случай этих реакций обмена — реакции нейтрализации:



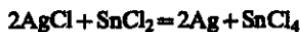
Обычно реакции обмена подчиняются законам химического равновесия и протекают в том направлении, где хотя бы одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде газообразного, летучего вещества, осадка или малодиссоциирующего (для растворов) соединения:



Реакции переноса. При реакциях переноса атом или группа атомов переходит от одной структурной единицы к другой:



Например:



§ 10.3. Классификация реакций по фазовым признакам

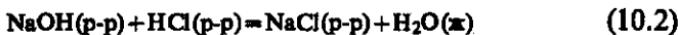
Под *фазой* понимают совокупность однородных частей системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенных друг от друга поверхностью раздела. Как уже было показано в гл. 4, различают три основные фазовые состояния веществ — *твердые, жидкые и газообразные*.

В зависимости от фазового состояния реагирующих веществ различают следующие реакции:

1. Газовые реакции



2. Реакции в растворах



3. Реакции между твердыми веществами

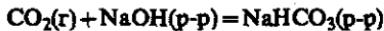


В зависимости от числа фаз, обнаруживаемых в ходе реакции, все реакции можно подразделить на два больших класса.

1. *Гомогенные (однофазные) реакции.* К ним относят реакции, протекающие в газовой фазе (см. реакцию 10.1), и целый ряд реакций, протекающих в растворах (см. реакцию 10.2).

2. *Гетерогенные (многофазные) реакции.* К ним относят реакции, в которых реагенты и продукты реакции находятся в разных фазах. Например:

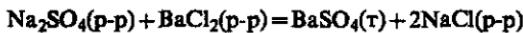
газожидкостные реакции



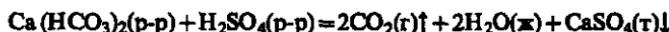
газотвердофазные реакции



жидкотвердофазные реакции



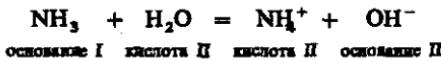
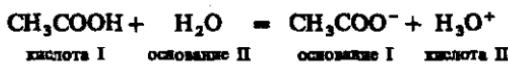
жидкогазотвердофазные реакции



§ 10.4. Классификация реакций по типу переносимых частиц

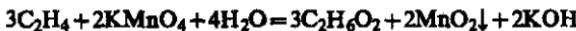
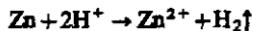
Протолитические реакции. К протолитическим реакциям относят химические процессы, суть которых заключается в переносе протона от одних реагирующих веществ к другим.

В основе этой классификации лежит *протолитическая теория кислот и оснований* (см. § 12.5), в соответствии с которой кислотой считают любое вещество, отдающее протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон, например:



К протолитическим реакциям относят реакции нейтрализации и гидролиза.

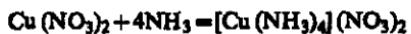
Окислительно-восстановительные реакции. К таковым относят реакции, в которых реагирующие вещества обмениваются электронами, изменяя при этом степень окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:



Некоторые трудности возникают с определением степеней окисления атомов в молекулах органических веществ. Поэтому в органической химии часто прибегают к упрощенному подходу в определении процессов окисления или восстановления. Появление в молекуле органического вещества в ходе реакции (независимо от механизма) атома кислорода или элиминация атома водорода рассматривается как окисление; явления противоположного характера — появление атома водорода, элиминация атома кислорода — как восстановление.

Подавляющее большинство химических реакций относятся к окислительно-восстановительным, они играют исключительно важную роль и их рассмотрению посвящена следующая гл. 11.

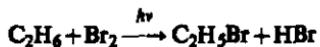
Лиганднообменные реакции. К таковым относят реакции, в ходе которых происходит перенос электронной пары с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например:



Характерной особенностью лиганднообменных реакций является то, что образование новых соединений, называемых комплексными, происходит без изменения степени окисления.

Реакции атомно-молекулярного обмена. К данному типу реакций относится большинство реакций замещения в органической химии, протекающих по радикальному, электрофильному или нуклеофильному механизму (см. § 22.6).

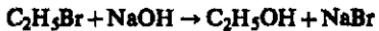
Радикальные реакции протекают с участием радикалов — атомов или группы атомов с неспаренными электронами. К таким реакциям относятся реакции галогенирования алканов под действием света, например:



В электрофильных реакциях принимают участие электрофилы — положительно заряженные частицы (например, так называемые нитроил-ионы NO_2^+) или молекулы, содержащие атом или группу атомов, с недостатком электронов (например, SO_3). Пример реакции электрофильного замещения — нитрование бензола «нитрующей смесью» (смесь концентрированных азотной и серной кислот); реакция протекает в две стадии:



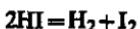
В нуклеофильных реакциях принимают участие нуклеофилы — отрицательно заряженные частицы (OH^- , CH^- и т. п.) или молекулы с неподеленной парой электронов (например, NH_3). Примерами реакций нуклеофильного замещения могут служить реакции галогеналканов с водным раствором щелочи:



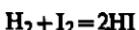
§ 10.5. Обратимые и необратимые химические реакции

Обратимыми называют такие химические процессы, продукты которых способны реагировать друг с другом в тех же условиях, в которых они получены, с образованием исходных веществ.

Например, при нагревании иодоводорода в замкнутом пространстве до температуры 500°C 24% его распадается на водород и иод:



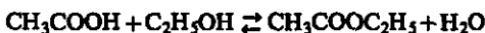
Если же в том же пространстве нагреть равные количества иода и водорода до 500 °C, то 76% их соединяются в иодоводород:



Для обратимых реакций уравнение принято записывать следующим образом:



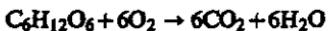
Две противоположно направленные стрелки указывают на то, что при одних и тех же условиях одновременно протекает как прямая, так и обратная реакция, например:



Необратимыми называют такие химические процессы, продукты которых не способны реагировать друг с другом с образованием исходных веществ. Примерами необратимых реакций может служить разложение берголетовой соли при нагревании:



или окисление глюкозы кислородом воздуха:



Органические реакции, в отличие от неорганических, в своем подавляющем большинстве являются обратимыми. Подробнее об обратимых реакциях см. в гл. 7.

Таким образом, рассмотренные в § 10.2 — 10.5 различные типы реакций безусловно не охватывают все химические реакции. Достаточно часто даже, на первый взгляд, несложную реакцию не так просто классифицировать. Однако если рассматривать реакцию как процесс, протекающий через ряд стадий, то особых трудностей с классификацией реакций не возникает. Например:



Эта реакция — одновременно и реакция

переноса: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$

обмена: $\text{NaHCO}_3 + \text{HNO}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$

$\text{NaHCO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$

разложения: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

Глава 11

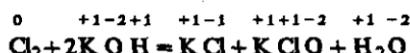
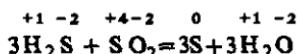
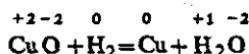
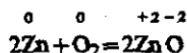
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 11.1. Окислительно-восстановительные реакции

Все химические реакции *по изменению степени окисления* подразделяются на две большие группы: 1) протекающие *без изменения степени окисления* всех элементов, входящих в исходные вещества, например:

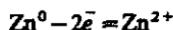


и 2) *окислительно-восстановительные реакции*, протекающие *с изменением степени окисления* всех или некоторых (или даже хотя бы одного) элементов, например:

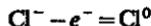


Химические реакции, протекающие *с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ*, называются *окислительно-восстановительными*.

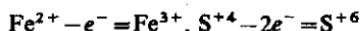
Окисление — это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд, например:



Если отрицательно заряженный ион, например Cl^- , отдает электроны, то он становится нейтральным атомом:



Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то его положительный заряд увеличивается соответственно числу отданных электронов:



Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион:



Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается, например:



или он может перейти в нейтральный атом:



Окислителем является атом, молекула или ион, *принимающий* электроны. *Восстановителем* является атом, молекула или ион, *отдающий* электроны.

Окислитель в процессе реакции *восстанавливается*, а *восстановитель* — *окисляется**.

Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов частицами не всегда отражает истинное положение, так как чаще всего происходит не перенос электронов, а только смещение электронного облака от одной частицы к другой.

Для подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР), однако, не имеет значения, какая связь при этом образуется — ионная или ковалентная. Поэтому возможно говорить о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

Тем не менее, чтобы отличить реально существующие ионы от «гипотетических» ионов (обычно входящих в состав недиссоциирующих молекул, например ZnO , или более сложных, реально существующих ионов, например, сульфат-ион), *принято* знак реального иона ставить *после* числового значения заряда. Знак «гипотетического иона» *принято* ставить *перед* числовым значением степени окисления. Так, например, один из самых известных окислителей — перманганат калия $KMnO_4$, при диссоциации дает реально существующие ионы K^+ и MnO_4^- ; последний ион содержит марганец в степени окисления (+7) и кислород в степени окисления (-2). Сульфат железа (III) состоит из ионов Fe^{3+} и SO_4^{2-} ; сульфат-ион содержит серу в степени окисления (+6) и кислород в степени окисления (-2). Сульфид железа FeS — труднорастворимое вещество и практически не диссоциирует на ионы, поэтому в ОВР с участием этой соли степень

+2 -2

окисления элементов записывается Fe и S ; сульфид калия K_2S ,

*Частным случаем реакций окисления — восстановления являются процессы электролиза, где наблюдается непосредственная передача электронов на электроды.

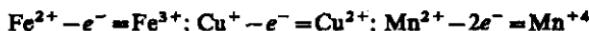
наоборот, очень хорошо растворим в воде и, диссоциируя, об разует ионы K^+ и S^{2-} .

Восстановители. Типичными восстановителями являются атомы, на внешнем энергетическом уровне которых имеется от 1 до 3 электронов. К этой группе восстановителей относятся металлы; среди них самыми сильными восстановителями оказываются щелочные и щелочно-земельные металлы, а также Al, Zn и Fe. Восстановительные свойства могут проявлять и неметаллы, например водород, углерод и др. В химических реакциях восстановители всегда отдают электроны:



Восстановителями могут быть также отрицательно заряженные ионы неметаллов Э^{n-} (например, S^{2-} или N^{3-}), так как они способны отдавать избыточные электроны. При этом чем активнее неметалл как окислитель, тем слабее его восстановительная способность в состоянии отрицательного иона. И наоборот, чем менее активен неметалл как окислитель, тем активнее он в состоянии отрицательного иона как восстановитель.

Ионы металлов в состоянии низшей валентности могут выступать в роли восстановителей, повышая при этом степень окисления:



Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в состоянии промежуточной степени окисления, например SO_3^{2-} , NO_2^- , MnO_2 , CO, в зависимости от условий могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Наконец, особо отметим, что электролиз используется и для восстановления (на катоде), и для окисления (на аноде) различных ионов (см. § 11.4).

Окислители. Типичными окислителями являются атомы элементов, на внешнем электронном уровне которых содержится 7, 6 или 5 электронов. Самые сильные окислители среди простых веществ находятся в VI — VII группах периодической системы — атомы этих элементов принимают один или два электрона. Из простых веществ самый сильный окислитель — фтор.

Положительно заряженные ионы металлов в высшей степени окисления обладают окислительной способностью. Так, например, очень сильными окислителями оказываются вещества, содержащие атомы металлов в состоянии высшей степени окисления,

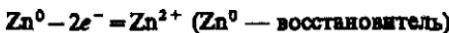
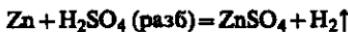
например KMnO_4 (Mn), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr) и т. д.

Сильными окислителями являются также ионы или молекулы, содержащие неметаллы в состоянии положительной степени

+5
+6
+5

окисления, например азотная кислота HNO_3 (N), концентрированная серная кислота H_2SO_4 (S), бертолетова соль KClO_3 (Cl) и т. д.

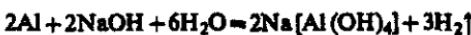
Напомним, что окислителем часто оказываются заряженные ионы водорода, например в реакциях металлов со многими кислотами (кроме азотной):



Аналогично в реакциях активных металлов с водой

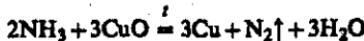
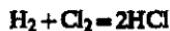


или водными растворами щелочей

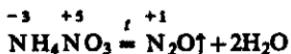
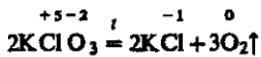


Классификация ОВР. Огромное число ОВР может быть группировано в несколько типов реакций. Рассмотрим основные типы ОВР.

Межмолекулярные ОВР — отличительной их чертой является то, что элемент-окислитель и элемент-восстановитель находятся в составе разных реагентов, например:



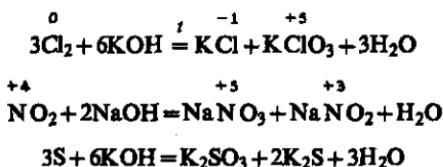
Внутримолекулярные ОВР — элемент-окислитель и элемент-восстановитель находятся в составе одной молекулы, например:



Последняя реакция иногда классифицируется как реакция **контрдиспропорционирования** (приставка «контр» станет понятнее после обсуждения ниже реакций диспропорционирования).

В реакциях диспропорционирования самоокисления — самовосстановления одна часть молекул (или атомов) одного и того же

вещества выступает в роли окислителя, другая — в роли восстановителя, например:



§ 11.2. Подбор стехиометрических коэффициентов в ОВР

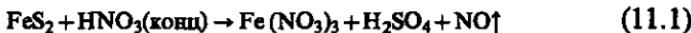
При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции (ОВР) необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов.

Стехиометрические коэффициенты ОВР подбирают, используя либо метод *электронного баланса*, либо метод *электронно-ионного баланса* (последний называют также методом *полуреакций*). Рассмотрим несколько примеров.

В качестве примера составления уравнений ОВР и подбора стехиометрических коэффициентов проанализируем процесс окисления дисульфида железа (II) (пирита) концентрированной азотной кислотой:



В первую очередь определим возможные продукты реакции. Азотная кислота — сильный окислитель, поэтому сульфид-ион $\overset{+6}{\text{S}}^{2-}$ может быть окислен либо до максимальной степени окисления S⁺ (H₂SO₄), либо до S (SO₂), а Fe — до Fe³⁺, при этом HNO₃ может восстанавливаться до NO или NO₂ (набор конкретных продуктов определяется концентрациями реагентов, температурой и т. п.). Выберем следующий возможный вариант:



В левой или правой части уравнения будет находиться H₂O, мы пока не знаем.

Известно два основных метода подбора коэффициентов.

Применим сначала метод *электронно-ионного баланса*. Суть этого метода в двух очень простых и очень важных утверждениях. Во-первых, в этом методе рассматривают переход электронов от одних частиц к другим *с обязательным учетом характера среды* (кислая, щелочная или нейтральная). Во-вторых, при составлении уравнения электронно-ионного баланса записываются *только те частицы, которые реально существуют в ходе проте-*

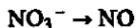
кания данной ОВР — в виде ионов записываются только *реально существующие* катионы или анионы; вещества малодиссоциирующие, нерастворимые или выделяющиеся в виде газа пишут в молекулярной форме.

При составлении уравнения процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (если среда кислая), или молекулы воды и гидроксид-ионы (если среда щелочная).

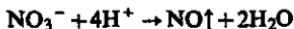
Рассмотрим для нашего случая *полуреакцию окисления*. Молекулы FeS_2 (плохо растворимого вещества) превращаются в ионы Fe^{3+} (нитрат железа (III) полностью диссоциирует на ионы) и сульфат-ионы SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



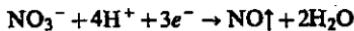
Рассмотрим теперь *полуреакцию восстановления* нитрат-иона:



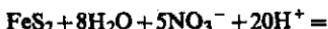
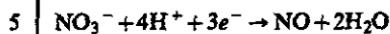
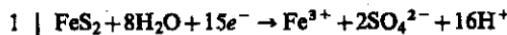
Чтобы уравнять кислород, в правую часть добавляем 2 молекулы воды, а в левую — 4 иона H^+ :



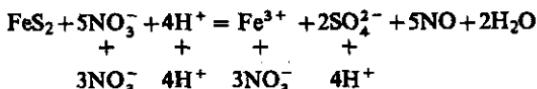
Для уравнивания заряда к левой части (заряд +3) добавим 3 электрона:



Окончательно имеем:



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим *итоговое*, сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



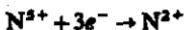
Добавив в обе части уравнения соответствующее число ионов NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:



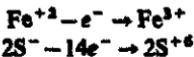
Обратите внимание, что для определения числа отданных и принятых электронов нам ни разу не пришлось определять степень окисления элементов. Кроме того, мы учили влияние среды и «автоматически» определили, что H_2O находится в правой части уравнения. Несомненно то, что этот метод имеет большой химический смысл.

Метод электронного баланса. Суть метода нахождения стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР в обязательном нахождении степеней окисления атомов элементов, участвующих в ОВР. Используй данный подход, снова уравняем реакцию (11.1) (выше мы применили к этой реакции метод полусекций).

Процесс восстановления описывается просто:



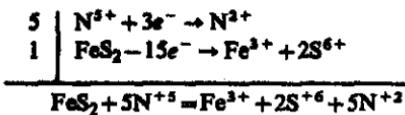
Сложнее составить схему окисления, поскольку окисляются сразу два элемента — Fe и S. Можно присвоить железу степень окисления +2, сере — 1 и учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:



Можно, однако, обойтись без определения степеней окисления и записать схему, напоминающую схему (11.2):



Правая часть имеет заряд +15, левая — 0, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов. Записываем общий баланс:



С полученным уравнением баланса нужно еще немного «разобраться» — из него видно, что 5 молекул HNO_3 идут на окисление FeS_2 и еще 3 молекулы HNO_3 , необходимы для образования $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:



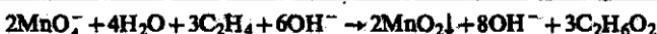
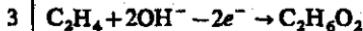
Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть нужно добавить 2 молекулы H_2O :



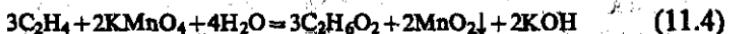
Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое

преимущество при подборе коэффициентов во многих ОВР, в частности, с участием органических соединений, в которых даже сама процедура определения степеней окисления является очень сложной.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через водный раствор перманганата калия. В результате этилен окисляется до этиленгликоля $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, а перманганат восстанавливается до оксида марганца (IV), кроме того, как будет очевидно из итогового уравнения баланса, справа образуется также гидроксид калия:



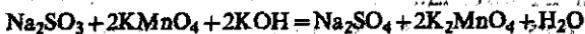
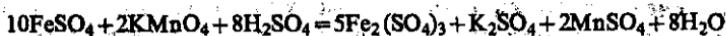
После проведения необходимых сокращений подобных членов записываем уравнение в окончательном молекулярном виде.



Влияние среды на характер протекания ОВР. Разобранные примеры (11.1) — (11.4) наглядно иллюстрируют «технику» использования метода электронно-ионного баланса в случае протекания ОВР в кислой или щелочной среде. Характер среды влияет на протекание той или иной ОВР; чтобы «прочувствовать» это влияние, рассмотрим поведение одного и того же окислителя (KMnO_4) в разных средах.

Наибольшую окислительную активность ион MnO_4^- проявляет в *кислой среде*, восстанавливаясь до Mn^{+2} (MnO_2), меньшую — в *нейтральной* (или *слабощелочной*), восстанавливаясь до Mn^{+4} (MnO_4^{2-}), и минимальную — в *сильнощелочной*, в которой восстанавливается до Mn^{+6} (мanganат-ион MnO_4^{2-}). Объясняется это следующим образом. Кислоты при диссоциации образуют ионы гидроксония H_3O^+ , которые сильно поляризуют ионы MnO_4^- и ослабляют связи марганца с хлором (способствуя тем самым усиление действия восстановителя). В нейтральной среде поляризующее действие молекул воды значительно слабее влияния ионов гидроксония H_3O^+ , поэтому ионы MnO_4^- поляризуются гораздо меньше. В сильнощелочной среде гидроксид-ионы несколько даже упрочняют связь $\text{Mn} - \text{O}$, вследствие чего эффективность действия восстановителя уменьшается и MnO_4^- принимает только один электрон.

Пример поведения перманганата калия в *нейтральной* среде представлен реакцией (11.4). Приведем также по одному примеру реакций с участием KMnO_4 в кислой и щелочной средах:



§ 11.3. Стандартные потенциалы ОВР

Возможность протекания любой ОВР в реальных условиях обусловлена рядом причин: природой окислителя и восстановителя, кислотностью среды, температурой и т. д.

Учитывать каждый раз все эти факторы нелегко, поэтому для установления критерия возможности протекания той или иной ОВР используют особые характеристики — *стандартные окислительно-восстановительные потенциалы* (или просто — *стандартные потенциалы*).

Чтобы лучше понять смысл таких потенциалов, проанализируем так называемые *электрохимические процессы*, т. е. процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им. Рассмотрим несколько простых ситуаций.

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает *разность потенциалов*. Наибольший интерес представляют контакты проводников: металл (1) — металл (2), металл — раствор соли металла, раствор электролита (1) — раствор электролита (2) и т. д. Изменение потенциала при переходе через границу происходит быстро, поэтому говорят, что имеет место *скакок потенциала*. Возникновение скачка вызывается различными причинами, зависящими от природы контактирующих материалов. Главной причиной является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженных частиц приводит к возникновению *двойного электрического слоя*. Двойной электрический слой подобен заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между обкладками.

Известно, что энергия, освобождающаяся при ОВР, может быть превращена в электрическую — практически это осуществляется в *гальваническом элементе*. Работа химических источников тока обычно рассматривается на примере простейшего гальванического элемента — элемента Якоби — Даниэли (см. любой учебник физики), в котором протекает следующая ОВР:



Особенность осуществления ОВР в гальваническом элементе состоит в том, что электроны от восстановителя (*Zn*) к окислителю (Cu^{2+}) переносятся по внешней цепи и могут совершать электрическую работу.

Ток течет от точки с более высоким потенциалом к точке с более низким потенциалом; знак (+) приписывается медному электроду, знак (-) — цинковому. Тогда измеренная разность

потенциалов считается положительной. Теоретически можно использовать в элементе любую ОВР.

Разность потенциалов «вещество электрода — раствор» как раз и служит количественной характеристикой способности вещества (как металлов, так и неметаллов) переходить в раствор в виде ионов, т. е. характеристикой ОВ способности иона и соответствующего ему вещества.

Такую разность потенциалов называют **электродным потенциалом**.

Прямых методов измерения такой разности потенциалов не существует, поэтому условились их определять по отношению к так называемому *стандартному водородному электроду* (его называют также *электродом сравнения*), потенциал которого условно принят за ноль. Этот электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор кислоты с концентрацией ионов H^+ 1 моль/л и омываемой струей водорода при стандартных условиях.

Если пластинку некоторого металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при $25\text{ }^\circ\text{C}$, и характеризует **стандартный электродный потенциал металла**, обозначаемый обычно как E^0 .

В табл. 11.1 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак « $-$ », а знаком « $+$ » отмечены потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Ряд «активности» металлов. Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый **электрохимический ряд напряжений металлов**:

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

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

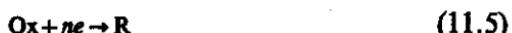
2. Каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него. Исключениями являются лишь щелочные и щелочно-земельные металлы, которые не будут восстанавливать ионы других металлов из растворов их солей. Это связано с тем, что в этих случаях с большей скоростью протекают реакции взаимодействия металлов с водой.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей *только в водных растворах*. Именно поэтому электрохимический ряд начинается литием, тогда как более активные рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с высокой энергией процесса гидратации ионов лития.

Одновременно в табл. 11.1 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 , которые измерены для неметаллических систем, находящихся в равновесном состоянии по отношению к нормальному водородному электроду.

В таблице приведены полуреакции восстановления следующего общего вида:



где Ox — окислитель; R — восстановленная форма.

Таблица 11.1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °C (298 K)

Полуреакции	E^0 , В
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1,42
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,35
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	1,20
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	0,86
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,54
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,20

Продолжение табл. 11.1

Полуреакции	E° , В
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,0
$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,43
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,71
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,05
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,34
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,02

Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?

Так, все полуреакции окисления галогенид-ионов до свободных галогенов



могут быть реализованы в стандартных условиях при использовании в качестве окислителя оксида свинца (IV) ($E^{\circ} = 1,46$ В) или перманганата калия ($E^{\circ} = 1,52$ В). При использовании дихромата калия ($E^{\circ} = 1,35$ В) удается осуществить только реакции (11.7) и (11.8). Наконец, использование в качестве окислителя азотной кислоты ($E^{\circ} = 0,96$ В) позволяет осуществить только полуреакцию с участием иодид-ионов (11.8).

Таким образом, количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

§ 11.4. Электролиз растворов и расплавов электролитов

Совокупность ОВР, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока, называют **электролизом**.

На катоде источника тока происходит процесс передачи электронов катионам из раствора или расплава, поэтому катод является «восстановителем». На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод является «окислителем».

При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить **конкурирующие** процессы.

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, графита или платины), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:

на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов,

на катоде — восстановление катионов и ионов водорода.

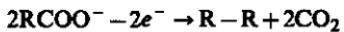
При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) анода процесс усложняется и конкурирующими реакциями на электродах являются следующие:

на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, анодное растворение металла — материала анода;

на катоде — восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде исходят из положения, что протекает та реакция, которая требует наименьшей затраты энергии. При электролизе растворов солей с **инертным электродом** используют следующие правила.

1. На *аноде* могут образовываться следующие продукты: а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- , выделяется кислород; б) при окислении галогенид-ионов выделяются свободные галогены; в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:



2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее Al^{3+} , на *катоде* выделяется водород; если ион расположен правее водорода, то выделяется металл.

3. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные между Al^{3+} и H^+ , на *катоде* могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода.

Для получения высокоактивных металлов (калия, алюминия и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз *расплава* солей или оксидов.

При электролизе водного раствора соли активного металла и кислородсодержащей кислоты (например, KNO_3) ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются. На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород, и электролиз сводится к электролитическому разложению воды.

Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как электролиты плавятся при очень высоких температурах.

Зависимость количества вещества, образовавшегося при электролизе, от времени и силы тока описывается обобщенным законом Фарадея:

$$m = (\mathcal{E}/F)It = (M/nF)It,$$

где m — масса образовавшегося при электролизе вещества, г; \mathcal{E} — молярная масса эквивалента вещества, г/моль; M — молярная масса вещества, г/моль; n — количество отдаваемых или принимаемых электронов; I — сила тока, А; t — продолжительность процесса, с; F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч/моль}$).

ЧАСТЬ II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 12

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Приступая к изучению неорганической химии, необходимо прежде всего обратить внимание на *связь и взаимные превращения* между различными *классами соединений*. Поэтому так важна *классификация химических соединений*, под которой понимают *объединение разнообразных соединений в определенные классы, обладающие сходными свойствами* (оксиды, соли и т. д.). Классификация связана с проблемой *номенклатуры*, т. е. *системой названий веществ*.

Напомним, что важнейшим правилом любой номенклатуры является требование, чтобы название вещества имело однозначный смысл. Например, оксид цинка — однозначное название, поскольку цинк образует только один оксид, ZnO . Однако, например, оксид азота — неоднозначное название, поскольку азот образует несколько оксидов: N_2O , NO , NO_2 и др. Поэтому по системе химической номенклатуры, разработанной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), N_2O называется оксидом азота (I), NO — оксидом азота (II), NO_2 — оксидом азота (IV).

Как номенклатура, так и классификация соединений (а также химических реакций) складывались на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и требуют вдумчивого осмысливания.

Химические вещества принято делить на две группы: немногочисленную группу *простых* веществ (их, с учетом аллотропных модификаций, насчитывается около 400) и очень многочисленную группу *сложных* веществ.

Простые вещества подразделяются на *металлы и неметаллы*.

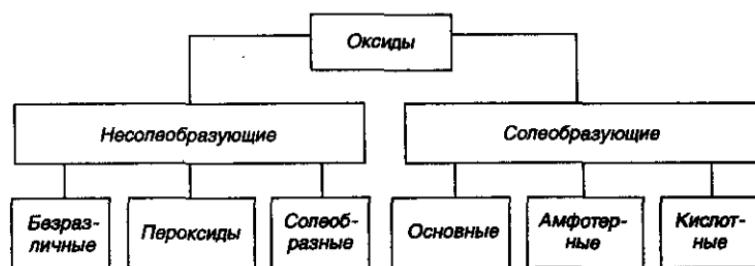
Сложные вещества обычно делят на четыре важнейших класса: *оксиды, основания (гидроксиды), кислоты, соли*. Такая классификация не является совершенной. Например, в ней нет места для аммиака, соединений металлов с водородом, азотом, углеродом, фосфором, соединений неметаллов с другими неметаллами

и т. д. Эти вещества не менее важны, чем оксиды, основания, кислоты или соли, поэтому многие из них специально рассматриваются в главах, посвященных химии отдельных элементов.

§ 12.1. Оксиды

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Оксиды делят на две группы: *несолеобразующие* и *солеобразующие*, а каждую из групп, в свою очередь, подразделяют на несколько подгрупп:



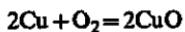
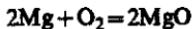
К настоящему времени осуществлен переход на современную международную номенклатуру. Согласно этой номенклатуре любой оксид называется *оксидом с указанием римскими цифрами степени окисления элемента*, например, SO_2 — оксид серы (IV), SO_3 — оксид серы (VI), CrO — оксид хрома (II), Cr_2O_3 — оксид хрома (III), CrO_3 — оксид хрома (VI).

Свойства *несолеобразующих* оксидов в данном разделе не рассматриваются; *наиболее важные из них* (CO , NO , H_2O_2 , Na_2O_2) описаны в разделах, посвященных соответствующим элементам.

Солеобразующие оксиды подразделяют на три группы (*основные, амфотерные, кислотные*).

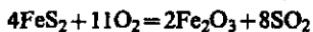
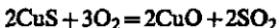
Основные оксиды. К основным относятся оксиды *тиличных металлов*, им соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований.

Получение. 1. Окисление металлов при нагревании в атмосфере кислорода:



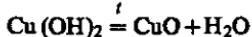
Этот «прямой» метод практически *неприменим для щелочных металлов*, которые при таком окислении дают пероксиды.

2. Обжиг сульфидов:



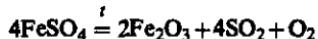
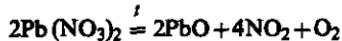
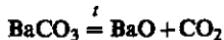
Метод неприменим для сульфидов активных металлов, окисляющихся до сульфатов.

3. Разложение гидроксидов:



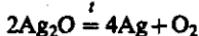
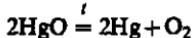
Этим методом нельзя получить оксиды щелочных металлов.

4. Разложение солей кислородсодержащих кислот:

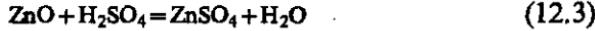
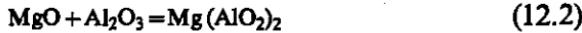


Свойства. Основные оксиды представляют собой *твердые кристаллические вещества ионного характера*, поэтому оксиды металлов обладают высокими температурами плавления и кипения.

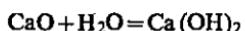
Большинство основных оксидов не распадается при нагревании, исключение составляют оксиды ртути и благородных металлов:



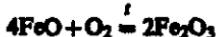
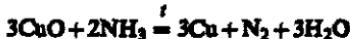
Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами:



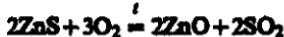
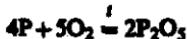
Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов непосредственно реагируют с водой:



Основные оксиды (как и любые другие типы оксидов) могут вступать в окислительно-восстановительные реакции (ОВР):



Кислотные оксиды. Кислотные оксиды представляют собой оксиды неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления и могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов, например:



Большинство кислотных оксидов непосредственно взаимодействует с водой с образованием кислот:

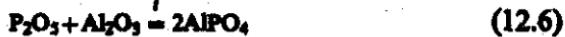


(12.5)

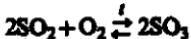


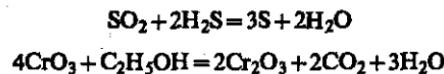
Заметим, что для кислотных оксидов до сих пор широко используется старинная система названий как ангидриды кислот — продукты отщепления воды от соответствующих кислот. Как видно из вышеприведенных реакций, SO_3 — ангидрид серной кислоты, CO_2 — ангидрид угольной кислоты, P_2O_5 является ангидридом трех кислот (метаfosфорной, ортофосфорной и тиофосфорной).

Наиболее типичными для кислотных оксидов являются их реакции с основными (см. выше) и амфотерными оксидами, со щелочами:



Кислотные оксиды могут вступать в различные ОВР:





Амфотерные оксиды обладают *двойственной природой*: они одновременно способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды, т. е. реагируют и с кислотами, и со щелочами:



К числу амфотерных оксидов относятся оксид алюминия Al_2O_3 , оксид хрома (III) Cr_2O_3 , оксид бериллия BeO , оксид цинка ZnO , оксид железа (III) Fe_2O_3 и ряд других.

Идеально амфотерным оксидом является вода H_2O , которая диссоциирует с образованием одинаковых количеств ионов водорода (кислотные свойства) и гидроксид-иона (основные свойства). Амфотерные свойства воды ярко проявляются при гидролизе растворенных в ней солей, а также при взаимодействии ее как с основными оксидами (см. реакции (12.4)), так и с кислотами (см. реакции (12.5)).

§ 12.2. Основания (гидроксиды металлов)

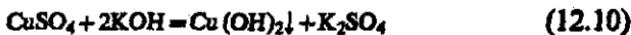
Определение оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации дано в § 9.3. По современной номенклатуре их называют *гидроксидами элементов с указанием степени окисления*: KOH — гидроксид калия, NaOH — гидроксид натрия, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — гидроксид хрома (II), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — гидроксид хрома (III).

Свойствами оснований, однако, могут обладать не только гидроксиды — см. ниже в разделе «Кислоты».

Гидроксиды металлов принято делить на две группы: *растворимые в воде* (образованные щелочными и щелочно-земельными металлами и поэтому называемые *щелочами**^{*)}) и *нерасторимые в воде*. Главное различие между ними в том, что концентрация ионов OH^- в растворах щелочей высокая, для нерастворимых же оснований она определяется растворимостью вещества и очень мала.

Получение. Общим методом получения оснований является реакция обмена, с помощью которой могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания:

* Исключение составляет занимающий особое положение гидроксид аммония NH_4OH (точнее — гидрат аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) — слабое основание, образующееся при растворении в воде аммиака.

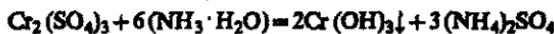
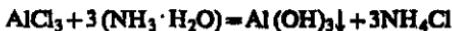


При получении этим методом растворимых оснований в осадок выпадает нерастворимая соль.

При получении нерастворимых в воде оснований, обладающих амфотерными свойствами, следует избегать избытка щелочи, поскольку в таком случае происходит растворение амфотерного основания, например:



В подобных случаях для получения гидроксидов используют гидрат аммония, в котором амфотерные оксиды не растворяются:



Гидроксиды серебра, ртути настолько легко распадаются, что при попытке их получения обменной реакцией вместо гидроксидов выпадают оксиды



Щелочи в технике обычно получают электролизом водных растворов хлоридов:



В лаборатории щелочи получают также взаимодействием щелочных и щелочно-земельных металлов или их оксидов (см. реакции (12.9)) с водой:



Химические свойства. Все нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:



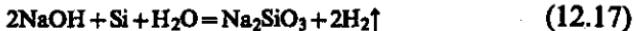
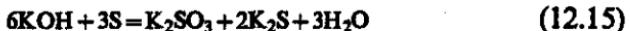
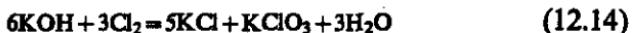
Самой характерной реакцией оснований является их взаимодействие с кислотами — *реакция нейтрализации*. В нее вступают как щелочи, так и нерастворимые основания:



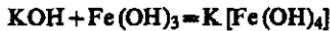
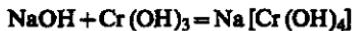
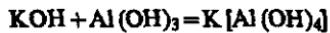
Выше показано, как основания взаимодействуют с кислотными оксидами; они также могут вступать в реакцию с кислыми солями:



Необходимо отметить способность растворов щелочей реагировать с некоторыми неметаллами (галогенами, серой, белым фосфором, кремнием), а также с алюминием и с цинком:



Известны следующие амфотерные гидроксиды. Это гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$. Каждый из этих гидроксидов способен взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами:



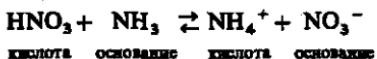
§ 12.3. Кислоты

Определение кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации было дано ранее. Дальнейшее развитие химии потребовало уточнить и дополнить определения как кислот, так и оснований.

Согласно протонной теории кислот и оснований, предложенной Й. Бренстедом, кислотой называют вещество, отщепляющее при данной реакции протоны, а основанием — вещество, способное принимать протоны. Любая реакция отщепления протона выражается уравнением

Кислота → Основание + H⁺

На базе таких представлений понятными становятся *основные свойства аммиака*, который за счет неподеленной пары электронов атома азота принимает протон при взаимодействии с кислотами, образуя по донорно-акцепторному механизму ион аммония:



Еще более общее определение кислот и оснований предложено Г. Льюисом, предположившим, что кислотно-основные взаимодействия совсем *необязательно происходят с переносом протона*, а основная роль отводится *участию электронных пар в химическом взаимодействии*.

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько пар электронов, называют кислотами Льюиса.

Так, например, фторид алюминия AlF₃ — кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком:



Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют основаниями Льюиса. В рассмотренном примере аммиак является основанием.

Определение Г. Льюиса охватывает все кислотно-основные процессы, рассмотренные ранее. В табл. 12.1 сопоставлены различные определения кислот и оснований.

Таблица 12.1. Сопоставление определений кислот и оснований

Класс веществ	Определения кислот и оснований		
	по Арренiusу	по Бранстеду	по Льюису
Кислоты	Отдают H ⁺	Отдают H ⁺	Принимают электронные пары
Основания	Отдают OH ⁻	Принимают H ⁺	Отдают электронные пары

Номенклатура и классификация кислот. Поскольку существуют различные определения кислот, то их классификация и номенклатура довольно условны.

По числу атомов водорода, способных к отщеплению в водном растворе, кислоты делят на *одноосновные* (например, HF, HNO₃), *двуосновные* (H₂CO₃, H₂SO₄) и *трехосновные* (H₃PO₄).

По составу кислоты делят на *бескислородные* (HCl, H₂S) и *кислородсодержащие* (HClO₄, HNO₃).

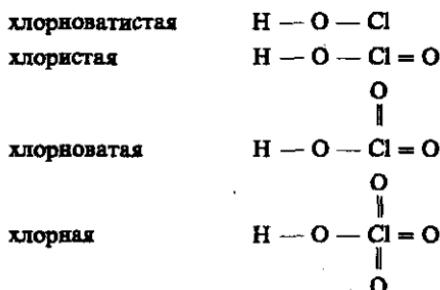
Обычно названия кислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*, если степень окисления неметалла равна номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*:

HClO_4	хлорная кислота	H_3AsO_4	мышьяковая кислота
HClO_3	хлорноватая кислота	HNO_3	азотная кислота
HClO_2	хлористая кислота	HNO_2	азотистая кислота
HClO	хлорноватистая кислота	H_2SO_4	серная кислота
H_2CO_3	угольная кислота	H_2SO_3	сернистая кислота

Названия бескислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончания *-водородная*:

HF	фтороводородная кислота	HI	иодоводородная кислота
HCl	хлороводородная кислота	H_2S	серноводородная кислота
HBr	бромоводородная кислота	H_2Se	селеноводородная кислота

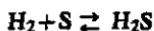
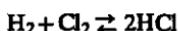
Хорошо известно, что хлорноватистая кислота HClO является очень слабой кислотой, HClO_2 — также слабая, но сильнее хлорноватистой, HClO_3 — сильная кислота. Хлористая кислота HClO_4 — самая сильная из кислот в этом ряду и одна из самых сильных среди всех неорганических кислот. Для понимания такой закономерности рассмотрим структурные формулы этих кислот:



Для диссоциации по кислотному типу необходим разрыв связи $\text{O} - \text{H}$. Как можно объяснить уменьшение прочности этой связи в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$? В этом ряду увеличивается число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. Каждый раз, когда образуется новая связь кислорода с хлором, от атома хлора, а следовательно, и от первичной связи $\text{O} - \text{Cl}$ оттягивается некоторая доля электронной плотности. В результате этого часть электронной плотности оттягивается и от связи $\text{O} - \text{H}$, которая за счет этого ослабляется.

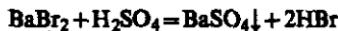
Такая закономерность — усиление кислотных свойств с возрастанием степени окисления центрального атома — характерна не только для хлора, но и для других элементов. Например, азотная кислота HNO_3 , в которой степень окисления азота равна +5, является более сильной кислотой, чем азотистая кислота HNO_2 (степень окисления азота +3); серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{S})$ — более сильная, чем сернистая кислота $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{S})$.

Получение 1. Бескислородные кислоты могут быть получены при непосредственном соединении неметаллов с водородом, например:

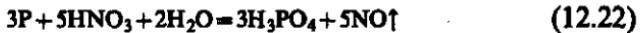


2. Кислородсодержащие кислоты могут быть получены взаимодействием кислотных оксидов с водой (см. реакции (12.5)).

3. Кислоты можно получать по реакциям обмена между солями и другими кислотами:



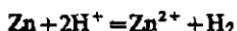
4. В ряде случаев для получения кислот могут быть использованы окислительно-восстановительные реакции:



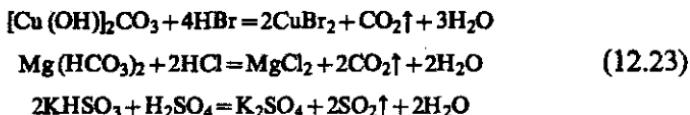
Химические свойства можно разделить на две группы: 1) общие для всех кислот реакции, связанные с наличием в их растворах иона H^+ (иона гидроксония H_3O^+), и 2) специфические, т. е. характерные для конкретных кислот.

Ион водорода может, с одной стороны, вступать в окислительно-восстановительные реакции, восстанавливаясь до водорода, а с другой стороны, вступать в реакции соединения с отрицательно заряженными или нейтральными частицами, имеющими неподеленные пары электронов (кислотно-основное взаимодействие).

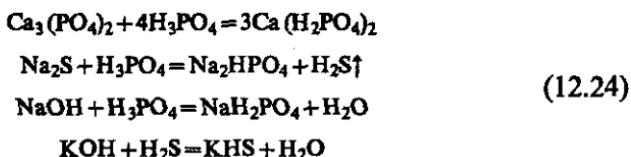
К первому типу превращений кислот относятся реакции кислот с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, например:



К этому же типу превращений относятся реакции с основными оксидами и основаниями (см. выше реакции (12.3), (12.8), (12.12)), а также со средними (см. выше реакции (12.20)), основными, а иногда и кислыми солями:



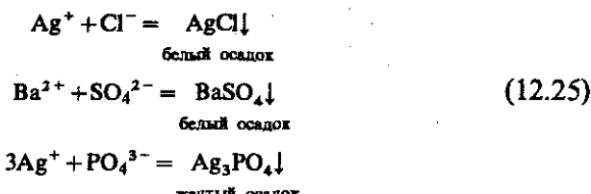
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, поэтому такие кислоты наряду со средними солями часто образуют кислые (в случае избытка реагирующей кислоты):



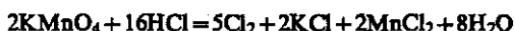
Частным случаем кислотно-основного взаимодействия являются *реакции кислот с индикаторами*, приводящие к изменению окраски, что издавна используется для качественного обнаружения кислот в растворах.

В качестве индикаторов используют лакмус (в нейтральной среде — фиолетовый, в кислой — красный, в щелочной — синий), метиловый оранжевый (в кислой среде — красный, в нейтральной — оранжевый, в щелочной — желтый), конго красный (в сильно кислой среде — синий, в нейтральной и щелочной — красный) и многие другие.

Вторая группа превращений кислот связана со *специфическими* особенностями различных кислот и подразделяется на два типа: *реакции, приводящие к образованию нерастворимых солей, и окислительно-восстановительные превращения*. Если реакции первой группы, связанные с наличием иона H^+ , были общими для всех кислот (*качественные реакции для обнаружения кислот вообще*), то реакции второй группы могут служить *качественными на отдельные кислоты*:



Другой большой подкласс специфических свойств кислот связан с их ОВР. Так, бескислородные кислоты в водном растворе могут только окисляться:



Кислородсодержащие кислоты могут окисляться только тогда, когда центральный атом находится в промежуточной степени окисления, как, например, в сернистой кислоте (см. реакцию (12.14)).

Многие кислородсодержащие кислоты, в которых центральный атом имеет максимальную степень окисления ($\overset{+6}{S}$, $\overset{+5}{N}$), проявляют свойства сильных окислителей (см. разделы, посвященные азотной и серной кислоте).

§ 12.4. Соли

Классификация и номенклатура. Определение солей с точки зрения теории диссоциации дано ранее. Соли принято делить на три группы: *средние, кислые и основные*. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: *двойные соли*, в которых содержатся два разных катиона и один анион: CaCO_3 , MgCO_3 (доломит), $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KA}\text{l}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); *смешанные соли*, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$); *комплексные соли*, в состав которых входит *комплексный ион*, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими *лигандами*: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль), $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; *гидратные соли*, в которых содержатся молекулы *кристаллизационной воды*: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глуберова соль).

Название солей образуется из названия аниона, за которым следует название катиона.

Для солей бескислородных кислот к названию неметалла добавляется суффикс *-ид*, например хлорид натрия NaCl , сульфид железа (II) FeS и др.

Для солей кислородсодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляется окончание *-ат* для высших степеней окисления, *-ит* для более низких (для некоторых кислот используется приставка *гипо-* для низких степеней окисления неметалла; для солей хлорной и марганцевой кислот используется

ся приставка *per-*): карбонат кальция CaCO_3 , сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфит железа (II) FeSO_3 , гипохлорит калия KOCl , хлорит калия KClO_2 , хлорат калия KClO_3 , перхлорат калия KClO_4 , перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Кислые и основные соли можно рассматривать как продукт неполного превращения кислот и оснований. По международной номенклатуре атом водорода, входящий в состав кислой соли, обозначается приставкой *гидро-*, а группа OH — приставкой *гидрокси-*; NaHS — гидросульфид натрия, NaHSO_3 — гидросульфит натрия, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — гидроксихлорид магния, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — ди-гидроксихлорид алюминия.

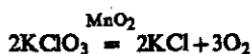
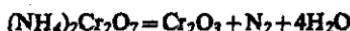
В названиях комплексных ионов сначала указываются лиганды и завершается названием металла с указанием соответствующей степени окисления (римскими цифрами в скобках). В названиях комплексных катионов используются *русские названия металлов*, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминмеди (II), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ — сульфат диамминсеребра (I). В названиях комплексных анионов используются *латинские названия металлов* с суффиксом *-ат*, например: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксиалюминат калия, $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксихромат натрия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (II) калия.

Названия гидратных солей образуются двумя способами. Можно воспользоваться системой наименования комплексных катионов, описанной выше; например, медный купорос $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ (или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в таком случае будет называться сульфат пентаакважедимеди (II). Однако для наиболее известных гидратных солей чаще всего степень гидратации указывают числовой приставкой к слову «*гидрат*», например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат сульфата меди (II).

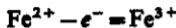
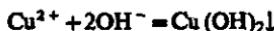
Способы получения и химические свойства. Соли тесно связаны со всеми остальными классами неорганических соединений и могут быть получены практически из любого класса. Большинство способов получения солей обсуждено выше (см. реакции (12.1) — (12.3), (12.6) — (12.12), (12.20) — (12.24)). Соли бескислородных кислот, кроме того, могут быть получены при непосредственном взаимодействии металлов и неметаллов (Cl, S и т. д.).

Многие соли устойчивы при нагревании. Однако соли аммония, а также некоторые соли малоактивных металлов, слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют высшие или низшие степени окисления, при нагревании разлагаются:



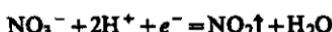
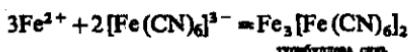
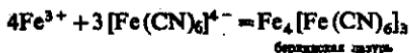
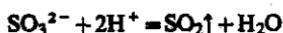
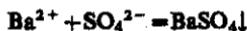


При химических реакциях солей проявляются особенности как катионов, так и анионов, входящих в их состав. Ионы металлов, находящиеся в растворах, могут вступать в реакции с другими анионами с образованием нерастворимых соединений или же в окислительно-восстановительные реакции:



Первые две реакции показывают, что соли могут реагировать с кислотами, солями или основаниями, а последние указывают на окислительные и восстановительные свойства солей.

Анионы, входящие в состав солей, могут соединяться с катионами с образованием осадков или малодиссоциированных соединений, а также участвовать в ОВР:



Таким образом, соли могут реагировать с солями, кислотами и щелочами (по типу обмена), металлами и неметаллами. Особый класс реакций солей с водой — реакции гидролиза — подробно рассмотрены ранее в § 9.4.

Глава 13 ВОДОРОД

§ 13.1. Строение атома и положение в периодический системе Д. И. Менделеева

Систематическое изучение свойств элементов начнем с изучения свойств водорода, имеющего по сравнению с другими элементами наиболее простое строение атома. Его электронная конфигурация в основном состоянии $1s^1$. Простота электронной структуры атома водорода, однако, не означает, что его физические и химические свойства наиболее просты. Наоборот, они удивительным образом отличаются от свойств всех других элементов.

Водород, подобно углероду и кислороду, образует миллионы соединений. Подавляющее большинство их принадлежит к числу органических соединений, свойства которых подробно обсуждаются в третьей части книги. Поэтому в данной главе мы сосредоточим внимание на свойствах самого водорода как простого вещества, а также на свойствах некоторых его неорганических производных, обладающих уникальными свойствами. В первую очередь мы имеем в виду, конечно же, воду (а также пероксид водорода), которой посвящен специальный параграф.

Атом водорода имеет самое простое строение: он состоит из ядра, представляющего собой один протон, а также из одного электрона, который находится на окружающей ядро $1s$ -орбитали. Такая структура обусловливает уникальные свойства водорода. Во-первых, атом водорода имеет лишь валентную электронную оболочку и ее единственный электрон не экранирован от действия заряда ядра внутренними электронами. Во-вторых, валентной оболочке достаточно приобрести или отдать лишь один электрон, чтобы достичь устойчивой электронной конфигурации. В-третьих, атом водорода имеет очень малые размеры — его ковалентный радиус ($0,03$ нм) имеет минимальное значение среди всех элементов. Перечисленные особенности объясняют многие свойства водорода и его *особое положение в периодической таблице*.

Какое место должен занимать водород в периодической таблице? Вопрос кажется странным; конечно же, водород должен занимать первое место. Но в какую группу его поместить? Здесь

единого мнения нет. В одних случаях водород помещают в подгруппу щелочных металлов, в других — в подгруппу галогенов. Чтобы это понять, сравним его свойства со свойствами щелочных металлов и галогенов.

Атом водорода имеет единственный валентный электрон, как и все щелочные металлы, и так же, как эти металлы, способен превращаться в положительно заряженный ион, отдавая электрон:



Однако сходство реакций водорода, протекающих по схеме (13.1), с аналогичными превращениями щелочных металлов весьма формальное. Сопоставление его энергии ионизации с энергией ионизации лития и натрия (табл. 13.1) показывает, что водород очень сильно отличается от щелочных металлов.

Таблица 13.1. Энергии ионизации водорода, лития и натрия

Элемент	Энергия ионизации, кДж/моль
Водород	1310
Литий	520
Натрий	500

Таблица 13.2. Сродство к электрону водорода, фтора и хлора

Элемент	Сродство к электрону, кДж/моль
Водород	-72
Фтор	-332,6
Хлор	-364

Если удаление электрона из атома щелочного металла происходит легко и приводит к образованию устойчивой конфигурации благородного газа, то потеря электрона атомом водорода требует больших затрат энергии (см. табл. 13.1), при этом он полностью лишается электронов. В результате образующийся ион H^+ представляет собой протон, размеры которого* меньше размеров катионов любых других элементов. Вследствие этого он оказывает громадное поляризующее действие, и все соединения водорода, даже с наиболее активными неметаллами, являются веществами с полярной ковалентной связью (например, H_2O , HF , NH_3).

Но атомы водорода способны, хоть и с трудом (табл. 13.2), не только отдавать, но и присоединять электрон, приобретая при этом электронную конфигурацию благородного газа гелия и образуя ион H^- :



В виде таких ионов H^- водород находится, например, в гидридах (соединениях с металлами). Способность водорода вступать в реакцию по схеме (13.2) аналогична способности галогенов

*Эффективный радиус протона чрезвычайно мал ($\sim 10^{-6}$ нм!).

присоединять электроны, приобретая при этом конфигурацию благородных газов. По этому свойству его, казалось бы, можно поместить вверху VII группы вместе с галогенами. Тем более, что по многим своим *физическими свойствам* водород *напоминает галогены*. Например, так же, как фтор и хлор, водород при обычных условиях двухатомный *газ*, а не металл. Он имеет низкую температуру кипения ($-252,8^{\circ}\text{C}$) и плавления ($-259,2^{\circ}\text{C}$), как и галогены (см. табл. 14.1).

Однако водород не является *p*-элементом, и сопоставление его сродства к электрону со сродством к электрону фтора и хлора (см. табл. 13.2) убеждает, что свойства водорода заметно отличаются и от свойств элементов VII группы. Обратим внимание еще на одно обманчивое сходство водорода и галогенов; все они при определенных условиях способны существовать в виде двухатомных молекул, однако связь в молекуле H_2 намного прочнее, чем в молекулах Hal_2 любого из галогенов. Сравните энергию связи в молекуле H_2 (436 кДж/моль) с аналогичными характеристиками галогенов (см. табл. 14.1).

Таким образом, несмотря на некоторое сходство водорода с галогенами и щелочными металлами, формальное отнесение водорода к одной из групп не позволяет правильно предсказать все его свойства по аналогии со свойствами других элементов этих групп.

Следовательно, *правильнее всего рассматривать водород как уникальный элемент, не имеющий полных аналогов*.

В подтверждение сформулированного выше утверждения приведем еще два очень интересных обстоятельства, к сожалению, редко обсуждаемых в учебной литературе.

Первое из них связано с уникальным физическим свойством водорода, отмечающим его не только от галогенов, но и от всех других простых газообразных веществ,— очень высокой « растворимостью» в металлах. Водород хорошо растворим во многих металлах: Fe, Ni, Co, Pt, Pd. Наибольшая растворимость отмечена для палладия — 850 объемов водорода на один объем металла. Растворимость водорода в металлах объясняется способностью его молекул «диффундировать» (проникать) через кристаллическую решетку металла вследствие очень малых размеров молекул.

Второе обстоятельство касается *изотопов* водорода.

Существуют три изотопные формы водорода: протий ${}^1\text{H}$, дейтерий ${}^2\text{H}$ и тритий ${}^3\text{H}$. В природном водороде содержится 99,985% изотопа ${}^1\text{H}$, остальные 0,015% приходятся на долю дейтерия. Тритий представляет собой неустойчивый радиоактивный изотоп и поэтому встречается лишь в виде следов. Он испускает β -частицы и имеет период полураспада 12,26 года.

Обычно физические и химические свойства изотопов всех элементов, кроме водорода, практически одинаковы: для атомов,

ядра которых состоят из нескольких протонов и нейтронов, почти не оказывается разница в один, два нейтрона. Но у водорода снова особенность — ведь ядро атома состоит из единственного протона, и если к нему добавляется нейtron, масса ядра возрастает вдвое (2D), а если два нейтрона — втрое (3T). Поэтому все изотопы водорода сильно отличаются по своим свойствам, например температура кипения протия составляет $(-252,8\text{ }^{\circ}\text{C})$, дейтерия $(-249,5\text{ }^{\circ}\text{C})$, трития $(-248,3\text{ }^{\circ}\text{C})$. Более того, для изотопов водорода заметны различия и в химических свойствах, проявляющиеся главным образом в изменении скорости протекания химических реакций. Например, при электролизе воды разлагаются на водород и кислород в первую очередь молекулы «обычной» воды H_2O , а молекулы «тяжелой» воды D_2O накапливаются в остатке (говорят — остающаяся вода «обогащается» оксидом дейтерия). Этот метод позволяет получать из 100 л воды ~ 7 мл 60%-ного раствора D_2O при промышленном получении тяжелой воды, которая в больших масштабах используется в атомной энергетике как замедлитель нейтронов в атомных реакторах.

Следует отметить, что для каждого соединения «обычного» водорода существует его дейтериевый аналог.

§ 13.2. Химические свойства водорода

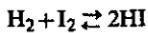
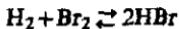
Даже из общего рассмотрения ясно, что в зависимости от обстоятельств водород может проявлять как окислительную, так и восстановительную способность (см. схемы (13.1) и (13.2)).

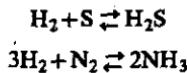
Энергия связи в молекуле водорода велика, что объясняет сравнительно малую активность молекулярного водорода при обычных условиях. Так, при обычной температуре водород реагирует лишь со фтором (даже в темноте) и с хлором при освещении (см. § 14.2). При повышенной температуре водород реагирует со многими веществами, например, с кислородом, образуя воду, с выделением большого количества теплоты:



На примере этой реакции мы очень подробно анализировали важнейшие термохимические (см. гл. 5) и кинетические (см. гл. 6) особенности химических реакций, поэтому настоятельно рекомендуем читателю вновь вернуться к соответствующим разделам этих глав сразу же после прочтения настоящего параграфа.

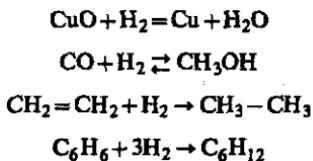
При нагревании водород обратимо реагирует также с бромом, иодом, серой и азотом:





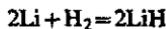
причем последняя реакция, как было показано в § 7.4, протекает с заметным выходом аммиака только в присутствии катализатора и при высоком давлении.

При нагревании водород способен реагировать и со сложными, в том числе и органическими, веществами:



Во всех этих реакциях водород является *восстановителем*, образуя соединения, где его степень окисления равна +1.

Окислительная способность водорода реализуется в реакциях с активными металлами при повышенных температурах и давлениях. При этом образуются *гидриды*, где степень окисления водорода равна -1:



По внешнему виду и многим физическим свойствам гидриды похожи на соответствующие галогениды. Так, например, гидрид натрия — белое кристаллическое соединение, напоминающее хлорид натрия. Однако химические свойства NaH и NaCl сильно различаются. Так, NaCl растворяется в воде и диссоциирует в растворе на ионы. Гидрид натрия водой разлагается с образованием щелочи и водорода:



Кроме того, в отличие от галогенидов, гидриды при нагревании разлагаются еще до достижения своей температуры плавления:



Эти сравнения еще раз показывают, насколько различны по своим химическим свойствам водород и галогены. Но и сходство химических свойств водорода и щелочных металлов также является формальным. Так, водород, реагируя с хлором, дает хлороводород — газообразное вещество с *полярной связью*, тогда как щелочные металлы, реагируя с хлором, дают *твердые* хлориды с *ионными связями*.

Отметим, что *атомарный* водород обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с молекулярным водородом. Большая реакционная способность атомарного водорода объясняется тем, что в этом случае не требуется энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле H_2 .

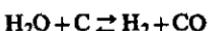
Так, *атомарный* водород уже при комнатной температуре реагирует с серой, азотом, бромом, образуя соединения того же состава, что и молекулярный водород. Некоторые оксиды металлов, такие, как PbO , CuO , HgO , восстанавливаются до свободных металлов атомарным водородом также при обычных температурах.

§ 13.3. Получение водорода и его применение

Мировой уровень промышленного получения водорода достигает нескольких миллионов тонн в год.

В промышленности водород получают несколькими способами.

1. Пропускание паров воды над раскаленным коксом, при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$:

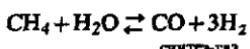


Вначале получают *водяной газ* (смесь H_2 , H_2O и CO), который затем пропускают над катализатором; при этом CO также реагирует с водой:



Превращение оксида углерода (II) в оксид углерода (IV) называют *реакцией сдвига*. Диоксид углерода удаляется затем из смеси растворением ее в воде под высоким давлением.

2. Получение из природного газа. Огромные количества водорода получают *конверсией с водяным паром* природного газа, содержащего метан. На первой стадии получают так называемый *синтез-газ*:



На второй стадии из синтез-газа удаляют CO также с помощью *реакции сдвига*.

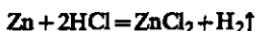
3. Крекинг и риформинг углеводородов позволяют получать водород в качестве побочного продукта; например, при температурах $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ очень эффективно реализуется крекинг метана:



4. Электролиз водных растворов солей (электролиз раствора $NaCl$ см. в § 14.2).

В лабораторных условиях для получения водорода используют следующие методы:

1. *Действие разбавленных кислот на металлы*, расположенные в электрохимическом ряду напряжений левее водорода. Для этого чаще всего используют цинк и разбавленную соляную кислоту:



2. *Действие щелочей на цинк или алюминий* [см. реакции (12.18), (12.19)].

3. *Гидролиз гидридов* [см. уравнение (13.4)].

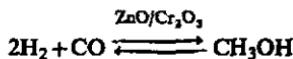
4. *Взаимодействие кальция с водой*



Применение. Получение аммиака. Приблизительно 50% получаемого водорода используется для синтеза аммиака в процессе Габера. Аммиак превращают затем в азотную кислоту, которая в свою очередь используется в производстве взрывчатых веществ, красителей и азотных удобрений.

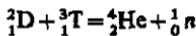
Получение других неорганических продуктов, например, соляной кислоты.

Получение органических продуктов; например, метанол получают при взаимодействии водорода и оксида углерода при температуре 400 °С и давлении 300 атм в присутствии катализатора:



Переработка нефти. Более 10% всего производимого водорода используется для гидрирования соединений серы, чтобы удалить эти вредные примеси из нефти.

Широко используются также изотопы углерода. Так, и дейтерий, и тритий используются в качестве термоядерного «горючего» в ядерных бомбах, поскольку при реакции



выделяется гигантское количество энергии. В настоящее время разрабатываются способы использования подобных реакций в регулируемых человеком термоядерных превращениях для мирных целей.

§ 13.4. Оксиды водорода

Из огромного числа соединений водорода обсудим свойства самого известного его оксида — воды, а также пероксида (перекиси водорода).

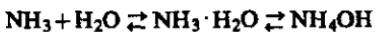
Вода. Вода — наиболее распространенное соединение на Земле.

Ее содержание достигает 10^{18} т, и она покрывает приблизительно четыре пятых земной поверхности. Это единственное химическое соединение, которое в природных условиях существует в виде жидкости, твердого вещества (лед) и газа (пары воды). Вода играет колоссальную роль в промышленности, быту и в лабораторной практике; она совершенно необходима для поддержания жизни. Приблизительно две трети человеческого тела приходятся на долю воды, и многие пищевые продукты состоят преимущественно из воды.

Чистая вода в природе не существует, она всегда «загрязнена» различными веществами, растворенными в ней. Для очистки от примесей воду «перегоняют», полученный продукт называется *дистиллированной* водой. Чистая вода бесцветна, не имеет запаха и обладает специфическим неприятным вкусом. Особенностью воды является то, что ее плотность в жидком состоянии больше плотности льда, поэтому лед *плавает* на поверхности воды. Это аномальное свойство воды объясняется существованием в ней водородных связей, которые связывают молекулы как в жидком, так и в твердом состоянии (см. § 4.5 и рис. 4.9). Вода — соединение с ковалентными полярными связями. Строение молекулы воды подробнейшим образом рассмотрено в § 3.7. Вследствие угловой структуры вода обладает значительным электрическим моментом диполя и поэтому является прекрасным растворителем для веществ с ионным и полярным характером связей. Растворение веществ сопровождается гидратацией, а водные растворы очень многих веществ являются электролитами. Чистая вода — слабый электролит и плохо проводит электрический ток (вспомните понятие ионного произведения воды).

Химические реакции с участием воды. Вода участвует во множестве химических реакций в качестве растворителя, реагента либо продукта. Обсудим важнейшие типы химических реакций, в которых вода участвует в качестве реагента.

1. *Кислотно-основные реакции.* Вода обладает *амфотерными* свойствами. Это означает, что она может выступать как в роли кислоты, например:



так и в роли основания, например:



2. Вода воздействует гидролитически на многие соли, образуя либо гидраты (гидратная вода в кристаллах солей называется *кристаллизационной*):

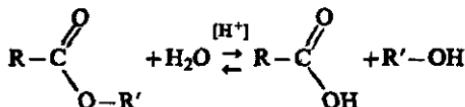


либо продукты гидролиза:

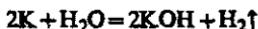


Реакции гидролиза солей подробно обсуждаются в § 9.4.

3. *Гидролиз органических соединений* также широко распространен. Один из наиболее известных примеров — гидролиз сложных эфиров:



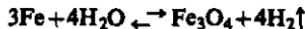
4. *Вода окисляет металлы*, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до олова. Например, с щелочными металлами вода бурно реагирует даже на холodu:



с алюминием (предварительно очищенным от оксидной пленки) при кипячении:



а с железом — в виде пара при сильном нагревании:



Отдельно отметим реакции щелочных металлов с водой (см. выше). Эти реакции идут настолько бурно (т. е. при этом выделяется очень большое количество энергии), что выделяющийся водород воспламеняется, и если реакцию проводить без должной осторожности, то может произойти даже взрыв. Поэтому такие реакции для получения водорода, конечно же, никогда не проводят. Отсюда же шутливые плакаты с очень серьезным подтекстом в студенческих практикумах: «Не хотите быть уродом, не бросайте натрий в воду».

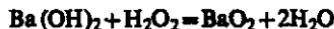
Пероксид водорода (перекись водорода) H_2O_2 — тяжелая полярная жидкость голубоватого цвета, строение которой показано на рис. 13.1.

Обратим внимание читателя на то обстоятельство, что каждый внимательно изучивший гл. 3 (см. § 3.7) может самостоятельно «доказать» структуру, представленную на рис. 13.1.

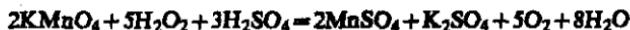
В жидком состоянии молекулы пероксида водорода сильно ассоциированы благодаря водородным связям. Поскольку пероксид водорода имеет большие возможностей к образованию таких связей (ввиду большего числа атомов кислорода на один атом водорода), чем вода, то он имеет большие плотность (1,45

$\text{г}/\text{см}^3$ * и температуру кипения ($150,2^\circ\text{C}$). Пероксид водорода смешивается с водой во всех соотношениях, чистый H_2O_2 и весьма концентрированные растворы могут взрываться на свету: 30%-ный раствор пероксида водорода в воде имеет техническое название «пергидроль».

Пероксид водорода вступает в реакции трех типов: без изменения пероксидной группировки:



в качестве восстановителя:



и, что более характерно, в качестве окислителя:



Кроме того, уже при небольшом нагревании или освещении пероксид водорода легко разлагается (диспропорционирует):



Последняя реакция часто используется в лабораториях для получения кислорода.

Сам же пероксид водорода получают действием разбавленной серной кислоты на пероксид бария:



Пероксид водорода имеет разнообразное применение: для получения различных пероксидов, особенно в органической химии; в реакциях полимеризации; для получения антисептических средств; для реставрации живописи на основе свинцовых белых (как это делается «химически», см. в § 15.3).

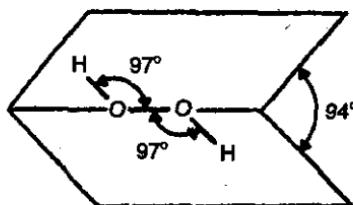


Рис. 13.1. Строение молекулы пероксида водорода

*Отметим, что плотность воды при 20°C равна $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$; последняя цифра легко запоминается и предполагается, что каждый учащийся ее знает.

Глава 14 ГАЛОГЕНЫ

§ 14.1. Физические свойства галогенов

Элементы фтор, хлор, бром, иод и астат составляют главную подгруппу VII группы — подгруппу галогенов. Последний элемент радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Все элементы обладают электронной конфигурацией ns^2np^5 , т. е. для образования конфигурации благородного газа им недостает всего одного электрона. Этим определяются ярко выраженные неметаллические свойства галогенов. Говорят, галогены — *типичные неметаллы*. Настоящая глава убедительно иллюстрирует это утверждение.

Электронная конфигурация галогенов обусловливает характерную степень окисления всех элементов в их соединениях (-1). В то же время для хлора, брома и иода известны соединения, где их степени окисления имеют положительные значения: $+1$, $+3$, $+5$ или $+7$. *Фтор — наиболее электроотрицательный элемент периодической системы*, он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления.

Галогены и их соединения играют огромную роль в жизни человека. Достаточно назвать одно вещество, которое знает и использует практически каждый человек, даже тот, который не имеет никаких представлений о химии. Это вещество — хлорид натрия NaCl (поваренная соль), а для большинства людей — просто соль.

При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ, состоящих из двухатомных молекул типа Hal_2 . Физические свойства галогенов существенно различаются: так, при нормальных условиях *фтор — бледно-желтый, трудноожижаемый газ; хлор — также газ желто-зеленого цвета, но сжижается легко; бром — красно-коричневая густая жидкость с тяжелыми коричневыми парами; иод — блестящие серо-черные кристаллы* (табл. 14.1).

Таблица 14.1. Физические свойства галогенов*

Галоген Hal_2	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Энергия связи $\text{Hal} - \text{Hal}$, кДж/моль
F_2	-219	-188	159
Cl_2	-101	-34	242
Br_2	-7	+59	193
I_2	+114	+184	151

*Данные взяты из книги: Дж. Эмсли. Элементы. — М.: Мир, 1993.

При переходе сверху вниз температура плавления и температура кипения галогенов увеличиваются — объясняется это тем, что галогены в кристаллическом состоянии (при низких температурах) образуют молекулярную кристаллическую решетку, т. е. молекулы удерживаются друг около друга *вандерваальсовыми* взаимодействиями. В случае же аналогичных молекул, например галогенов, вандерваальсовы взаимодействия являются более сильными между теми из молекул, которые обладают большим числом электронов.

Из табл. 14.1 видно, что энергия связи в Cl_2 больше, чем в Br_2 , а в Br_2 — больше, чем в I_2 . Однако F_2 *выпадает из общей закономерности*, обсуждать эту аномалию фтора мы не будем. Отметим только, что аномально низкое значение энергии диссоциации фтора способствует его исключительно высокой химической активности.

Галогены имеют характерный резкий запах, хорошо знакомый тем, кто посещает плавательные бассейны. Все галогены, особенно фтор и хлор, — токсичны.

Растворимость галогенов в различных растворителях служит хорошей иллюстрацией правила *подобное растворяется в подобном*. Так как молекулы галогенов неполярны, то все галогены* мало растворимы в воде и гораздо лучше — в неполярных органических растворителях, например в бензоле или четыреххлористом углероде.

Остановимся более подробно на физических свойствах иода. Иод при обычных условиях — твердое кристаллическое вещество с характерным запахом. При нагревании под давлением 1 атм

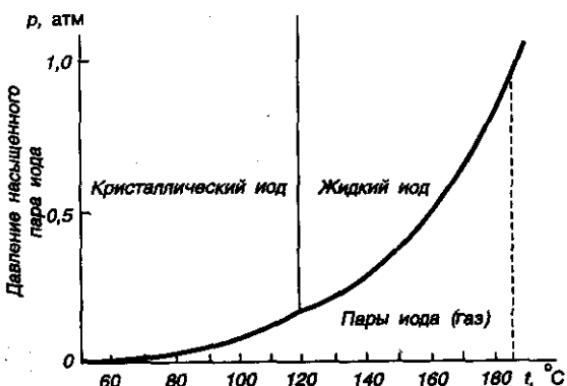


Рис. 14.1. Диаграмма состояния иода

*Фтор — сильнейший окислитель, который окисляет воду, разлагая ее, поэтому говорить о растворимости фтора в воде не имеет смысла.

иод возгоняется, т. е., не плавясь, превращается в пары, и, наоборот, при охлаждении паров иод, минуя жидкое состояние, снова превращается в кристаллы.

Такое поведение иода объясняется тем, что давление, соответствующее тройной точке на его диаграмме состояния (рис. 14.1), оказывается выше давления насыщенных паров во всем интервале температур вплоть до температуры плавления (114 °C): 0,0004 атм при 0 °C; 0,01 атм при 70 °C; 0,06 атм при 100 °C; 0,12 атм при 114 °C. Тройной точке соответствует давление 0,132 атм. Можно ли в таком случае в принципе расплавить кристаллический иод?

Необходимо создать такие условия, чтобы при достижении температуры в 114 °C внешнее давление над кристаллами превышало давление 0,132 атм. Для этого используют посуду с очень узким выходным отверстием, например, колбу с узким горлом.

§ 14.2. Химические свойства и получение галогенов

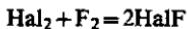
Химические свойства. Все галогены — типичные окислители, их активность уменьшается при переходе от фтора к иоду. Фтор — самый активный из галогенов, реагирует со всеми металлами без исключения даже без нагревания, выделяя большое количество теплоты, например:



Без нагревания фтор реагирует и со многими неметаллами (H_2 , S, C, Si, P) — все реакции при этом сильно экзотермические, например:



При нагревании фтор окисляет все другие галогены по схеме

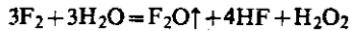


где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, причем в соединениях HalF степени окисления хлора, брома и иода равны +1.

Наконец, при облучении фтор реагирует даже с инертными (благородными) газами (см. гл. 21):

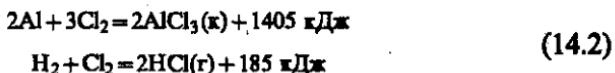


Взаимодействие фтора со сложными веществами также протекает очень энергично. Так, он со взрывом окисляет воду:



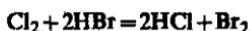
Хлор также очень реакционноспособен, хотя и в меньшей степени, чем фтор. Он непосредственно реагирует со всеми про-

стыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов. Для сравнения приведем уравнения реакций хлора с теми же простыми веществами, что и для фтора:

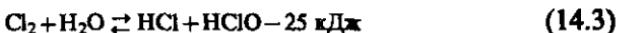


Последняя реакция представляет особый интерес. При комнатной температуре, без освещения хлор не реагирует с водородом; при нагревании реакция (14.2) — экзотермическая реакция — оказывается сильно обратимой; при мощном облучении эта реакция протекает со взрывом по цепному механизму. Реакция между водородом и хлором была одним из первых объектов исследования цепных фотохимических (так называют реакции, протекающие под воздействием квантов света $\hbar\nu$) реакций. Наибольший вклад в развитие представлений о цепных реакциях внес лауреат Нобелевской премии (1956), академик Н. Н. Семенов.

Хлор вступает в реакцию со многими сложными веществами, в том числе и с органическими; он способен при нагревании вытеснять бром или иод из их соединений с водородом или металлами:



При обратимом воздействии с водой хлор диспропорционирует, что приводит к образованию соединений хлора со степенями окисления -1 и $+1$ (пример реакции *самоокисления — самовосстановления* или *диспропорционирования*):



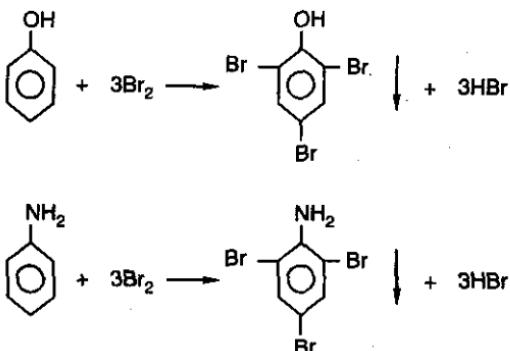
Растворяясь в воде и частично реагируя с нею, хлор образует равновесную смесь, называемую *хлорной водой*.

Напомним, что хлор (и бром) может таким же образом реагировать (диспропорционировать) со щелочами (см. реакции (12.13), (12.14)).

Бром, так же как и хлор, растворяется в воде и, частично реагируя с ней, образует так называемую бромную воду, *иод практически в воде не растворим* и не способен ее окислять даже при нагревании; по этой причине не существует «иодной воды».

Химическая активность брома меньше, чем у фтора и хлора, но еще достаточно велика. Со многими простыми веществами бром реагирует при комнатной температуре, уравнения реакций аналогичны уравнениям для фтора и хлора, хотя все они протекают менее активно. Являясь более «мягким» реагентом, бром

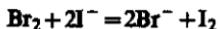
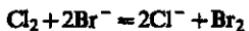
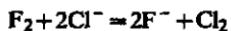
широко используется в органической химии — см. реакции с **алкенами** (см. гл. 24), **фенолом** (см. гл. 27), **анилином** (см. гл. 32). Более того, реакция **обесцвечивания бромной воды** считается **качественной** на кратные связи; точно так же **качественными** считаются реакции бромной воды с фенолом или анилином, поскольку при этом образуются характерные осадки:



Иод отличается по химической активности от остальных галогенов существенно. Например, взаимодействие иода с водородом может происходить только при сильном нагревании, причем реакция является сильно обратимой в связи с тем, что этот процесс эндотермический:



Таким образом, сравнивая свойства галогенов, убеждаемся в том, что химическая активность галогенов последовательно уменьшается от фтора к иоду. Каждый галоген в ряду F—I может вытеснять последующий из его соединений с водородом или металлами:



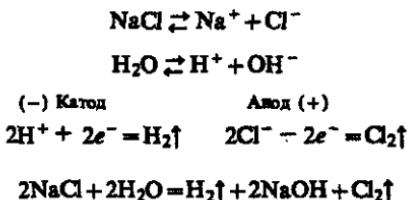
(14.4)

Получение. Промышленное получение фтора и хлора связано с электролитическими процессами. Ввиду высокой активности фтора его получают исключительно электролизом расплавов фторидов металлов; хлор получают электролизом как расплавов, так и растворов хлоридов. Бром и иод получают химическим способом.

При электролизе расплава хлорида натрия ($t_m = 801^\circ\text{C}$) на катоде выделяется металлический **натрий**, а на аноде — газообразный **хлор**. Электролиз расплава NaCl — способ одновременного получения хлора и металлического натрия.

Электролизом водного раствора NaCl получают одновременно H_2 , Cl_2 и гидроксид натрия NaOH . Обычно электролизу подвергают насыщенный водный раствор NaCl (*рассол*), подаваемый в электролизер сверху (см. рис. 2.14).

Электролиз протекает по следующей схеме:



На катоде выделяется в этом случае газообразный водород, а не металлический натрий (так как потенциал разряжения ионов H^+ меньше, чем ионов Na^+). В растворе накапливаются гидроксид-ионы OH^- , образующиеся при диссоциации воды. На анодном аноде выделяется газообразный Cl_2 . Накапливающиеся в растворе ионы Na^+ и OH^- , соединяясь между собой, дают гидроксид натрия.

В этом процессе обязательно предотвращать со-прикосновение выделяющегося хлора с образующейся щелочью (получающейся NaOH имеет давнее техническое название *каустическая сода*), так как эти вещества могут реагировать между собой. [см. реакции (12.13) — (12.14)]. Именно по этой причине при электролизе раствора NaCl используют специальные *диафрагменные* электролизеры, в которых анодное пространство отделено от катодного полупроницаемой *диафрагмой* из асбеста (рис. 14.2).

Диафрагма препятствует проникновению газа (молекул Cl_2) в катодное пространство, но не мешает прохождению электрического тока и ионов.

Для получения брома и иода также можно использовать электролиз их солей, однако на практике обычно окисляют их соли, применяя в качестве окислителя хлор [см. реакции (14.4)]. Такой метод оказывается выгодным экономически, так как Cl_2 сравнительно дешевый реагент, а иодиды, и особенно бромиды, просто «черпают» (!) из морской воды*.

В лабораторных условиях хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту, например:



*По данным хн. Дж. Эмсли, в морской воде содержится $6,5 \cdot 10^{-3}\%$ бромид-ионов и $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ иодид-ионов; их содержание в морской воде намного выше, чем в земной коре ($3,7 \cdot 10^{-5}\%$ и $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ соответственно для брома и иода).

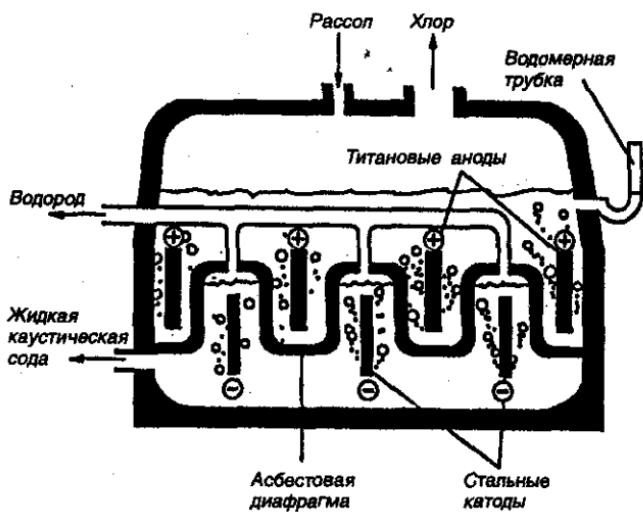


Рис. 14.2. Диафрагменный электролизер

Еще более эффективно окисление проводится такими окислиителями, как PbO_2 , KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Аналогично получают в лабораториях бром и иод, окисляя HBr , HI или их соли. В качестве примера кратко опишем прак-

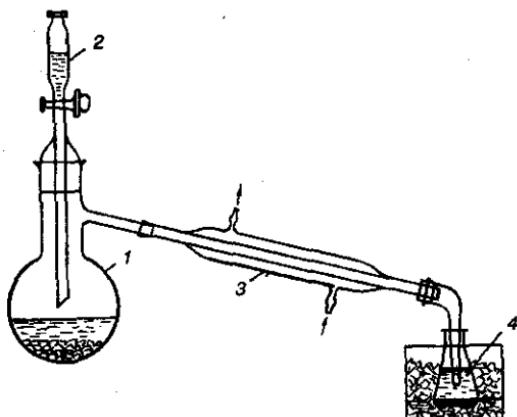


Рис. 14.3. Прибор для получения брома:

1 — реакционная колба; 2 — капельная воронка; 3 — холодильник; 4 — приемник

тически используемую лабораторную методику получения брома по реакции:



В колбу 1 (рис. 14.3), соединенную с холодильником 3 и приемником 4, помещают смесь бромида калия и дихромата калия. Из капельной воронки 2, присоединенной к горлу колбы, приливают по каплям концентрированную серную кислоту. Реакционная смесь в ходе реакции разогревается, и ввиду низкой температуры кипения брома для конденсации его паров применяют холодильник, непрерывно охлаждаемый проточной водой. Жидкий бром собирают под слоем воды, предварительно охлажденной снегом или охладительной смесью.

§ 14.3. Галогеноводороды, галогеноводородные кислоты и их соли

Все галогеноводороды при обычных* условиях газообразны. Химическая связь, осуществляемая в их молекулах, — ковалентная полярная, причем полярность связи в ряду $\text{HF} — \text{HCl} — \text{HBr} — \text{HI}$ падает. Прочность связи также уменьшается в этом ряду (табл. 14.2). Вследствие своей полярности все галогеноводороды, в отличие от галогенов, хорошо растворимы в воде. Так, при «комнатной» температуре (25°C) в одном объеме воды можно растворить около 400 объемов HCl , около 530 объемов HBr и около 400 объемов HI . Фтороводород смешивается с водой во всех отношениях с выделением значительного количества теплоты.

При растворении галогеноводородов в воде происходит их диссоциация на ионы и образуются водные растворы соответствующих галогеноводородных кислот. Причем при растворении HI , HBr и HCl диссоциируют почти полностью, поэтому образующиеся кислоты относятся к числу сильных (сравните константы диссоциации этих кислот, приведенные в табл. 14.2). В отличие от других галогеноводородов фтороводород диссоциирует в воде слабо, в связи с этим образующаяся фтороводородная кислота оказывается слабой, лишь немного сильнее уксусной. Такое аномальное поведение объясняется ассоциацией молекул фтороводорода вследствие возникновения между ними водородных связей; следовательно, еще до диссоциации HF на ионы требуется дополнительная затрата энергии на разрыв водородных связей. Таким образом, сила кислот сильно уменьшается от HI к HF ; если *iodоводородная кислота HI является одной из самых силь-*

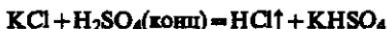
*Мы очень часто используем этот термин — «обычные условия», — подразумевая при этом «комнатные» условия. Конечно же, эти определения очень нестрогие; так, например, диапазон температур от 17 до 25°C воспринимается как диапазон комнатных температур. Однако тот же фтороводород при $t > 20^\circ\text{C}$ — газ (пар!), а при $t < 20^\circ\text{C}$ — жидкость, дымящая на воздухе.

ных неорганических кислот, то фтороводородная (плавиковая) — слабой.

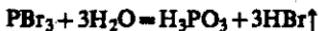
Таблица 14.2. Свойства галогеноводородов и их кислот

Галогеноводород	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия связи, кДж/моль	Константа диссоциации кислоты
HF	-80	20	562	$6,7 \cdot 10^{-1}$
HCl	-115	-85	431	$1 \cdot 10^7$
HBr	-89	-67	366	$1 \cdot 10^9$
HI	-51	-35	299	$1,6 \cdot 10^{11}$

Фтороводород и хлороводород в лабораториях обычно получают действием концентрированной серной кислоты на твердые галогениды:

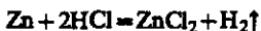


HBr и HI в аналогичной реакции получить не удается, так как они являются сильными восстановителями и окисляются серной кислотой. Их получают гидролизом галогенидов фосфора, например:

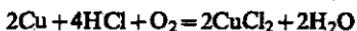


Промыщленным способом получения HCl является его термический синтез из водорода и хлора по реакции (14.2). Обратим внимание на тот факт, что хотя хлороводород и очень хорошо растворим в воде (400 объемов в одном объеме воды), но не безгранично. Вследствие этого максимальное содержание хлороводорода в соляной кислоте не превышает 40%.

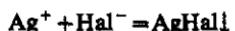
Поскольку отрицательные ионы галогеноводородных кислот могут проявлять только восстановительные свойства, то при взаимодействии этих кислот с металлами окисление последних может происходить только за счет ионов H^+ . Поэтому кислоты $HHal$ реагируют только с металлами, стоящими в ряду напряжений *левее водорода*, например:



Правда, при насыщении соляной кислоты кислородом она может растворять и некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений *правее водорода*:

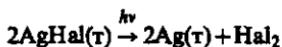


Все галогениды металлов (за исключением солей серебра и свинца, а также многих фторидов*) хорошо растворимы в воде. Малая растворимость галогенидов серебра (кроме AgF — см. таблицу растворимости) позволяет обнаруживать галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-) по образованию характерных осадков. Обменная реакция



считается качественной для обнаружения соответствующих ионов; AgCl выпадает в виде осадка белого цвета, AgBr — желто-белого, AgI — ярко-желтого цвета.

Необходимо отметить очень важную особенность галогенидов серебра — все они неустойчивы в присутствии солнечного света. На свету они разлагаются, образуя серебро и свободный галоген:



Именно реакции подобного типа привели к созданию *черно-белой фотографии*. Чаще всего в фотографии используют наиболее чувствительный бромид серебра.

В отличие от других галогеноводородных кислот фтороводородная (плавиковая) кислота взаимодействует с оксидом кремния (IV):



Так как оксид кремния входит в состав стекла, то плавиковая кислота разъедает стекло, и поэтому в лабораториях ее получают (а потом и хранят) в сосудах из полиэтилена или тefлона.

§ 14.4. Кислородсодержащие соединения галогенов

Все галогены, кроме фтора, могут образовывать соединения, в которых они обладают положительной степенью окисления. Наиболее важными из таких соединений являются кислородсодержащие кислоты галогенов типа HHalO_x ($x = 1 - 4$) и соответствующие им соли и ангидриды.

Рассмотрим некоторые свойства кислородсодержащих соединений галогенов на примере соединений хлора; сведения о его кислотах приведены в табл. 14.3.

*Поведение фторидов во многом отличается от поведения других галогенидов — сравните, например, их растворимости.

Таблица 14.3. Кислородные кислоты хлора

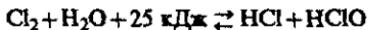
Кислота	Степень окисления хлора	Название кислоты	Название аниона	Сила кислоты (Кд)	Увеличение силы окислителя
HClO	+1	Хлорноватистая	Гипохлорит	Очень слабая ($2,8 \cdot 10^{-8}$)	↑ ↓
HClO ₂	+3	Хлористая	Хлорит	Слабая ($1,1 \cdot 10^{-2}$)	
HClO ₃	+5	Хлорноватистая	Хлорат	Сильная (-10)	
HClO ₄	+7	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная (10^{10})	

Все кислородсодержащие кислоты хлора неустойчивы и, за исключением хлорной, известны только в растворе. Водные растворы этих кислот являются довольно устойчивыми и изучены достаточно полно. Оказалось, что хлорноватистая кислота HClO является очень слабой кислотой (слабее даже угольной), HClO₂ — более сильная, HClO₃ — очень сильная кислота, HClO₄ — самая сильная из кислот в этом ряду и *одна из самых сильных из всех известных неорганических кислот*. Причины всего этого подробно обсуждены в § 12.3.

В окислительно-восстановительных реакциях, где кислоты (или их соли) выступают в роли окислителей, галоген в них восстанавливается, и степень его окисления уменьшается. До какой степени окисления происходит восстановление, зависит от многих факторов — температуры, концентрации веществ и т. д.

Хлорная кислота при содержании ниже 77% обладает слабой окислительной способностью, но выше 77% хлорная кислота является самым сильным окислителем из кислородных кислот хлора (например, бумага или вата при соприкосновении с такими растворами HClO₄ воспламеняются).

Более знакомый пример — обратимая реакция хлора с водой, направление которой зависит от условий ее проведения:



Нагревание способствует образованию хлорноватистой и соляной кислот, т. е. в этом случае хлор является более сильным окислителем, чем HClO, и, наоборот, при охлаждении равновесие сдвигается влево, т. е. более сильным окислителем окажется HClO.

Поэтому при сравнении окислительной способности веществ нельзя забывать о реальных условиях протекания процессов. Например, утверждение, что в ряду кислот HCl — HClO₂ — HClO₃ — HClO₄ при обычных условиях окислительная актив-

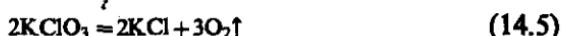
ность уменьшается от HClO к HClO_4 , верно только для этих обычных условий (комнатная температура, действие света). Здесь решающее значение имеет не окислительная способность хлора в положительной степени окисления, а атомарный кислород, выделяющийся при распаде неустойчивых кислот, устойчивость которых на свету как раз возрастает от HClO к HClO_4 .

Если же сравнивать окислительную способность этих кислот в других условиях — в темноте, при более низких температурах, то окажется, что окислительная способность будет возрастать от HClO к HClO_4 . Именно поэтому в последней графе табл. 14.3 окислительная активность кислот проиллюстрирована «обратимой» стрелкой.

Ангидридом хлорноватистой кислоты являетсяmonoоксид Cl_2O [оксид хлора (I)] — желто-оранжевый газ. Ангидриды хлористой и хлорноватой кислот не выделены, формально им должны соответствовать оксиды Cl_2O_3 и Cl_2O_5 . Хлорной кислоте соответствует ангидрид Cl_2O_7 — бесцветная маслянистая жидкость, очень неустойчивая и сильно взрывающаяся при ударе.

Из солей кислородсодержащих кислот широко известны *бертолетова соль* (хлорат калия) KClO_3 , и *хлорная (белильная) известь*.

В лабораторной практике бертолетова соль широко используется для получения кислорода (чаще всего в присутствии MnO_2 в качестве катализатора):



При осторожном нагревании бертолетовой соли без катализатора ее разложение протекает без выделения кислорода:



Заметим, однако, что при сильном нагревании не только бертолетова соль, но все кислородсодержащие соли хлора разлагаются на хлорид и кислород, например:

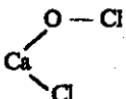


Хлорную известь получают действием хлора на гидроксид кальция:

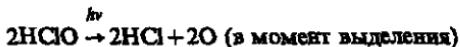


Полученную смесь солей называют *хлорной известью*. Если формально просуммировать состав смеси, то его можно выразить формулой CaOCl_2 , определяющей *смешанную соль* — *хло-*

рид-гипохлорит кальция. Чисто формально структурную (графическую) формулу хлорной извести можно представить следующим образом:



На воздухе угольная кислота, образующаяся из воды и углекислого газа, вытесняет более слабую хлорноватистую кислоту из белильной извести. Хлорноватистая кислота является сильным окислителем и обуславливает окислительные свойства белильной извести. В некоторых руководствах считается, что окислителем является атомарный кислород, выделяющийся при распаде HClO :



Но хлор в степени окисления +1 не менее сильный окислитель, чем кислород. К тому же хлорная известь прекрасно окисляет и в темноте, а распад HOCl происходит на свету. Поэтому, как правило, здесь наблюдается суммарный эффект. Хлорная известь применяется для отбеливания тканей, дезинфекции местности и т. п.

Глава 15 ХАЛЬКОГЕНЫ

§ 15.1. Общая характеристика

В название главы вынесено довольно редко употребляемое название элементов главной подгруппы VI группы, к которым относится кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний. Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4 , что обуславливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к полонию их окислительная способность резко ослабляется.

Наибольшей окислительной способностью в виде простых веществ обладают кислород и сера — *типичные неметаллы*. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — *типичный металл*.

Для всех элементов подгруппы характерна степень окисления — 2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна +4 или +6;

связано это с существованием свободной *d*-орбитали на внешней оболочке.

Далее из халькогенов будут рассмотрены главным образом кислород, сера и их соединения. Первый элемент подгруппы — кислород — имеет особое значение не только в науке, но и просто в жизни. На его долю приходится приблизительно половина всей массы земной коры, а также около 90% массы Мирового океана. Вместе с азотом (78% по объему) и небольшим количеством других газов (~1%) кислород (в виде O_2 — 21%) образует воздушную атмосферу Земли.

Кислород — один из важнейших элементов жизни. Во-первых, большую часть массы живых организмов составляет вода, являющаяся внутренней средой жизнедеятельной клетки. Во-вторых, кислород входит в состав молекул белков, углеводов и жиров — веществ, образующих живую материю. Наконец, кислород в виде простого вещества O_2 необходим как окислитель для протекания реакций, дающих клеткам необходимую для жизнедеятельности энергию.

Напомним, что два важных класса неорганических веществ — оксиды и гидроксиды — являются кислородсодержащими соединениями (по определению). Материал, рассмотренный в предыдущих разделах, убедительно показывает, насколько велика роль воды в качестве среды (растворителя), в которой протекает огромное число химических реакций. Кроме оксидов и гидроксидов, кислород входит в состав многих кислот и солей, а также большинства органических соединений. В этой связи свойства кислородсодержащих соединений рассматриваются в последующих разделах. В гл. 13 подробно рассмотрены свойства воды и пероксида водорода.

Следующий за кислородом элемент в подгруппе халькогенов — сера — также относится к очень важным химическим элементам. С уверенностью можно утверждать, что по крайней мере одно из многочисленных соединений серы, а именно *серная кислота* H_2SO_4 , после кислорода и поваренной соли является следующим, которое известно миллионам людей, весьма далеких от химии.

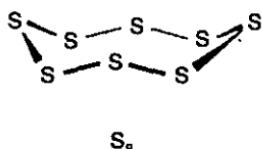
Природный кислород имеет три стабильных изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O (распространенность в природе (%)) соответственно 99,76; 0,048 и 0,192).

Сера имеет четыре стабильных изотопа: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S (распространенность (%) соответственно 95,02; 0,75; 4,21 и 0,02).

§ 15.2. Простые вещества

Физические свойства простых веществ, образуемых кислородом и серой, существенно различаются. Так, при обычных условиях кислород в основном существует в виде газа без цвета и запаха, состоящего из двухатомных молекул O_2 (графическая

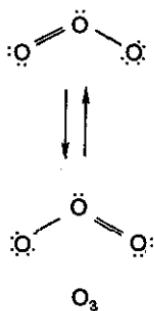
формула $O=O$, $t_{\text{пп}} = -219^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ппп}} = -183^{\circ}\text{C}$). Сера в этих условиях представляет собой твердое вещество желтого цвета, состоящее из циклических молекул S_8 — это так называемая сера ромбическая ($t_{\text{пп}} = 112,8^{\circ}\text{C}$, плотность $2,07 \text{ г}/\text{см}^3$):



Как кислород, так и сера имеют аллотропные модификации.

Второй аллотроп кислорода — озон — газ с характерным запахом «последрозовой свежести». Установлено, что молекула озона состоит из трех атомов кислорода, образующих равнобедренный треугольник, с углом между связями 116° . Оказалось, что длина связи между атомами кислорода в озне — $1,28 \text{ \AA}$, что составляет промежуточное значение между одинарной связью $-O-O-$ и двойной связью $O=O$ ($1,48 \text{ \AA}$ и $1,21 \text{ \AA}$, соответственно).

Все высказанное — следствие донорно-акцепторного механизма образования химических связей в озне:

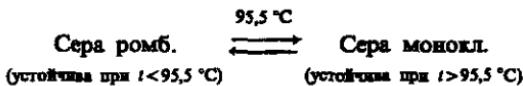


Характер химических связей в озне обуславливает его неустойчивость (через определенное время озон самопроизвольно переходит в кислород). Температура кипения озона ($-111,5^{\circ}\text{C}$) заметно выше, чем у кислорода. Существенная разница в температурах кипения позволяет легко отделить озон от кислорода сильным охлаждением; озон при этом конденсируется в жидкость синего цвета. Полярность молекул озона приводит к тому, что его растворимость в воде значительно больше, чем у кислорода:

100 объемов воды при 20 °С растворяют 49 объемов озона (соответствующая величина для кислорода — 1,64 объема).

У серы имеется и вторая кристаллическая модификация — моноклинная ($t_{\text{ш}} = 119,3$ °С). Этот аллотроп, как и сера ромбическая, также состоит из циклических молекул S₈, но упакованных менее плотно (плотность 1,96 г/см³). Таким образом, существование двух кристаллических аллотропов серы обусловлено не различным числом атомов в молекулах (как, например, у элемента кислорода), а различной структурой кристаллов. Обнаружено, что при температурах, меньших 95,5 °С, наиболее устойчива сера ромбическая; при температурах от 95,5 до 120 °С наиболее устойчив моноклинный аллотроп, при температурах выше 120 °С наиболее устойчива жидккая форма серы. Третий аллотроп серы — сера пластическая — аморфное, неустойчивое вещество, самоизвестно превращающееся в одну из кристаллических форм.

В тех случаях, когда простое вещество может существовать в двух или нескольких аллотропных формах, каждая из которых устойчива в определенном диапазоне изменения условий, считается, что оно обнаруживает энантиотропию. Температура, при которой два энантиотропа находятся в равновесии друг с другом, называется температурой перехода. Температура энантиотропного перехода серы при давлении 1 атм равна 95,5 °С.



Химические свойства и получение кислорода и озона. Кислород — второй по электроотрицательности элемент после фтора, поэтому он проявляет сильные окислительные свойства. Он образует химические соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия и неона. С большинством простых веществ кислород взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, благородных газов, золота и платины). С большинством металлов он реагирует уже при комнатной температуре, образуя основные оксиды (см. § 12.1). С неметаллами (за исключением гелия, неона, аргона) кислород реагирует, как правило, при нагревании. Так, с фосфором он реагирует при температуре —60 °С, образуя P₂O₅ (см. § 12.1), с серой — при температуре около 250 °С:



С графитом кислород реагирует при 700 °С



Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200 °С или под воздействием мощного электрического разряда:



Кислород реагирует и со многими сложными соединениями, например с оксидом азота (II) он реагирует уже при комнатной температуре:



Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, дает серу:



или оксид серы (IV)



в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом.

В приведенных реакциях кислород является окислителем. В большинстве реакций окисления с участием кислорода выделяется теплота и свет — такие процессы называются горением.

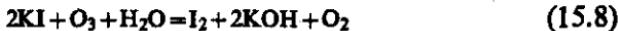
Еще более сильным окислителем, чем кислород O_2 , является озон O_3 . В природе он образуется либо при грозовых разрядах в результате реакции*



либо в результате той же реакции, протекающей в верхних слоях атмосферы за счет поглощения кислородом ультрафиолетового излучения Солнца. Образующийся при этом озоновый слой располагается на высоте ~25 км от поверхности Земли. Озоновый слой защищает все живое на Земле от губительного излучения Солнца.

В лаборатории озон получают пропусканием электрического разряда через кислород в специальных озонаторах — реакция (15.7) эндотермическая и сильно обратимая, выход озона не превышает 5 — 10%.

При взаимодействии озона с раствором иодида калия выделяется иод, тогда как с кислородом эта реакция не идет:



Реакция часто используется как качественная для обнаружения ионов I^- или озона. Для этого в раствор добавляют крахмал,

*Этим объясняется характерный «запах свежести» после грозы.

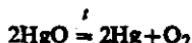
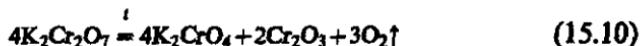
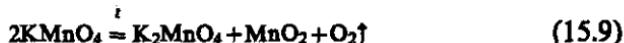
который дает характерный синий комплекс с выделившимся ионом. Реакция качественная еще и потому, что озон не окисляет ионы Cl^- и Br^- .

В промышленности кислород получают:

1) фракционной перегонкой жидкого воздуха (азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий кислород остается); 2) электролизом воды.

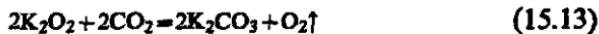
Ежегодно во всем мире получают свыше 80 млн. т кислорода.

В лабораторных условиях кислород получают разложением ряда солей, оксидов и пероксидов [см. также реакции (13.7) и (14.5)]:



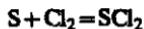
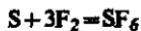
Особенно легко кислород выделяется в результате последней реакции, поскольку в *пероксиде бария* BaO_2 (так же, как в *пероксиде водорода* H_2O_2) не двойная, а одинарная связь между атомами кислорода — $\text{O}-\text{O}-$ (см. рис. 13.1).

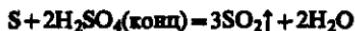
В частности, пероксиды щелочных металлов используют на космических станциях для обеспечения космонавтов кислородом за счет его регенерации из выдыхаемого CO_2 :



Кислород и его соединения (в первую очередь H_2O , CO_2) незаменимы для поддержания жизни. Они играют важнейшую роль в процессах обмена веществ и дыхания.

Химические свойства и получение серы. При комнатной температуре сера реагирует со фтором, хлором и концентрированными кислотами — окислителями (HNO_3 , H_2SO_4):

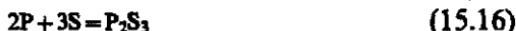
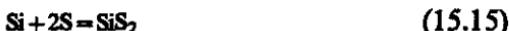




На воздухе сера горит, образуя бесцветный газ с резким запахом SO_2 (см. уравнение (15.1)) — диоксид серы (IV).

В вышеприведенных реакциях сера является восстановителем.

При нагревании сера реагирует с углеродом, кремнием, фосфором, водородом и большинством металлов, проявляя окислительные свойства:



Заметим, что в реакции со ртутью



взаимодействие происходит уже при комнатной температуре. Это обстоятельство иногда используется в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой очень токсичны. Правда, нужно отметить, что реакция (15.19) — гетерогенная (ртуть — жидккий металл, сера — твердая) и протекает поэтому очень медленно; надежного удаления ртути она не обеспечивает.

Необходимо также отметить, что сера при нагревании растворяется в щелочах (реакция самоокисления — самовосстановления):

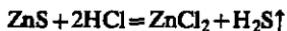


Серу получают в основном из природных месторождений элементарной серы или частичным окислением сероводорода [см. реакцию (15.5)]. Серу имеет множество применений, среди которых отметим важнейшие: получение SO_2 , H_2SO_4 , H_2S и CS_2 ; вулканизация резины; производство пороха; производство инсектицидов и фунгицидов.

§ 15.3. Соединения серы

Сероводород. Сероводород — бесцветный и очень токсичный газ с запахом тухлых яиц.

При нагревании серы с водородом происходит обратимая реакция (15.17) с очень малым выходом сероводорода, поэтому при необходимости его получают либо действием разбавленных кислот на сульфиды:



либо добавлением воды к твердому сульфиду алюминия:

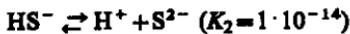


Сероводород — ковалентное соединение. Его молекулы имеют угловую структуру, подобную структуре воды. Однако в отличие от воды молекулы сероводорода не образуют между собой водородных связей, так как атом серы менее электроотрицателен, чем атом кислорода, и имеет больший размер. Поэтому сера имеет меньшую плотность заряда, чем кислород. Отсутствие водородных связей в сероводороде объясняет его плохую растворимость в воде. Один объем воды растворяет 3 объема сероводорода.

Сероводород — типичный восстановитель. В кислороде он горает [см. уравнения (15.5, 15.6)], легко окисляется галогенами:



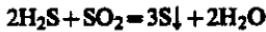
Раствор сероводорода в воде — это очень слабая кислота, которая диссоциирует ступенчато:



Сероводородная кислота, так же как и сероводород, — типичный восстановитель и окисляется не только сильными окислителями, например хлором:



но и более слабыми, например оксидом серы (IV):



или ионами железа (III):



Сульфиды, гидросульфиды. Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, основными оксидами или солями, образуя два ряда солей: средние — сульфиды, кислые — гидросульфиды. Большинство из них (за исключением сульфидов аммония, а также щелочных и щелочно-земельных металлов) плохо растворимо в воде — см. таблицу растворимости. Например, при пропускании сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца Pb^{2+} , образуется черный осадок сульфида свинца:



Эта реакция используется для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов.

Заканчивая гл. 13 (последний ее абзац), мы обещали рассказать, как реставрируют живописные картины на основе свинцовых белых с помощью пероксида водорода.

В состав масляных красок входят так называемые *свинцовые белы* — это белый пигмент*, представляющий собой гидроксикарбонат свинца (II) $[Pb(OH)]_2CO_3$. Он реагирует с сероводородом, часто содержащимся в загрязненной атмосфере, образуя при этом сульфид свинца (II), соединение черного цвета:



При обработке поверхности картины пероксидом водорода сульфид свинца (II) окисляется до сульфата свинца (II), соединения белого цвета [см. реакцию (13.6)]. Таким образом, реставрируют «шочерневшие» масляные картины.

Очень полезно проанализировать приведенную выше реакцию и ответить при этом на главный вопрос — а почему эта реакция возможна, если сероводородная кислота слабее угольной (хотя и незначительно — сравните их константы диссоциации)? Мы ведь привыкли считать, что только более сильная кислота «вытесняет» другую из ее солей; но должны также помнить, что и другие факторы очень влияют на протекание той или иной реакции, особенно такой сложной, как приведенная выше реакция. Мы говорим, что это — сложная реакция уже хотя бы потому, что она *гетерогенная* (см. § 10.3). Для таких реакций в особенности важны растворимости участвующих в реакции веществ; растворимость же PbS в миллионы раз меньше растворимости $[Pb(OH)]_2CO_3$, поэтому равновесие обсуждаемой реакции и сдвинуто вправо.

Для сравнения приведем числовые значения произведений растворимости (см. § 9.2) для некоторых сульфидов, а также для некоторых «знатомитых» солей, легко выпадающих в осадок в реакциях обмена**. Итак:

$$\Pi P_{FeS} = 3,4 \cdot 10^{-17}, \Pi P_{ZnS} = 7,9 \cdot 10^{-24}$$

$$\Pi P_{FeS_2} = 5,4 \cdot 10^{-27}, \Pi P_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}, \Pi P_{AgBr} = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$\Pi P_{AgI} = 2,3 \cdot 10^{-16}, \Pi P_{CaCO_3} = 4,4 \cdot 10^{-9}$$

$$\Pi P_{BaSO_4} = 1,8 \cdot 10^{-10}, \Pi P_{PbS} = 8,7 \cdot 10^{-29}.$$

Таким образом, среди приведенных солей PbS оказывается абсолютным рекордсменом по «нерасторовимости».

*Пигменты (от лат. *pigmentum* — краска), высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически нерастворимые в воде.

**Данные взяты из кн. Лидина Р. А. Справочник по общей и неорганической химии. — М.: Просвещение, 1997.

Отметим, наконец, что многие сульфиды, как соли очень слабой кислоты, легко подвергаются гидролизу [см. реакцию (15.20)].

Полисульфиды. Помимо сульфидов, известны и *полисульфиды*; наиболее хорошо изучены дисульфиды щелочных металлов и аммония, легко образующиеся при нагревании серы с растворами сульфидов, например:



Хорошо известное вам вещество FeS_2 — также представитель дисульфидов. Дисульфид железа представляет собой красивые кристаллы золотисто-желтого цвета, встречается в природе в виде минерала *пирита (железного колчедана)*. В лабораториях получают прокаливанием FeCl_3 в токе сероводорода:



Оксид серы (IV). Сернистая кислота. Оксид серы (IV) SO_2 (бесцветный газ с резким запахом) образуется при сгорании серы на воздухе [см. уравнение (15.1)], но может быть также получен при сгорании H_2S [см. уравнение (15.6)] или при взаимодействии меди, а также большинства других металлов, с *концентрированной* серной кислотой:



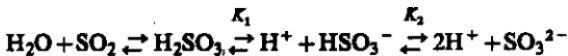
Диоксид серы получают также при обжиге сульфидных минералов, например, сульфида цинка или дисульфида железа:



Оксид серы (IV) — ангидрид сернистой кислоты H_2SO_3 , поэтому при растворении SO_2 в воде (40 объемов в 1 объеме воды при 20°C) частично происходит реакция с водой и образуется слабая *сернистая кислота*:



которая малоустойчива, легко распадается вновь на SO_2 и H_2O . В водном растворе существуют следующие равновесия:



Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$, по второй — $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Кислота дает два ряда солей: средние — *сульфиты* и кислые — *гидросульфиты*.

Химические реакции, характерные для SO_2 , сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на три группы:

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления, например:



2. Реакции с повышением степени окисления серы от +4 до +6, например:

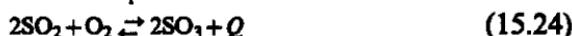


См. также реакцию (15.24).

3. Реакции, протекающие с понижением степени окисления серы, например, уже отмеченное выше взаимодействие SO_2 с H_2S .

Оксид серы (VI). Серная кислота. Оксид серы (VI) SO_3 — анигидрид серной кислоты — бесцветная жидкость при комнатной температуре, затвердевающая уже при 16°C ($t_{\text{пл}} = 16,8^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 45^\circ\text{C}$).

SO_3 получают окислением SO_2 только в присутствии катализатора (Pt или V_2O_5) и высоком давлении



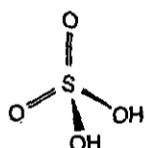
Необходимость использования катализатора в этой обратимой реакции обусловлена тем, что сместить равновесие вправо можно только при понижении температуры (поскольку реакция экзотермическая), однако при низких температурах сильно падает скорость протекания реакции. Поэтому, так же как в случае синтеза аммиака (обязательно вновь вернитесь к § 7.4), приходится искать компромиссное решение. Поскольку для оптимального сдвига равновесия (15.24) вправо требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости — высокая температура, на практике процесс проводят при температуре $400 - 500^\circ\text{C}$.

Оксид серы (VI) энергично соединяется с водой, образуя серную кислоту (маслянистая жидкость с $t_{\text{пл}} = 10^\circ\text{C}$):



SO_3 очень хорошо растворяется в 100%-ной серной кислоте. Раствор SO_3 в такой кислоте называется олеумом.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. В воде она диссоциирует ступенчато, образуя гидросульфат- и сульфат-ионы:



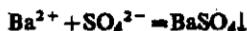
Серная кислота принимает участие во всех реакциях, характерных для кислот.

Разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в ряду активности до водорода, за счет ионов H^+ , например:



в реакциях с основаниями, щелочами и оксидами образует сульфаты либо гидросульфаты.

Отметим, что из всех сульфатов наименьшей растворимостью обладает сульфат бария — именно поэтому его образование в виде белого осадка используют как качественную реакцию на сульфат-ион:



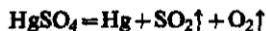
При прокаливании твердые сульфаты ведут себя по-разному. Так, сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения. Сульфаты металлов средней активности образуют соответствующие оксиды:



Сульфат железа (II) разлагается по механизму внутримолекулярного окисления — восстановления:



Наконец, сульфаты наиболее тяжелых металлов разлагаются до металла:

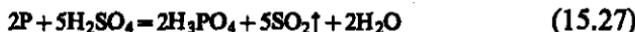
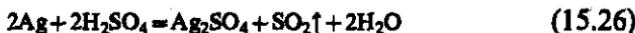


При взаимодействии *концентрированной* серной кислоты

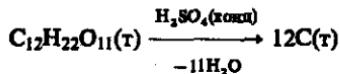
с различными металлами, как правило, происходит ее восстановление до SO_2 , например:



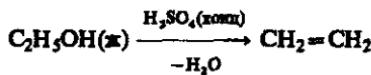
Концентрированная серная кислота окисляет медь [см. реакцию (15.21)], углерод [см. реакцию (17.3)], серебро, фосфор:



Концентрированная серная кислота очень бурно растворяется в воде с выделением большого количества теплоты. По этой причине следует всегда, разбавляя серную кислоту, наливать ее в воду, а не наоборот, поскольку плотность кислоты больше плотности воды. Концентрированная кислота гигроскопична, т. е. способна поглощать влагу из воздуха. Поэтому ее используют для осушения газов, не реагирующих с ней, пропуская их через серную кислоту. Сродство серной кислоты к воде настолько велико, что она может служить дегидратирующим агентом; под действием концентрированной серной кислоты углеводы, например сахароза, обугливаются:



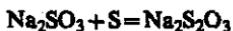
Бумага также обугливается под действием такой кислоты, что обусловлено действием кислоты на целлюлозные волокна; этанол при нагревании с серной кислотой превращается в этилен:



Получение и применение H_2SO_4 . Ежегодно в мире получают свыше 100 млн. т серной кислоты, используя при этом так называемый контактный процесс. Его ход можно разбить на три этапа: 1) получение SO_2 сжиганием серы или обжигом сульфидных руд [см. реакции (15.22), (15.23)]; 2) каталитическое окисление SO_2 до SO_3 [см. уравнение (15.24)]; 3) поглощение SO_3 96%-ной серной кислотой [см. уравнение (15.25)]; при этом образуется 100%-ная кислота. Поглощение триоксида серы «просто» водой на практике сильно затруднено, так как SO_3 начинает жадно поглощать воду, образуя воздушно-капельную взвесь («туман»), которая препятствует дальнейшему поглощению. Поэтому триоксид серы растворяют в 100%-ной серной кислоте и получают таким образом олеум, в пределе до 65%-ной концентрации.

Около трети всей серной кислоты используют для производства удобрений. В огромных количествах она используется при производстве синтетических моющих средств, пластмасс, фторогидрогеноводорода и других реактивов.

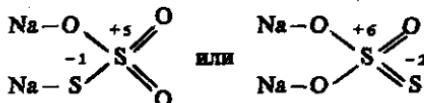
Тиосульфат (гипосульфит) натрия. Обсудим свойства одного очень важного, но мало известного для учащихся вещества. При кипячении раствора Na_2SO_3 с мелкоизмельченной серой образуется тиосульфат (иногда называют гипосульфит) натрия:



содержащий тиосульфат-ион — производное от не выделенной в свободном виде тиосерной кислоты. Тиосульфат натрия содержит два атома серы в различных степенях окисления и проявляет восстановительные свойства, на чем основано, например, его применение в текстильной промышленности для удаления хлора при отбеливании тканей:

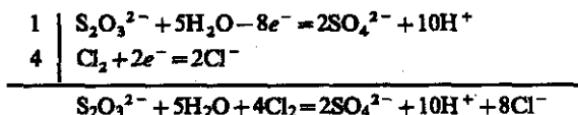


Последняя реакция — хорошая иллюстрация проблемы подбора стехиометрических коэффициентов в ОВР с использованием метода электронно-ионного баланса. Напомним, что метод электронно-ионного баланса не требует определения степеней окисления элементов и это чрезвычайно важно, поскольку такая процедура бывает сложной не только для органических соединений, но и для, казалось бы, более простых неорганических соединений. Так, в том же тиосульфате натрия определить степени окисления серы достаточно трудно, так как структуру тиосульфата формально можно представить двояко:



и подобрать коэффициенты в уравнениях с участием тиосульфата трудно.

Эта трудность легко устраняется в электронно-ионном методе подбора коэффициентов:



Заметим, что из двух структур тиосульфата, приведенных выше, больший смысл имеет структура, приведенная справа.

Глава 16 ПОДГРУППА АЗОТА

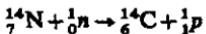
§ 16.1. Общая характеристика

Главную подгруппу V группы составляют азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Каждый из элементов имеет электронную конфигурацию на внешнем уровне ns^2np^3 и может проявлять в своих соединениях степень окисления от -3 до $+5$. Азот и фосфор — типичные неметаллы, но мышьяк проявляет и металлические свойства, сурьма и висмут — типичные металлы. Наибольшее значение из элементов данной группы имеют азот и фосфор. Оба этих элемента входят в состав живых организмов и очень важны для эффективного роста растений. Азот является одним из химических элементов белков, а фосфор — нуклеиновых кислот. Хорошо известно, что соединения азота и фосфора в составе удобрений вносят в почву для повышения урожайности.

Мышьяк, сурьма и висмут значительно менее распространены и не имеют такого жизненно важного значения, как азот и фосфор. Мышьяк «занеменит» тем, что образует очень ядовитые химические соединения. Оксид мышьяка As_2O_3 (белый мышьяк) используют в стоматологии. Висмут входит в состав особо легкоплавких сплавов. Далее в настоящей главе будут рассмотрены только азот и фосфор и их соединения.

Азот — основной компонент воздуха (78% по объему).

Азот при обычных условиях — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Первый из них играет важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере под воздействием космических лучей:



Измерение активности образующегося радиоактивного углерода используют в археологии для определения «возраста» углеродсодержащих веществ (метод геохронологии).

Выше уже было отмечено, что для получения хороших урожаев приходится вносить соединения азота в почву в виде удобрений. Возникает вопрос — почему же растения, находящиеся в атмосфере воздуха, непосредственно из него не «извлекают» и не используют азот так, как это они проделывают с кислородом? Ответ в том, что азот N_2 исключительно нереакционноспособен и почти ни с чем не реагирует при обычных условиях; это — следствие наличия в молекуле N_2 прочной тройной связи $N \equiv N$ (две π -связи и одна σ -связь). Чтобы азот мог прореагировать, необходимо разорвать между атомами азота (хотя бы частично)

но) тройную связь. Энергия связи $N \equiv N$ чрезвычайно велика (945 кДж/моль), и большинство реакций с участием молекулярного азота имеют высокую энергию активации и требуют для их проведения высокой температуры и присутствия катализатора, как, например, в знаменитом процессе Габера получения аммиака (см. § 7.4). Так же как во время грозы, высокой энергии вспышки молний оказывается достаточно, чтобы «заставить» азот прореагировать с кислородом с образованием оксида азота (II) [см. реакцию (15.3)].

Впрочем, если уж азот прореагировал, он может образовывать множество соединений со степенями окисления от -3 до $+5$ и валентностями от I до IV (но никогда не V). Наиболее важными из них являются аммиак, оксиды азота, азотная кислота и ее соли — нитраты.

Следующий элемент этой группы, фосфор, в отличие от азота высоко реакционноспособен; так, белый фосфор P_4 самовозгорается на воздухе. Фосфор настолько активный элемент, что не только белый фосфор, но и более стабильные его аллотропы (красный и черный) *в природе не встречаются*. Наибольшее практическое (и биологическое) значение имеет фосфорная кислота и ее производные. Фосфор образует огромное число *фосфорорганических соединений*, многие из которых исключительно ядовиты. Для осуществления биохимических процессов необходим только «неорганический» фосфор, т. е. фосфор, связанный с кислородом, а не с углеродом. Так, наличие остатков фосфорной кислоты HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ в составе нуклеиновых кислот представляет возможность огромного числа биохимических превращений.

§ 16.2. Свойства простых веществ

Чтобы молекулярный азот вступил в химическую реакцию, необходима активация его молекул нагреванием, облучением или электрическим разрядом; причины этого обсуждены выше. Так, с кислородом, водородом или углеродом [см. уравнение (17.1)] азот взаимодействует только в «жестких» условиях.

Из металлов азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:



С другими металлами реакция идет только при нагревании. Нитриды легко гидролизуются и взаимодействуют с кислотами:



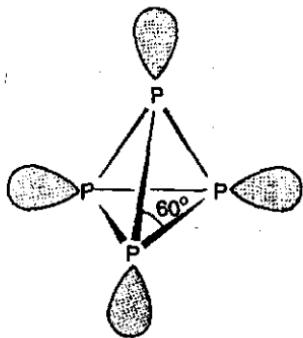


Рис. 16.1. Структура белого фосфора

лы P_4 на атомы составляет всего 200 кДж/моль — сравните с соответствующим значением для N_2).

Белый фосфор уникален по своей химической активности и разительно отличается от азота. Так, уже при комнатной температуре мелкодисперсный фосфор самовоспламеняется, образуя ангидрид фосфорных кислот P_2O_5 (точнее, P_4O_{10}):



При недостатке кислорода образуется оксид фосфора (III) P_2O_3 (точнее, P_4O_6 , формально являющийся ангидридом двухосновной фосфористой кислоты H_3PO_3):



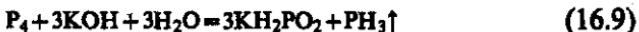
Так же активно белый фосфор реагирует с галогенами, серой (азот с этими элементами непосредственно не реагирует) — при этом образуются PCl_5 , PCl_3 , PBr_3 , PBr_5 , P_2S_5 , P_2S_3 :



Красный и черный фосфор являются полимерными модификациями, и у них гораздо более высокие температуры плавления и кипения ($t_{пл}(P_{крас}) = 600^{\circ}\text{C}$ под давлением). Они вступают в аналогичные реакции при более высоких температурах. Так же как и азот, фосфор реагирует с металлами, образуя фосфориды; последние, взаимодействуя с водой или кислотами, выделяют фосфин PH_3 :



Только белый фосфор реагирует с горячей щелочью, образуя фосфин и гипофосфит:



Реакция используется в лабораториях для получения фосфина.

Следует отметить, что получить фосфин прямым синтезом из водорода и фосфора практически невозможно.

Получение азота и фосфора. Азот в лаборатории получают разложением солей аммония — дихромата или нитрита:



В промышленности азот получают путем сжижения воздуха.

Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция в электрической печи без доступа воздуха и в присутствии SiO_2 , который вводят для связывания CaO в легкоплавкий шлак:



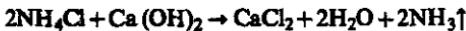
Выигрыш в энергии огромен: $t_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 2627^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{CaSiO}_3) = -1544^\circ\text{C}$.

§ 16.3. Аммиак. Фосфин. Галогениды фосфора

Аммиак. В обычных условиях — бесцветный газ, с резким запахом (запахом напатыря); сжижается при $-33,4^\circ\text{C}$ и затвердевает при $-77,7^\circ\text{C}$.

Молекула аммиака имеет форму пирамиды (см. § 3.7), в жидком аммиаке молекулы NH_3 связаны водородными связями, обусловливая тем самым аномально высокую температуру кипения. Полярные молекулы NH_3 очень хорошо растворимы в воде (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O) — лучше, чем любой другой газ.

Для получения аммиака в лабораторных условиях обычно нагревают смесь хлорида аммония и гидроксида кальция:



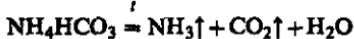
Действие щелочей на соли аммония — качественная реакция на обнаружение ионов аммония.

Раствор аммиака в воде представляет собой раствор гидроксида аммония, содержащий одновременно молекулярные частицы NH_3 и NH_4OH и ионы NH_4^+ и OH^- :



Водный раствор аммиака обладает свойствами слабого основания, константа его диссоциации $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Продукты взаимодействия аммиака с кислотами представляют собой соли аммония. Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при прокаливании разлагаются, причем на принципиально различные продукты — сравните реакции (16.10), (16.11) и следующие реакции:



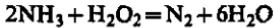
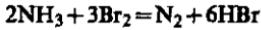
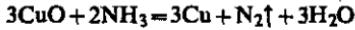
Азот в аммиаке имеет наименьшую степень окисления и поэтому проявляет только восстановительные свойства. Так, например, при горении аммиака образуются азот и вода:



В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота NO :



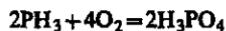
При нагревании аммиака с оксидами тяжелых металлов, галогенами, пероксидом водорода образуется молекулярный азот:



Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и различных удобрений — нитрата аммония NH_4NO_3 , карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, аммофоса (смеси гидро- и дигидрофосфатов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Фосфин — чрезвычайно ядовитый газ с запахом гнилой рыбы, гораздо менее устойчивый, чем аммиак, и одновременно — гораздо более сильный восстановитель. Так, на воздухе он само-

произвольно воспламеняется с образованием фосфорной кислоты:



В отличие от аммиака, PH_3 , практически не растворяется в воде (0,3 объема на один объем H_2O) и не образует гидроксида фосфония, что объясняется гораздо меньшей активностью $3s^2$ неподеленной электронной пары фосфора в фосфине по сравнению с $2s^2$ парой азота в NH_3 . В этой связи полезно сравнить продукты реакций (16.2) и (16.8).

Галогениды фосфора. По двум причинам целесообразно рассмотреть галогениды фосфора отдельно. Во-первых, их образование в результате непосредственного взаимодействия фосфора с галогенами иллюстрирует более сильные восстановительные свойства фосфора по сравнению с азотом. Во-вторых, на их примере уместно подчеркнуть условность деления химии на органическую и неорганическую. Так, неорганические вещества — хлориды фосфора — очень широко используются в органической химии как хлорирующие реагенты (см. ниже).

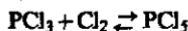
Фосфор образует два хлорида: трихлорид фосфора PCl_3 , и пентахлорид фосфора PCl_5 .

Трихлорид фосфора получают, пропуская хлор над поверхностью белого фосфора [см. реакцию (16.5)].

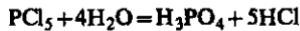
Трихлорид фосфора гидролизуется водой с образованием фосфористой кислоты и хлороводорода:



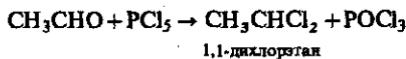
Пентахлорид фосфора можно получить в лабораторных условиях либо по реакции (16.6), либо по реакции хлора с трихлоридом фосфора, проводимой при низких температурах, поскольку реакция обратима:

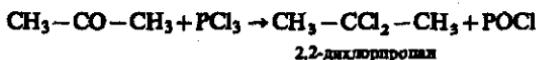


Пентахлорид фосфора — бледно-желтое кристаллическое вещество, оно бурно реагирует с водой, образуя фосфорную кислоту:



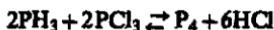
Как пентахлорид фосфора, так и трихлорид используют как хлорирующие реагенты в органической химии. Так, альдегиды и кетоны реагируют с PCl_5 или PCl_3 в безводной среде, образуя дихлоралканы:





Образующиеся дихлорпроизводные алканов, в свою очередь, широко используются в органическом синтезе.

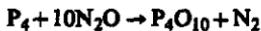
Трихлорид фосфора и фосфин также используют в лабораторной практике для получения фосфора особой чистоты:



§ 16.4. Оксиды азота. Азотная и азотистая кислоты

Оксиды азота. В оксидах степень окисления азота меняется от +1 до +5. Оксиды N_2O и NO — бесцветные газы, оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, получивший в промышленности название «липкий хвост». Оксид азота (III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота (V) N_2O_5 , при обычных условиях — прозрачные бесцветные кристаллы.

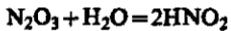
Часто используется тривиальное название *оксида азота* (I) — веселящий газ, связанное с тем, что его вдыхание в небольших дозах вызывает конвульсивный смех. В медицине оксид азота (I) используется для ингаляционного наркоза. Для получения N_2O может использоваться термическое разложение нитрата аммония, при этом необходимо соблюдать такие же меры предосторожности, как и в случае с реакциями разложения NH_4NO_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Кроме того, N_2O получают при взаимодействии металлов с очень разбавленной азотной кислотой [см. уравнение (16.22)]. Он обладает свойствами окислителя и может поддерживать горение серы, углерода, фосфора:



Оксид азота (II) обычно получают действием 50%-ного раствора азотной кислоты на металлы по схеме (16.29). Он образуется также при каталитическом окислении аммиака [см. уравнение (16.14)]. Оксид азота (II) легко окисляется на воздухе, приобретая бурую окраску:



Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами, тогда как N_2O_3 и N_2O_5 , являясь ангидридами, при взаимодействии с водой дают соответствующие кислоты:



а при взаимодействии со щелочами — соответствующие соли.

Диоксид азота NO_2 в лаборатории получают нагреванием концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами, при этом восстановление кислоты происходит по схеме (16.20). NO_2 обычно существует в равновесии со своим димером N_2O_4 , при охлаждении образуя жидкость бледно-желтого цвета:



При растворении в воде на холода NO_2 обратимо диспропорционирует:



Поскольку образующаяся азотистая кислота неустойчива, то при нагревании реакция идет по-другому:



Последние две реакции, а также реакция NO_2 со щелочами иллюстрируют его двойственную окислительно-восстановительную функцию:



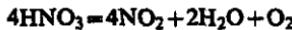
Если NO_2 растворяют в воде в присутствии кислорода, то получается только азотная кислота:



Эту реакцию используют для получения кислоты в промышленности.

Азотная кислота HNO_3 в чистом виде — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах и присутствует в дождевой воде (см. выше реакции азота с кислородом, оксида NO с кислородом и реакцию (16.19)).

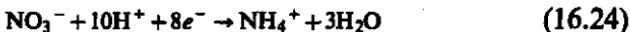
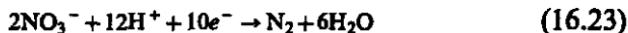
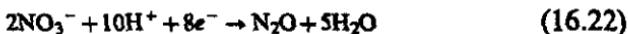
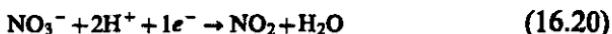
Под действием света азотная кислота частично разлагается с выделением NO_2 и за счет этого приобретает светло-бурый цвет:



Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот и для нее характерны все реакции, в которые вступают кислоты, — с основаниями, основными оксидами и т. д.

Специфическим же свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. Сущность окисления различных веществ азотной кислоты заключается в том, что ион NO_3^- , имеющий в своем составе азот в степени окисления

+ 5, в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов. Восстановление аниона NO_3^- в связи с этим может протекать до различных веществ:

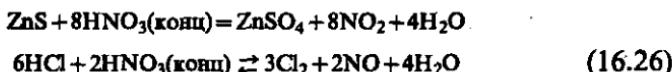
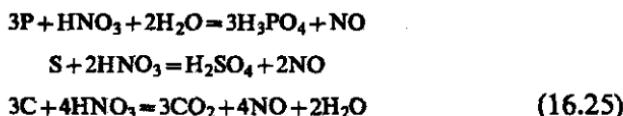


При прочих равных условиях *образование тех или иных продуктов восстановления азотной кислоты зависит от концентрации*. Азотная кислота обладает окислительной способностью при любой концентрации, при этом, однако, чем концентрированнее HNO_3 , тем менее глубоко она восстанавливается.

С одним и тем же восстановителем, например цинком, кислота, если она *концентрированная*, будет обязательно реагировать по схеме (16.20) с выделением NO_2 ; если HNO_3 *разбавленная*, то она может взаимодействовать с тем же цинком по любой схеме (16.21) — (16.24) в зависимости от степени разбавления.

Азотная кислота взаимодействует со всеми металлами, за исключением Au, Pt, W. Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях также с Fe, Al и Cr, которые она *пассивирует*, однако при очень сильном нагревании HNO_3 взаимодействует и с этими металлами.

Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливают HNO_3 , как правило, до NO (реже до NO_2):



Особое внимание сконцентрируем на последней реакции. *Обратимая реакция* (16.26) проходит при условии смешивания одного объема концентрированной HNO_3 (точнее — одного моля HNO_3) и трех объемов концентрированной соляной кислоты (точнее — трех молей HCl). Образующаяся при этом равновесная смесь веществ обладает сильнейшими окислительными свойствами и называется *царской водкой*. Свое древнее название смесь

получила из-за того, что она растворяет даже «паря металлов» — золото:



Действие царской водки объясняется тем, что в смеси постоянно присутствует хлор в момент выделения — атомарный хлор, являющийся сильнейшим окислителем. Именно поэтому при растворении металлов в царской водке образуются не соли азотной кислоты, а соответствующие хлориды *.

Нитраты. Практически все нитраты хорошо растворимы в воде, поэтому природные месторождения нитратов редки (например, натриевая селитра NaNO_3 в Чили; отсюда еще одно название — чилийская селитра). Основные количества нитратов получают искусственно, на химических заводах, исходя из азотной кислоты и соответствующих гидроксидов.

В литературе редко обращают внимание на одно очень важное свойство нитратов, находящихся в кислых растворах: они способны растворять металлы аналогично разбавленной азотной кислоте. Например, медь растворяется в таких растворах с выделением NO :



При нагревании твердых нитратов все они разлагаются с выделением кислорода (исключением является нитрат аммония), при этом их можно разделить на четыре группы.

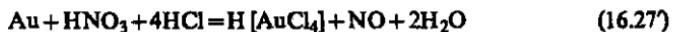
Первую группу составляют нитраты щелочных металлов**, которые при нагревании разлагаются на нитриты и кислород:



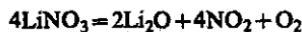
Вторую группу составляет большинство нитратов (от щелочно-земельных металлов до меди включительно), разлагающихся на оксид металла, NO_2 и кислород:



*Если царская водка содержит избыток соляной кислоты, то растворение золота происходит с образованием золотохлороводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, в которой степень окисления золота +3 (такая же, как и в хлориде золота (III)).



**Исключением является нитрат лития, который разлагается по уравнению:



Третью группу составляют нитраты наиболее тяжелых металлов (AgNO_3 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), разлагающиеся до свободного металла, NO_2 и кислорода:



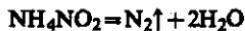
Четвертую группу составляет нитрат аммония:



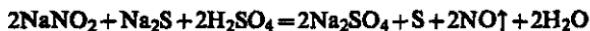
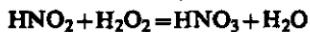
Азотистая кислота HNO_2 принадлежит к слабым кислотам ($K=6 \cdot 10^{-4}$ при 25°C), неустойчива и известна лишь в разбавленных растворах, в которых осуществляется равновесие



Нитриты в отличие от самой кислоты устойчивы даже при нагревании. Исключением является кристаллический нитрат аммония, который при нагревании разлагается на азот и воду:



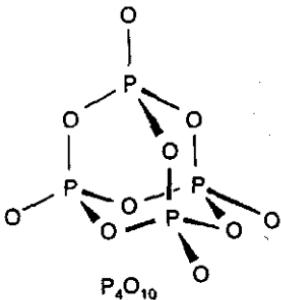
Как азотистая кислота, так и нитриты содержат азот в промежуточной степени окисления (+3) и поэтому в ОВР могут проявлять свойства как окислителей, так и восстановителей:



Нитраты — промежуточные соединения в процессе усвоения нитратного азота организмами животных и растениями. Попадая в организм человека с продуктами питания, нитраты снижают иммунную устойчивость и поэтому в заметных дозах ядовиты.

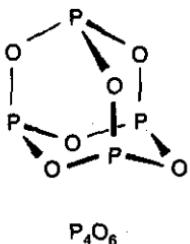
§ 16.5. Оксиды и кислоты фосфора

Оксиды фосфора. Фосфорный ангидрид P_2O_5 («простейшая» формула) является наиболее стабильным оксидом фосфора при обычных условиях. Это — белое кристаллическое (или стекловидное) очень гигроскопическое вещество состава P_4O_{10} . Каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода:



P_4O_{10} активно взаимодействует с водой, а также отнимает ее от других соединений, образуя в зависимости от условий либо метафосфорную HPO_3 , либо ортофосфорную H_3PO_4 , либо пирофосфорную $H_4P_2O_7$ кислоты [см. реакции (12.5)]. Именно поэтому P_4O_{10} широко используется как осушитель различных веществ от паров воды.

Фосфористый ангидрид описывается простейшей формулой P_2O_3 и истинной формулой P_4O_6 :

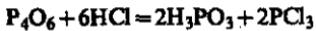


Фосфор в P_4O_6 координационно ненасыщен и поэтому является неустойчивым. Диоксид фосфора (III) — белая воскообразная масса, образуемая при окислении фосфора в условиях недостатка кислорода [см. уравнение реакции (16.4)].

Взаимодействие P_4O_6 с водой приводит к образованию *фосфористой кислоты*



Газообразный HCl разлагает P_4O_6 :



Фосфорные кислоты — под этим названием объединяют кислоты, содержащие атомы фосфора в степени окисления +5.

Из трех фосфорных кислот наибольшее практическое значение имеет *ортодифосфорная кислота* H_3PO_4 (часто ее называют просто *фосфорной*) — белое твердое вещество ($t_{\text{пл}} = 44,4^\circ\text{C}$), хорошо растворимое в воде. В водном растворе она диссоциирует ступенчато, образуя три вида анионов (*дигидрофосфаты* H_2PO_4^- , *гидрофосфаты* HPO_4^{2-} и *фосфаты* PO_4^{3-}) и находясь с ними в равновесии в соответствии с константами диссоциации: $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5,9 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 3,5 \cdot 10^{-13}$ (см. § 9.2). Очень наглядно это иллюстрирует диаграмма на рис. 16.2, показывающая долю каждой из частиц в зависимости от кислотности раствора (рН раствора). Например, доля самой кислоты $\alpha(\text{H}_3\text{PO}_4)$, определяемая формулой

$$\alpha(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]},$$

превалирует, если $\text{pH} < \text{p}K_1$ ($\lg K_1$). И наоборот, только при $\text{pH} > \text{p}K_3$ начинает превалировать доля фосфат-ионов PO_4^{3-} . Промежуточные ионы (H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}) доминируют при значениях рН, которые находятся между $\text{p}K_2$ и $\text{p}K_3$.

Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония (см. таблицу растворимости).

Соли фосфорной кислоты — ценные минеральные удобрения. Наиболее распространенные среди них — *суперфосфат, преципитат и фосфоритная мука*. *Простой суперфосфат* — смесь дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и «балласта» CaSO_4 . Его получают, обрабатывая фосфориты и апатиты серной кислотой. При обработке минеральных фосфатов фосфорной кислотой получа-

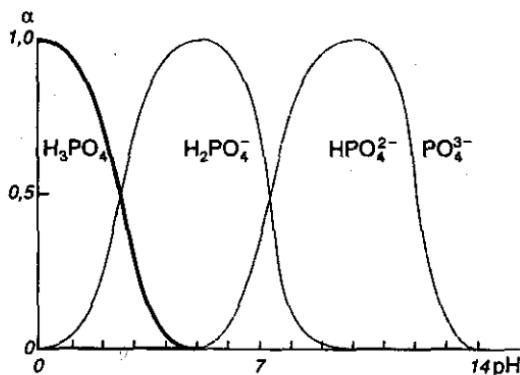


Рис. 16.2. Доля равновесных частиц в зависимости от рН раствора при многоступенчатой диссоциации H_3PO_4

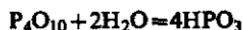
ют двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При гашении фосфорной кислоты известью получают преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Важное значение имеют сложные удобрения (т. е. содержащие одновременно азот и фосфор; или азот, фосфор и калий). Из них наиболее полезен аммофос — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

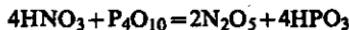
Так же как ортофосфорная кислота, пирофосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (четырехосновная) — кислота средней силы. Соли этой кислоты — пирофосфаты — в водных растворах гидролизуются и дают слабощелочную среду. Пирофосфорную кислоту получают либо нагреванием 100%-ной ортофосфорной кислоты, либо добавляя в последнюю диоксид фосфора (V):



В отличие от других фосфорных кислот метаfosфорная HPO_3 — сильная кислота и, как следствие, ее соли — метаfosфаты — не гидролизуются водой. Именно метаfosфорная кислота образуется при поглощении диоксидом фосфора (V) воды:



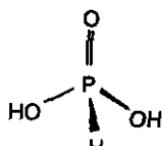
«Отнимая» воду от 100%-ной HNO_3 , диоксид фосфора (V) также образует метаfosфорную кислоту:



При кипячении раствора метаfosфорной кислоты образуется ортофосфорная:



Низшие фосфоркислородные кислоты. В выше было показано, что при взаимодействии P_4O_6 с водой образуется фосфористая кислота H_3PO_3 :



Несмотря на то, что кислота содержит три атома водорода, — она *двуосновная*, так как третий атом водорода «не кислый», т. е. не диссоциирует в водных растворах и не замещается (см. структуру). Фосфористая кислота — кислота *средней силы* ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$), образует два ряда солей — *фосфиты* или *гидрофосфиты*. Известна также *одноосновная фосфористая кислота* H_3PO_2 средней силы ($K = 9 \cdot 10^{-2}$), соли — *гипофосфиты*.

Глава 17 ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

§ 17.1. Общая характеристика

Главную подгруппу четвертой группы периодической системы элементов составляют углерод, кремний, германий, олово и свинец. Все эти элементы имеют электронную конфигурацию внешнего валентного слоя ns^2np^2 (где $n = 2, 3, 4, 5$ и 6 соответственно у C, Si, Ge, Sn и Pb). На внешнем электронном слое атомы элементов подгруппы углерода имеют 4 валентных электрона, и в соединениях они могут проявлять степени окисления от +4 до -4. Для всех элементов подгруппы известны степени окисления +4, +2, 0, -4.

Углерод и кремний — типичные неметаллы, германий, олово, свинец — металлы. При переходе от углерода к свинцу неметаллические свойства исчезают, при этом уменьшается способность присоединять электроны и увеличивается способность отдавать их. В обычных условиях углерод, кремний, германий, олово устойчивы по отношению к кислороду воздуха, свинец — окисляется.

В соединениях с кислородом атомы подгруппы углерода склонны проявлять степень окисления +4. Кислотообразующие свойства оксидов уменьшаются в ряду от C до Pb. Устойчивость соединений кислорода с элементами подгруппы со степенью окисления +2 увеличивается в ряду от C до Pb. Оксиды углерода (II) и кремния (II) являются несолеобразующими, а соответствующие оксиды германия, олова и свинца проявляют амфотерные свойства.

В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец находятся до водорода, германий — после. Поэтому свинец и олово реагируют с HCl и разбавленной H_2SO_4 с выделением водорода, а германий не реагирует.

Проявление атомами элементов подгруппы углерода в соединениях степени окисления -4 связано с присоединением четырех электронов и образованием устойчивой восьмиэлектронной конфигурации ns^2np^6 . С водородом они образуют соединения с кова-

лентной связью и общей формулой ЭН₄. Устойчивость гидридов уменьшается в ряду от метана СН₄ до плюмбана PbН₄. Эти гидриды не проявляют ни кислотных, ни основных свойств.

Углерод, как и другие элементы, обладает способностью образовывать гомоатомные одинарные и кратные связи.

Для атома углерода характерна высокая прочность связи С—С. Молекулы соединений, содержащие эту связь, бывают самых различных типов: линейные, разветвленные, циклические, спиртовые и др.

Распространенность в природе (в земной коре) у С составляет 0,3% (по массе), Si — 27,6%, Ge — $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ и Pb — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$.

Углерод в природе встречается в свободном состоянии в виде алмаза, графита и угля. В атмосфере он находится в виде оксида углерода (IV) — 0,03%. Каменный уголь содержит 90 — 96% С, бурый — 62 — 72%, нефть — 83 — 86%, торф — 53 — 62%. Углерод встречается в виде многочисленных минералов: мела, известняков, мрамора CaCO₃, магнезита MgCO₃, доломита MgCO₃ · CaCO₃, малахита CuCO₃ · Cu(OH)₂ и др.

Значительные количества углерода представлены природными газами и нефтью.

Углерод является важнейшей составной частью тканей растений и животных. В животных организмах его содержание колеблется от 1 до 26% от живой массы и до 45% от сухой массы растений.

Кремний — наиболее распространенный после кислорода элемент земной коры. В свободном виде в природе не встречается. Кремний входит в состав множества минералов, которые преимущественно являются кислородными соединениями (оксиды и соли кремниевых кислот — силикаты). Наиболее известными из них являются кварц, слюда, глины, асбест, тальк, горный хрусталь, яшма, агат, опал, халцедон.

Германий в свободном виде в природе не встречается. Известно несколько минералов, содержащих германий: аргидорит, германит и др. Как примесь германий встречается во многих цинковых рудах, в золе каменных и бурых углей.

Олово в свободном виде встречается крайне редко. Наиболее распространенным оловосодержащим минералом является кассерит.

Свинец встречается в природе только в виде соединений. Наиболее распространенными минералами являются галенит, англезит и церуссит.

§ 17.2. Углерод

Углерод известен человечеству с древнейших времен. Его элементарная природа была установлена А. Лавуазье во второй половине XVIII в.

Порядковый номер углерода 6, атомная масса 12,011. Атом имеет ядро с зарядом +6, электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$. Углерод имеет два устойчивых изотопа: ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Очень важен радиоактивный изотоп ^{14}C (период полураспада 5570 лет), испускающий β -лучи. С помощью радиоуглеродного анализа путем определения концентрации изотопа ^{14}C ученые довольно точно определяют возраст углеродсодержащих пород, археологических находок, геологических событий.

Углерод в свободном состоянии в природе встречается в виде двух аллотропных модификаций: алмаза и графита. Искусственно получены карбин, аморфный углерод (древесный уголь, активированный уголь) и фуллерен.

В алмазе атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, все связи эквивалентны и очень прочны. Атомы образуют непрерывный трехмерный каркас (рис. 17.1). Алмаз является самым твердым веществом в природе, кристаллы алмаза бесцветные, прозрачные, сильно преломляющие свет; плотность алмаза $3,5 \text{ г}/\text{см}^3$. Алмаз при $2073 - 2123 \text{ К}$ без доступа воздуха превращается в графит.

В графите атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и расположены в параллельных слоях, образуя гексагональную сетку (см. § 4.5 и рис. 4.11). Внутри слоя атомы связаны гораздо сильнее, чем между слоями, объединенными вандерваальсовыми силами. Поэтому кристаллы графита имеют пластинчатую структуру: этим объясняются «пишущие» свойства графита. Поэтому же графит обладает анизотропными свойствами (величина ряда физических свойств зависит от направления). Так, в отличие от алмаза, графит хорошо проводит электрический ток, но только в определенных направлениях (проявление анизотропии).

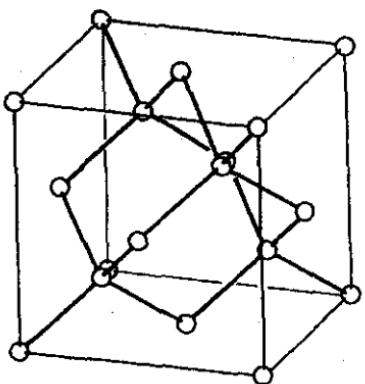


Рис. 17.1. Кубическая структура алмаза

Графит представляет собой серую, с металлическим блеском, непрозрачную, жирную на ощупь массу с плотностью $2,3 \text{ г}/\text{см}^3$. При нагревании до 2773 К и при давлении $6 \cdot 10^6 - 10 \cdot 10^6 \text{ кПа}$ наблюдается частичное превращение графита в алмаз [см. § 7.4 и уравнение (7.12)].

Карбин вначале был получен синтетически, а затем найден в природе в минерале чаоит и представляет собой линейный полимер, имеющий строение



В карбинах атомы углерода находятся в состоянии *sp₂*-гибридизации. Карбин представляет собой белые кристаллы (включения в чаюте) или мелкокристаллический черный порошок с плотностью 3,23 — 3,30 г/см³. При нагревании до 1073 К карбин превращается в графит.

Аморфный уголь получают различными способами из дерева, каменного и бурого угля, нефти, природных газов и других продуктов. Многие исследователи считают, что так называемые аморфные угли фактически являются микрокристаллическими формами графита.

Последняя аллотропная модификация — фуллерены — объединяет несколько строго определенных молекулярных форм углерода; состав отдельных молекул отвечает формулам C_{60} , C_{70} , C_{76} и др. Фуллерены можно приготовить различными способами. Впервые в 1985 г. была получена молекулярная форма состава C_{60} . Аллотроп образовался в струе чистого гелия, со сверхзвуковой скоростью обдувающего графитовый электрод, поверхность которого, в свою очередь, облучали мощным лазером. Молекулы фуллеренов представляют собой «как бы замкнутые клетки», образованные соединенными по ребрам правильными пятиугольниками или шестиугольниками. Так, фуллерен C_{60} (его индивидуальное название *бакминстерфуллерен*) образован 20 шестиугольниками и 12 пятиугольниками (рис. 17.2) и похож на футбольный мяч. Радиус такой молекулы составляет — 3,35 Å. Если же говорить на строгом физическом языке, то молекула C_{60} представляет собой сфероид с икосаэдрической симметрией, в каждой вершине которого находится атом углерода, связанный с тремя другими атомами с помощью σ -связей. При этом 60 π -электронов (по одному от каждого атома) образуют единую сопряженную систему. Молекула C_{60} является родоначальником целого класса аллотропов, подобно тому, как, например, бензол — родоначальник ароматических углеводородов. Свое название фуллерены получили в честь американского архитектора Р. Б. Фуллера, который предложил строить ангары и другие подобные сооружения в форме сфер, поверхности которых образованы пяти- и шестиугольниками (см. рис. 17.2). Столь подробный рассказ о фуллеренах оправдан, на наш взгляд, по нескольким причинам. Во-первых, имеется совсем немного книг (для школьников) на русском языке, в которых не то что рассказывается,

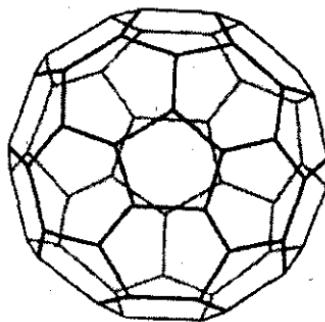
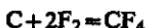


Рис. 17.2. Структура бакминстерфуллерена C_{60}

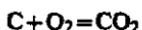
но хотя бы упоминается о фуллеренах. Во-вторых,— и это главное — свойства фуллеренов оказались настолько интересными и необычными, что интерес к ним не ослабевает с момента их открытия, и ученые, открывшие их, в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии. Фуллерены обладают многими необычными свойствами. В отличие от других аллотропов они растворимы в неполярных растворителях, например, в бензоле или четыреххлористом углероде; при этом растворы фуллерена C_{60} обладают красно-фиолетовой окраской, фуллерена C_{70} — оранжево-желтой. Фуллерены взаимодействуют с галогенами, образуя продукты присоединения.

Особенно интересным оказалось то, что фуллерены C_{60} , выступая в качестве лиганда, могут взаимодействовать со щелочными и некоторыми другими металлами. При этом образуются комплексные соединения состава $M_{x}C_{60}$, обладающие свойствами высокотемпературных сверхпроводников (рис. 17.3). Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет для K_3C_{60} — 18К, для $PbCs_2C_{60}$ — 33К, для $RbTl_2C_{60}$ — 43К.

В обычных условиях углерод химически инертен, из галогенов только фтор непосредственно взаимодействует с образованием тетрафторида углерода:



При нагревании с избытком воздуха углерод образует диоксид:



при недостатке кислорода получается монооксид

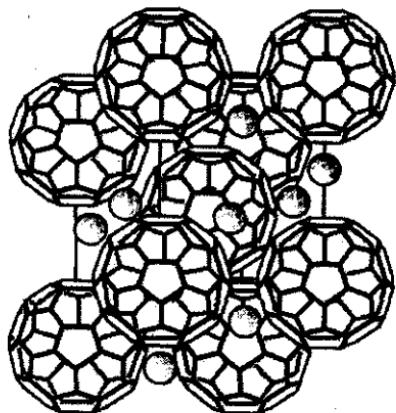
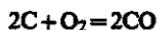
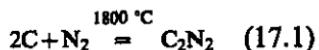
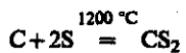


Рис. 17.3. Фрагмент структуры сверхпроводимого состава K_3C_{60}

При высоких температурах углерод вступает в химические реакции со многими неметаллами:



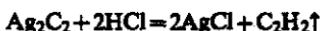
и металлами



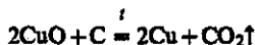
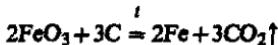
Соединения углерода с металлами получили название

карбидов. Карбиды представляют собой твердые, тугоплавкие, часто химически стойкие вещества. Например, карбид титана не вступает в реакции с H_2O и HCl даже при 600°C .

Большинство карбидов взаимодействуют с H_2O и HCl :



Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:



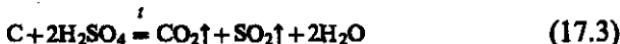
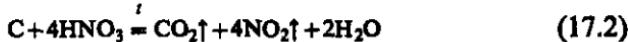
При высокой температуре углерод, взаимодействуя с оксида-ми щелочно-земельных металлов, алюминия, кремния и других, образует карбиды:



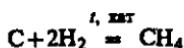
Раскаленный углерод восстанавливает воду (водяные пары):



Концентрированные азотная и серная кислоты окисляют углерод до диоксида:



В присутствии катализатора и при нагревании углерод взаимодействует с водородом:



§ 17.3. Оксиды углерода

Оксид углерода (II) (угарный газ) — бесцветный газ, без запаха и вкуса, плохо растворим в воде. Температура плавления — 205°C , температура кипения — 191°C , относительная молекулярная масса CO равна 28, поэтому он мало отличается по

плотности от воздуха. Угарный газ — ядовитое вещество. Отравление в легкой форме сопровождается головокружением, головной болью и рвотой. Сильное отравление приводит к смерти. Отравляющее действие CO объясняется тем, что он образует более прочное, чем кислород, соединение с гемоглобином. В связи с этим нарушается перенос кислорода от легких к тканям.

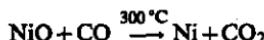
Формальная степень окисления углерода +2 не отражает строение молекулы CO. В молекуле CO, помимо двойной связи, образованной обобществлением электронов углерода и кислорода, имеется дополнительная, третья связь (изображена стрелкой), образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода:



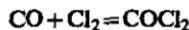
В связи с этим молекула CO прочна. Оксид углерода (II) является несолеобразующим и не взаимодействует в обычных условиях с водой, кислотами и щелочами. При повышенных температурах он склонен к реакциям присоединения и окисления — восстановления. На воздухе CO горит синим пламенем:



Он восстанавливает металлы из их оксидов и солей:



Под действием облучения (на прямом солнечном свету) или в присутствии катализаторов CO соединяется с Cl₂, образуя фосген — крайне ядовитый газ:

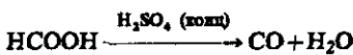


Со многими металлами CO под давлением образует летучие карбонилы:



Ковалентная связь Me—C в молекуле карбонила образуется по донорно-акцепторному механизму (подробнее см. § 20.4). При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов особой чистоты.

В природе оксид углерода (II) практически не встречается. Он может образовываться при обезвоживании муравьиной кислоты (лабораторный способ получения):



Исходя из последнего превращения, чисто формально можно считать CO ангидридом муравьиной кислоты. Это подтверждается следующей реакцией, которая происходит при пропускании CO в расплав щелочи при высоком давлении:



Оксид углерода (IV) (диоксид углерода, углекислый газ) — газ без цвета и запаха, на вкус слегка кисловатый, не поддерживающий дыхания и горения. Он хорошо растворим в воде (88 объемов CO₂ в 100 объемах H₂O при 293 К). При обычной температуре под давлением 60 атм диоксид углерода переходит в жидкость. При охлаждении до -76 °C оксид углерода (IV) превращается в твердую белую массу, называемую *сухим льдом*. Твердая двуокись углерода переходит в газообразное состояние (*сублимирует*), минуя жидкое.

Относительная молекулярная масса диоксида углерода равна 44, поэтому он в 1,52 раза тяжелее воздуха.

При большой концентрации оксида углерода (IV) в воздухе люди и животные задыхаются. При содержании в воздухе 3% у человека наблюдается учащенное дыхание, 10% — потеря сознания и смерть, при 20% — мгновенный паралич.

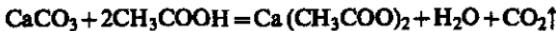
Оксид углерода (IV) как кислотный оксид взаимодействует с основными оксидами и щелочами:



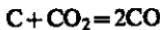
При растворении в воде диоксид углерода взаимодействует с ней (менее 1% от растворенного количества) с образованием крайне слабой и непрочной угольной кислоты:



О ее слабости говорит и тот факт, что из соединений она вытесняется даже уксусной кислотой:



Углекислый газ способен выступать окислителем; при нагревании с углеродом образуется угарный газ:



Зажженная на воздухе лента металлического магния продолжает гореть в атмосфере CO₂:



Оксид углерода (IV), нагретый до 350 — 400 °С, над никелем восстанавливается водородом до метана:

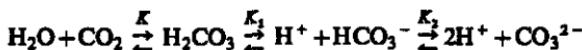


Оксид углерода (IV) получают термическим разложением солей угольной кислоты или действием на них растворов более сильных кислот:



§ 17.4. Угольная кислота и ее соли

Как сказано выше, при растворении CO₂ в воде частично ($K=3,7 \cdot 10^{-3}$) образуется угольная кислота. При этом в растворе устанавливается равновесие

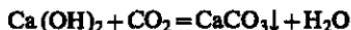


Существование равновесия объясняется тем, что угольная кислота является очень слабой кислотой ($K_1=4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2=4,7 \cdot 10^{-11}$ при 25 °C). В свободном виде угольная кислота неизвестна, так как она неустойчива и легко разлагается.

Угольная кислота как двухосновная образует средние соли — карбонаты и кислые соли — гидрокарбонаты. Качественной реакцией на эти соли является действие на них сильных кислот. При этом угольная кислота вытесняется из своих солей и разлагается с выделением углекислого газа:



При пропускании CO₂ в известковую воду выпадает белый нерастворимый в воде осадок:



Из всех карбонатов в воде растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде. В водных растворах карбонаты и гидрокарбонаты гидролизуются, давая при этом щелочную реакцию.

Под действием избытка оксида углерода (IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



Гидрокарбонаты при нагревании распадаются на карбонаты, углекислый газ и воду:



Все карбонаты, кроме карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода:

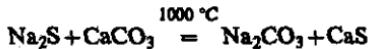
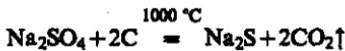


Карбонаты натрия и калия плавятся без разложения ($t_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 853^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 894^\circ\text{C}$).

Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеет *soda* Na_2CO_3 . Эта соль образует несколько кристаллогидратов, из которых самым устойчивым является $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*кристаллическая soda*). При прокаливании кристаллической соды получают безводную или *кальцинированную soda* Na_2CO_3 . Широко используется также *питьевая soda* NaHCO_3 . Из солей других металлов важное значение имеют *поташ* K_2CO_3 , и CaCO_3 , распространенный в природе в виде известняка, мела и *мрамора*.

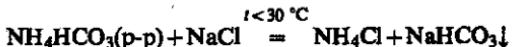
Суду, лишь в небольших количествах встречающуюся в природе (вода соляных озер, природные залежи), получают двумя способами: сульфатным и аммиачным.

В основе сульфатного способа (*способ Н. Леблана*) лежат следующие реакции:



Полученный в последней реакции сплав обрабатывается водой, раствор после отстаивания сливают и выпаривают и получают «сырую» (с примесями) суду, которую затем перекристаллизовывают из воды.

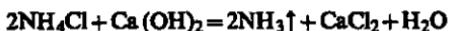
Аммиачный способ (*способ Э. Сольве*) основан на следующих реакциях:



При температуре ниже 30 °С растворимость гидрокарбоната натрия значительно хуже, чем у NH_4HCO_3 , NaCl и NH_4Cl . Образовавшийся осадок питьевой соды отфильтровывают, промывают холодной водой и прокаливают:



Выделившийся при этом оксид углерода (IV) вновь используют в производстве. Нагревая раствор, содержащий хлорид аммония с известностью, получают вновь аммиак:



§ 17.5. Кремний

Кремний в свободном виде в природе не встречается, хотя его соединения использовались с незапамятных времен. В элементарном виде кремний был получен в 1824 г. шведским химиком Й. Я. Берцелиусом и назван силицием. Русским названием «кремний» элемент обязан Г. И. Гессу (1834).

Порядковый номер кремния 14, относительная масса 28,086. Атом имеет ядро с зарядом +14, электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Известны три стабильных изотопа: ^{28}Si (92,23%), ^{29}Si (4,68%), ^{30}Si (3,09%).

Кремний существует в виде двух аллотропных модификаций: аморфной и кристаллической. Аморфный кремний — бурый порошок с плотностью 2,35 г/см³, кристаллический — серые, твердые, но хрупкие кристаллы с плотностью 2,5 г/см³, температура плавления 1415 °С, температура кипения 3249 °С. Кристаллический кремний получают восстановлением кремнезема углеродом в электрической печи:

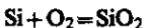


Аморфный кремний получают восстановлением его оксида SiO_2 избытком магния при нагревании:



Из двух аллотропных модификаций кремния химически более активным является аморфный кремний.

При нагревании до 400 — 500 °С он реагирует с кислородом:



а также со всеми галогенами, образуя тетрагалогениды SiHal_4 ; с фтором же кремний взаимодействует и при комнатной температуре, образуя газообразный тетрафторид кремния:



При сильном нагревании (1200°C) кремний реагирует с серой и азотом:



При высокой температуре кремний соединяется с углеродом, образуя карборунд — вещество, по твердости близкое к алмазу:



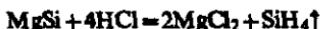
При нагревании с оксидами активных металлов кремний диспропорционирует, образуя силициды:



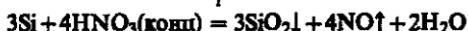
В реакциях с активными металлами, протекающих с образованием силицидов, кремний выступает в роли окислителя:



При действии на силициды соляной кислотой получают простейшее водородное соединение кремния сиан SiH_4 :



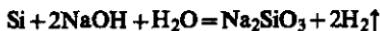
В учебниках редко обсуждается такой любопытный факт: в отличие от углерода кремний не удается растворить даже при сильном нагревании в концентрированных растворах серной или азотной кислоты. Казалось бы, будучи более сильным восстановителем, чем углерод, кремний должен легко реагировать с кислотами-окислителями; он и реагирует, например:



но в результате начавшейся реакции поверхностный слой кремния мгновенно покрывается не растворяющимся далее оксидом кремния (IV) (кислотный оксид). Поэтому в случае необходимости кремний растворяют либо в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот:



либо в водных растворах щелочей, например:

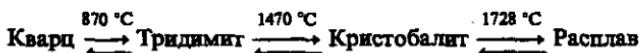


Ранее (см. § 14.3) уже отмечалось, что плавиковая кислота растворяет SiO_2 [см. также ниже реакцию (17.6)] — это и объясня-

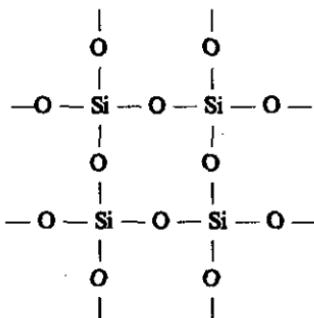
ет, почему кремний растворяется по реакции (17.5) в смеси кислот, но не растворяется по отдельности в каждой из них.

§ 17.6. Соединения кремния со степенью окисления +4

Оксид кремния (IV) (двуокись кремния, диоксид кремния, кремнезем) — прозрачные или белые кристаллы или белый порошок. Существует при нормальных давлениях в виде четырех полиморфных модификаций — аморфной и трех кристаллических: кварца, тридимита и кристобалита. При обычных температурах устойчивой модификацией являются кварц, с ростом температуры происходят полиморфные превращения

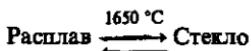


Двуокись кремния во всех модификациях полимерна: $(\text{SiO}_2)_n$. Макромолекулярная кристаллическая решетка построена из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, в которой каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния:



Взаимное расположение $[\text{SiO}_4]$ в трехмерной решетке определяет ту или иную модификацию кремнезема. Различные модификации оксида кремния (IV) отличаются друг от друга прочностью связей, величиной углов связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и расстоянием $\text{Si}-\text{O}$. Тридимит и кристобалит обладают более «крыхкой» структурой, чем кварц. Об этом свидетельствует различие в плотностях. Так, плотность кристобалита, тридимита и кварца соответственно равны 2,32, 2,26, 2,65 г/см³.

Расплав кремнезема при медленном охлаждении легко образует аморфное кварцевое стекло:

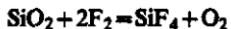


Кремнезем в виде стекла встречается и в природе. Плотность аморфного стекла ниже, чем у всех кристаллических модификаций.

ций, и равна 2,2 г/см³. Кварцевое стекло имеет незначительный температурный коэффициент расширения, поэтому из него готовят лабораторную посуду, устойчивую к резким изменениям температуры.

Все модификации оксида кремния (IV) в воде практически нерастворимы и проявляют малую химическую активность. Реакционная способность модификаций диоксида кремния возрастает от кварца к кристобалиту и аморфному кремнезему.

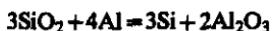
Диоксид кремния взаимодействует с газообразным фтором:



Из кислот на оксид кремния (IV) действует только плавиковая кислота



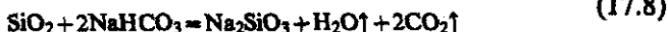
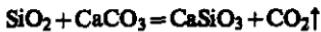
Диоксид кремния при нагревании энергично взаимодействует с такими восстановителями, как C, Mg, Al и др.:



Оксиды щелочных металлов и щелочи при сплавлении с диоксидом кремния образуют растворимые в воде силикаты:



Оксид кремния (IV) при сплавлении взаимодействует с карбонатами и гидрокарбонатами:



Кремниевые кислоты и их соли. Состав кремниевых кислот можно выразить общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где x и y — целые числа:

1) $x=1$, $y=1$: $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. е. H_2SiO_3 — метакремниевая кислота;

2) $x=1$, $y=2$: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота;

3) $x=2$, $y=1$: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. е. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — двуметакремниевая кислота.

Кремниевые кислоты, в молекулах которых содержится больше одной молекулы SiO_2 , относятся к поликремниевым. Самой простой кремниевой кислотой является H_2SiO_3 , которую часто называют просто кремниевая кислота.

Все кремниевые кислоты очень слабые (слабее угольной). Соли всех кремниевых кислот называют силикатами, хотя, как правило, в учебной литературе под силикатами подразумевают соли метакремниевой кислоты. При стоянии на воздухе растворы силикатов мутнеют, так как находящийся в воздухе оксид углерода (IV) вытесняет кремниевую кислоту из ее солей:

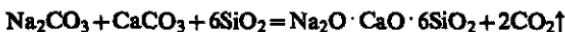


Кремниевая кислота практически нерастворима в воде — это свойство используют как качественную реакцию на ион SiO_3^{2-} .

Силикаты получают сплавлением оксида кремния со щелочами или карбонатами [см. реакции (17.7) — (17.8)].

Наиболее широко используются силикаты натрия и калия. Концентрированные растворы этих солей называют *жидким стеклом*; они имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза. Жидкое стекло используют при изготовлении клея и водонепроницаемых тканей.

Твердое стекло получают сплавлением при высоких температурах ($\approx 1500^\circ\text{C}$) смеси соды, песка и известняка до полного удаления газов:



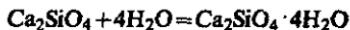
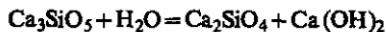
В стекла особого назначения — сигнальные, декоративные, ювелирные и другие — добавляют оксиды бария, свинца, бора и др. Для получения цветных стекол добавляют: оксид кобальта (III) — синее стекло, оксид хрома (III) — зеленое стекло, оксид марганца (IV) — «черное» стекло и т. д.

Частично закристаллизованные стекла — ситаллы — находят широкое применение благодаря высокой механической прочности и химической стойкости.

Не менее важно использование оксида кремния (IV) при получении цемента. Цемент находит широкое применение в строительстве как вяжущий материал, затвердевающий при смешивании с водой. Обычно цемент получают в результате обжига ($\approx 1500^\circ\text{C}$) и размола в больших вращающихся печах из известняков и глины.

Наиболее распространенный портландцемент имеет следующий состав: $\text{CaO} — 62 — 65\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 — 6 — 8\%$, $\text{SiO}_2 — 21 — 23\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 — 2 — 3\%$ и другие оксиды.

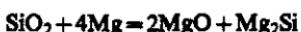
В основе схватывания портландцемента лежат следующие химические реакции:



§ 17.7. Соединения кремния со степенью окисления -4

Степень окисления -4 кремний проявляет в соединениях с металлами и водородом.

Соединения кремния с металлами получили название **силицидов**. Силициды получают при непосредственном взаимодействии с металлами при температурах 500 — 1000 °C с кремнием или оксидом кремния (IV):

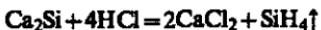


Они также могут быть получены взаимодействием кремния с гидридами металлов, например:



Силициды многих *d*-металлов обладают высокой термостойкостью, влагостойкостью и химической инертностью. Например, силицид молибдена не взаимодействует со всеми известными кислотами и их смесями.

Силициды щелочных и щелочно-земельных металлов легко окисляются, гидролизуются, реагируют с растворами кислот и щелочей, выделяя простейшее водородное соединение кремния — силан SiH_4 :



Силан — бесцветный газ, имеющий запах плесени, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе, сгорая до SiO_2 и воды:



Щелочи очень легко разлагают силан по уравнению



вода также гидролизует силан, но значительно медленнее:



При нагревании выше 400 °C без доступа воздуха силан распадается на кремний и водород (один из способов получения кремния):



Кроме моносилана, известны также дисилан Si_2H_6 , трисилан Si_3H_8 , тетрасилан Si_4H_{10} и т. д. В индивидуальном состоянии выделены соединения лишь до Si_6H_{14} включительно. Все эти

соединения относятся к гомологическому ряду силанов, которым отвечает общая формула $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Подобно алканам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газообразны, следующие — жидкости. Химическая активность силанов и углеводородов различна: в противоположность достаточно инертным алканам, силаны весьма реакционноспособны. Это объясняется меньшим по сравнению с углеродом сродством кремния к водороду и очень большим сродством кремния к кислороду. К тому же связи Si—Si менее прочны, чем связи C—C. В отличие от связи C—H связь Si—H имеет более ионный характер. В табл. 17.1 приведены соответствующие энергии связей.

Таблица 17.1. Энергии связей Si—Э и C—Э

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
Si—H	334	C—H	410
Si—Si	213	C—C	347
Si—O	443	C—O	357
Si—C	313	C—Si	313

Малой прочностью связи Si—Si обусловлена ограниченность гомологического ряда силанов.

Глава 18

СВОЙСТВА s-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 18.1. Общая характеристика

Все элементы главных подгрупп I и II группы периодической системы, а также водород и гелий относят к s-элементам. Все они, кроме водорода и гелия, — *металлы*. Металлы I группы называют *щелочными*, так как они образуют щелочи. Металлы II группы, за исключением бериллия и магния, относят к *щелочно-земельным*. Франций, завершающий I группу, и радий, завершающий II группу, — *радиоактивные*.

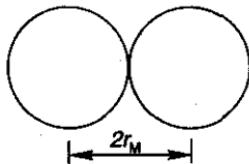
Все s-металлы имеют по одному или два валентных электрона и могут легко их отдавать, образуя ионы с устойчивыми конфигурациями благородных газов. Это объясняется очень низкими значениями их потенциалов (энергий) ионизации (ПИ) и электроотрицательностей (ЭО) (табл. 18.1).

Таблица 18.1. Некоторые свойства *s*-металлов

Элемент	Металлический радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кпп}}, ^\circ\text{C}$
<i>Группа I</i>						
Li	0,152	5,32	1,0	0,53	181	1347
Na	0,190	5,14	0,9	0,97	98	883
K	0,227	4,34	0,8	0,86	64	774
Rb	0,248	4,18	0,8	1,53	39	688
Cs	0,265	3,89	0,8	1,87	28	678
<i>Группа II</i>						
Be	0,113	9,32	1,6	1,85	1278	2970
Mg	0,160	7,65	1,3	1,74	649	1090
Ca	0,197	6,11	1,0	1,55	839	1484
Sr	0,215	5,70	1,0	2,54	769	1384
Ba	0,217	5,21	0,9	3,59	729	1637

Сравните значения потенциалов ионизации щелочных металлов (самые низкие значения из всех элементов) с аналогичными значениями благородных газов (самые высокие значения из всех элементов — см. табл. 21.1).

Физические свойства. При обычных условиях *s*-металлы находятся в кристаллическом состоянии, образуя *металлические кристаллические решетки*. Атомы, образующие структуры, упрощенно рассматривают в виде шаров:



Упаковать («уложить») шары так, чтобы они заполнили все пространство (чтобы промежутков не было совсем), невозможно. Если же эти промежутки сведены к минимуму, говорят о *плотно упакованных структурах*. Половину экспериментально определяемого расстояния между ядрами ближайших атомов (r_m) называют *металлическим радиусом* (см. табл. 18.1).

Известны три типа кристаллических структур металлов (см. § 4.5), называемых *гексагональной плотной упаковкой* (ГПУ), *гранецентрированной кубической упаковкой* (ГКУ) и *объемно центрированной кубической упаковкой* (ОЦКУ).

Все металлы I группы имеют структуру ОЦКУ. Бериллий и магний имеют структуру ГПУ, кальций и стронций — ГКУ, барий — ОЦКУ.

Металлы I группы — мягкие и имеют небольшую плотность. Литий, натрий и калий легче воды и «плавают», реагируя с ней. Металлы II группы тверже и плотнее щелочных. Низкие значения температур плавления и кипения *s*-металлов (см. табл. 18.1) объясняются слабыми химическими связями в кристаллических решетках этих металлов. Так, энергия связи (эВ) лития составляет 1,65; натрия — 1,11; калия — 0,92; рубидия — 0,84; цезия — 0,79; соответствующие значения у бериллия — 3,36; магния — 1,53; кальция — 1,85; стронция — 1,70; бария — 1,87.

Для сравнения приведем значения энергий связи (эВ) для алюминия (3,38), цинка (1,35), железа (4,31), меди (3,51), серебра (2,94), титана (4,87), молибдена (6,82), вольфрама (8,80).

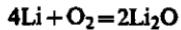
Распространенность в природе. Естественно, все *s*-металлы встречаются в природе только в виде соединений — либо в составе минералов (KCl , $NaCl$, $CaCO_3$, и т. п.), либо в виде ионов в морской воде. Кальций, натрий, калий и магний по распространенности на Земле занимают соответственно пятое, шестое, седьмое и восьмое места. Стронций распространен в умеренных количествах. Остальные *s*-металлы составляют незначительную часть земной коры и океанических вод.

§ 18.2. Химические свойства металлов

На свежем разрезе *s*-металлы имеют блестящую поверхность, однако вступая в контакт с кислородом воздуха, они окисляются и быстро тускнеют, поэтому в случае необходимости их хранят под слоем керосина (за исключением бериллия и магния, которые образуют на поверхности защитный слой оксида).

Все *s*-металлы горят в атмосфере воздуха, образуя оксиды одного или нескольких типов — нормальные оксиды состава Me_2O (I группа) и MeO (II группа), пероксиды состава Me_2O_2 (I группа) и MeO_2 (II группа), супероксиды состава MeO_2 (I группа) и MeO_4 (II группа).

При этом только литий сгорает на воздухе с образованием оксида



а другие щелочные металлы образуют пероксиды и супероксиды (или их смесь):



Оксиды натрия и калия могут быть получены только при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



Все з-металлы соединяются с водородом при нагревании, образуя гидриды (см. гл. 13), при взаимодействии с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием образуются соответственно галогениды (см. гл. 14), сульфиды (см. гл. 15), нитриды и фосфиды (см. гл. 16), карбиды и силициды (см. гл. 17).

При взаимодействии щелочных металлов с водой образуются щелочи и водород. Активность металлов возрастает сверху вниз по группе. Так, литий реагирует с водой относительно медленно, тогда как калий реагирует со взрывом и горит фиолетовым пламенем на поверхности воды:



Реакционная способность щелочно-земельных металлов также уменьшается при перемещении снизу вверх II группы. Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой:



Магний очень медленно реагирует с холодной водой, но бурно с водяным паром. Бериллий не реагирует с холодной водой и медленно реагирует не только с горячей водой, но даже с паром.

С кислотами все щелочные металлы реагируют со взрывом, поэтому такие реакции специально не проводят. Щелочно-земельные металлы также бурно реагируют с кислотами.

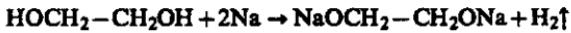
Металлы I группы, а также кальций, стронций и барий при взаимодействии с жидким аммиаком или при нагревании в парах аммиака образуют амиды и водород:



Образующиеся амиды — кристаллы, легко гидролизующиеся с образованием щелочи и аммиака:

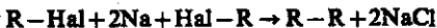


Металлы I и II групп (за исключением бериллия) могут взаимодействовать со спиртами, образуя алкоголяты:



а также с органическими кислотами, образуя соли, подобные ацетату натрия CH_3COONa . Натриевые соли высших жирных кислот (например, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$) широко используются для получения мыла.

Отметим также известную реакцию Вюрца — взаимодействие при нагревании моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием (см. гл. 23):



При взаимодействии же **магния** с галогеналканами образуется знаменитое **магнийорганическое соединение** состава $R-\text{Mg}-\text{Hal}$, получившее название **реактива Гриньяра**:



Реакция (18.1) протекает с хорошим выходом при добавлении раствора соответствующего галогеналканда в дизтиловом эфире к тонкоизмельченной магниевой стружке. Реактивы Гриньяра широко используются в органическом синтезе различных спиртов (см. гл. 27, 28).

Получение. Большинство β -металлов имеют высокие электродные потенциалы и являются сильнейшими среди известных восстановителей. Поэтому **электролиз водных растворов солей** этих металлов **не приводит** к получению самих металлов, а лишь к **образованию щелочей** (см. § 14.2). Свободные **металлы получаются** **электролизом расплавов их галогенидов**.

Так, при электролизе **расплава хлорида натрия** ($t_m = 801^\circ\text{C}$) на **катоде** выделяется **металлический натрий**, а на **аноде** — **газообразный хлор**. Схема электролитического процесса представлена на рис. 18.1.

Электролитическая ванна (электролизер) представляет собой футерованный огнеупорным кирпичом стальной сосуд. В качест-

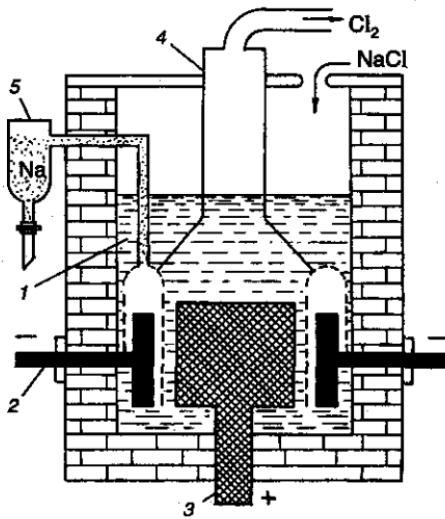


Рис. 18.1. Схема электролиза расплава хлорида натрия:

1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — коллектор для натрия; 5 — колокол

ве анода используют графитовые стержни, в качестве катода — стальной цилиндр. В верхней части ванны имеется устройство для сбора хлора (колокол). Выделяющийся в катодном пространстве металлический натрий собирают в коллектор (устройство для сбора натрия без доступа воздуха). Таким образом, электролиз расплава NaCl — способ одновременного получения хлора и металлического натрия.

§ 18.3. Соединения s -металлов

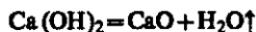
Выше отмечалось, что s -металлы образуют оксиды трех типов, которые обладают типичными основными свойствами. Оксиды, пероксиды и супероксиды s -элементов реагируют с водой, образуя щелочь, например:



Ранее (см. § 15.2) отмечалась исключительная роль пероксидов и супероксидов щелочных металлов для *регенерации кислорода* из углекислого газа, выделяемого человеком в замкнутых средах:



Гидроксиды щелочных металлов устойчивы к нагреванию, за исключением гидроксида лития, который так же, как гидроксиды II группы, при прокаливании разлагается на оксид и воду:

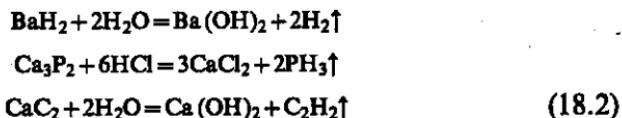


Напомним, что оксид кальция CaO часто называют *негашеной известью*, а гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — *гашеной известью*.

Щелочи KOH и NaOH — важнейшие соединения; в промышленности их получают *электролизом растворов хлоридов*.

При реакции щелочей с кислотами (реакции *нейтрализации*) образуются соли — подробно см. гл. 12; там же см. о взаимодействии щелочей с галогенами, серой, фосфором и кремнием [реакции (12.13) — (12.19)], а также с амфотерными оксидами и гидроксидами.

Гидриды, сульфиды, нитриды, фосфиды и карбиды s -металлов реагируют с водой и кислотами. Например:



Обнаружение некоторых з-металлов по окрашиванию пламени. Потенциалы (энергии) ионизации щелочных и щелочно-земельных металлов невелики, поэтому при внесении металла или его соединения в пламя элемент ионизуется, окрашивая пламя в цвет, соответствующий его спектральной линии возбуждения. Желтый цвет характерен для соединений натрия, фиолетовый — калия, кирпично-красный — для соединений кальция.

Применение з-металлов и их соединений. Мировое производство NaOH превышает 30 млн. т в год, он используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, получения многих органических соединений, например фенола. Объем производства соды также достигает десятков млн. т в год. Только стекольная промышленность потребляет ежегодно около 10 млн. т соды.

Калий является одним из незаменимых питательных веществ для растений, поэтому его широко используют в качестве удобрения в форме нитрата. Поташ K_2CO_3 используется в производстве стекла и жидкого мыла.

Самым важным соединением кальция является его карбонат. Он представляет собой главную составную часть известняка, мрамора, мела. Карбонат кальция используют в производстве цемента, стали, стекла.

Наконец, отметим, что многие соединения з-металлов (а часто и сами металлы — см. реакцию Вюрца) применяют в органической химии; например, карбид кальция в больших количествах используется в производстве ацетилена [реакция (18.2)], реактивы Гриньара — в производстве спиртов и т. д.

Глава 19

АЛЮМИНИЙ И БОР

§ 19.1. Общая характеристика

Алюминий — основной представитель металлов главной подгруппы III группы периодической системы. Свойства его аналогов — галлия, индия и таллия — напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^1 и могут проявлять степень окисления +1 или +3 (табл. 19.1).

Таблица 19.1. Электронное строение элементов главной подгруппы III группы

Атомный номер	Название и символ	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Степени окисления
5	Бор B	[He]2s ² 2p ¹	0,083	8,3	2,0	+3
13	Алюминий Al	[He]3s ² 3p ¹	0,143	6,0	1,5	+1, +3
31	Галлий Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	0,122	6,0	1,6	+1, +3
49	Индий In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	0,163	5,8	1,7	+1, +3
81	Таллий Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	0,170	6,1	1,8	+1, +3

С увеличением порядкового номера металлический характер элементов усиливается.

Бор — *неметалл*, значительно отличающийся по свойствам от остальных элементов (высокие значения потенциала ионизации (ПИ), энергии связи, $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кин}}$ — см. табл. 19.1 и 19.2) и больше похожий на кремний (см. ниже замечание о *диагональных соотношениях* между элементами). Остальные элементы — легкоплавкие металлы, In и Tl — чрезвычайно мягкие.

Таблица 19.2. Физические свойства элементов главной подгруппы III группы

Элемент	Энергия связи, эВ	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кин}}$, °C
B	5,83	2,34	2300	3658
Al	3,38	2,70	660	2467
Ga	2,87	5,91	29,8	2227
In	2,52	7,30	156	2080
Tl	1,89	11,85	304	1457

Все элементы группы трехвалентны, но с увеличением порядкового номера более характерной становится валентность I.

Ранее уже отмечалось (см. гл. 3), что электроотрицательность элементов обычно увеличивается при перемещении вправо вдоль периода, но уменьшается при перемещении вниз по группе. В результате этого наиболее реакционноспособные *металлы сосредоточены в нижнем левом углу периодической таблицы*, а наиболее реакционноспособные *неметаллы — в верхнем правом углу*. Эта закономерность достаточно подробно обсуждается в школьной учебной литературе и поэтому хорошо известна заинтересован-

ному читателю. К сожалению, очень редко обращается внимание на другую, казалось бы частную, но также очень важную закономерность — существование так называемых *диагональных соотношений* в периодической таблице. Каждое *диагональное соотношение связывает* между собой пару элементов, находящихся в соседних группах, но обладающих сходными химическими и физическими свойствами. Классическими примерами таких пар называют литий и магний, бериллий и алюминий, бор и кремний:

Группа		
I	I	III
2-й период	Li Be	B
3-й период		Mg Al Si

Вхождение алюминия и бора в диагональные пары — еще одно обстоятельство, оправдывающее рассмотрение в данной главе свойств только этих двух элементов подгруппы: алюминия, как типичного представителя *p*-металлов, и *p*-неметалла бора, проявляющего аномальные свойства по сравнению со всеми другими элементами подгруппы.

Распространенность в природе. Алюминий — *самый распространенный металл на Земле* (3-е место среди всех элементов; 8% состава земной коры). В виде свободного металла в природе не встречается; входит в состав глиноземов Al_2O_3 и бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Содержание бора в земной коре составляет всего 0,001%. Его важнейшим природным минералом является бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Алюминий имеет единственный стабильный изотоп ^{27}Al , бор — два: ^{10}B , 19,9% и ^{11}B 80,1%.

§ 19.2. Свойства и получение простых веществ

Физические свойства. Алюминий в свободном виде — серебристо-белый металл, обладающий высокой *теплопроводностью* и *электрической проводимостью*. Алюминий имеет невысокую плотность — примерно втрое меньше, чем у железа или меди (сравните данные табл. 19.2 и 20.2), и одновременно — это прозрачный металл.

Бор существует в нескольких аллотропных модификациях. *Аморфный* бор представляет собой темно-коричневый порошок. *Кристаллический* бор — серо-черный, с металлическим блеском. По твердости кристаллический бор занимает второе место (после алмаза) среди всех веществ. При комнатной температуре бор плохо проводит электрический ток, но, как и кремний, он обладает

ет полупроводниковыми свойствами, поэтому его электрическая проводимость резко возрастает с повышением температуры.

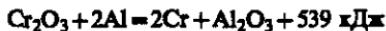
Химические свойства. Поверхность алюминия обычно покрыта прочной пленкой оксида Al_2O_3 , которая предохраняет его от взаимодействия с окружающей средой. Если эту пленку удаляют, то металл может энергично реагировать с водой:



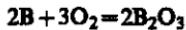
В виде стружек или порошка он ярко горит на воздухе, выделяя большое количество теплоты:



Это обстоятельство используется для получения ряда металлов из их оксидов методом *алюмотермии*. Так назвали восстановление порошкообразным алюминием тех металлов, у которых теплоты образования оксидов меньше теплоты образования Al_2O_3 , например:



Бор, в отличие от алюминия, химически инертен. Так, с кислородом он реагирует только при высоких температурах ($> 700^\circ\text{C}$) с образованием *борного ангидрида* B_2O_3 :

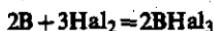


с водой бор не реагирует ни при каких обстоятельствах. При еще более высокой температуре ($> 1200^\circ\text{C}$) он взаимодействует с азотом, давая белое кристаллическое вещество — *нитрид бора*:



Образующийся таким образом нитрид бора по своей структуре и свойствам во многом напоминает графит. Причина такой схожести в том, что у двух атомов нитрида бора (одного атома B и одного — N) столько же электронов (12), сколько их имеется у двух атомов углерода. Интересно, что если полученный по схеме (19.1) нитрид бора нагревать далее (около 1400°C) при очень высоких давлениях (несколько десятков тысяч атмосфер), то он превращается в алмазоподобное вещество — *боразон*. Его твердость незначительно уступает твердости алмаза (мы знаем, что при высоких температурах и давлениях графит способен превращаться в алмаз; схожесть аллотропов графита и модификаций BN очевидна).

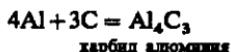
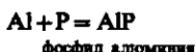
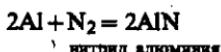
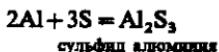
Лишь со фтором бор реагирует при комнатной температуре, реакции же с хлором и бромом протекают только при сильном нагревании (400 и 600°C соответственно); во всех этих случаях он образует *тригалогениды* BHal_3 — дымящие на воздухе летучие жидкости, легко гидролизующиеся водой:



В результате гидролиза образуется трехосновная ортоборная (борная) кислота H_3BO_3 :



В отличие от бора алюминий уже при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами (см. § 14.2), образуя галогениды. При нагревании он взаимодействует с серой (200 °C), азотом (800 °C), фосфором (500 °C) и углеродом (2000 °C):

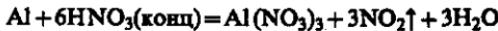


Все эти соединения полностью гидролизуются с образованием соответственно гидроксида алюминия, сероводорода, аммиака, фосфина и метана.

Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации:



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду не действуют на алюминий. При нагревании алюминий способен восстанавливать эти кислоты без выделения водорода:



В разбавленной серной кислоте алюминий растворяется с выделением водорода:



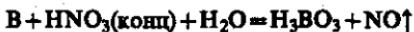
В разбавленной азотной кислоте алюминий также растворяется, но при этом выделяются либо оксид азота (II), либо оксид азота (I), либо даже молекулярный азот, но никогда не выделяется водород:



В растворах щелочей алюминий растворяется с образованием тетрагидроксиалюминатов:



Кислоты, не являющиеся окислителями, с бором не реагируют и только концентрированная HNO_3 окисляет его до борной кислоты:



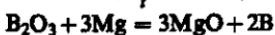
Получение бора. Промышленное получение бора основано на обработке буры серной кислотой:



Кристаллы H_3BO_3 отфильтровывают и прокаливают:



Аморфный бор получают восстановлением оксида бора магнием:



Бор широко используется в качестве компонента коррозионностойких и жаропрочных сплавов, производстве специальных сортов стекла, эмалей. В последние годы получено много новых керамических материалов на основе карбида бора B_4C ; изделия из них обладают большой износостойкостью.

Получение алюминия. Более 100 лет назад был разработан электрохимический способ получения алюминия, который применяется до сегодняшнего дня; он заключается в электролизе Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

Исходным сырьем при получении алюминия являются бокситы (гидратированный оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, «загрязненный», как правило, SiO_2 и CaCO_3).

Первым этапом в переработке руд является их очистка от примесей, вторым этапом — тщательное обезвоживание* оксида алюминия.

Далее проводят электролиз раствора чистого Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Криолит используется как растворитель оксида алюминия; это понижает температуру плавления с 2045 до 950 °C.

*Электролиз водных растворов соединений алюминия не позволяет получить металл, так как ион Al^{3+} более активен, чем ион H_3O^+ . Вследствие этого на катоде из водных растворов соединений алюминия выделяется водород.

Электролиз проводят в стальных электролитических ваннах (рис. 19.1). Ванна выложена графитовыми блоками, так как расплавленные фториды обычную огнеупорную футеровку растворяют. Графитовые блоки у основания ванны вместе с расплавленным алюминием служат катодом; аноды представляют собой угольные стержни, способные опускаться по мере сгорания.

В электролизере происходят следующие процессы: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$; реакция на катоде $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al(ж)}$ приводит к образованию жидкого алюминия, который накапливается на дне ванны, откуда он периодически выпускается наружу; в результате электрохимической реакции на аноде $2\text{O}^{2-} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2(\text{г})$ образующийся газообразный кислород вступает в реакцию с горячими графитовыми анодами, и в результате получается углекислый газ: $\text{C(т)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$. Именно поэтому конструкция ванны такова, что аноды можно опускать по мере их сгорания, а затем заменять новыми.

Применение алюминия. Из всех металлов алюминий имеет наиболее разносторонние применения. Он применяется в транспортном машиностроении, например, в конструкциях самолетов, судов и автомобилей. В химической промышленности его используют в качестве восстановителя, в строительной — для изготовления оконных рам и дверей, в пищевой — для изготовления упаковочных материалов и кухонной посуды.

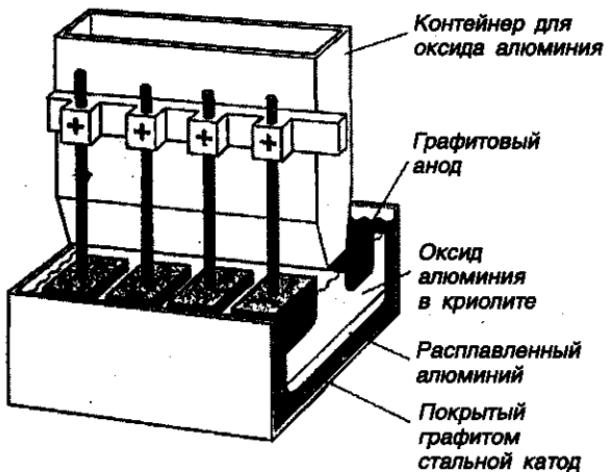


Рис. 19.1. Схема электролитического получения алюминия из Al_2O_3 в расплавленном криолите

§ 19.3. Соединения бора и алюминия

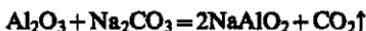
Оксиды. В лаборатории оксид алюминия получают, сжигая порошок алюминия в кислороде или прокаливая его гидроксид:



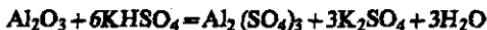
Оксид алюминия, будучи *амфотерным*, может реагировать не только с кислотами, но и со щелочами (см. § 12.2):



а также при сплавлении с карбонатами щелочных металлов, давая при этом *метаалюминаты*:



и с кислыми солями



Подобно другим растворимым оксидам *неметаллических* элементов, оксид бора (III) является *кислотным* оксидом. Он медленно реагирует с водой, образуя очень слабую борную кислоту ($K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-14}$):



При охлаждении борная кислота осаждается в виде хлопьевидных белых кристаллов.

Гидроксиды. Гидроксид алюминия — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее амфотерными свойствами. Он может быть получен обработкой солей алюминия щелочами или гидроксидом аммония. В первом случае нужно избегать избытка щелочи, поскольку в противном случае гидроксид алюминия растворится с образованием комплексных *тетрагидроксоалюминатов* $[\text{Al}(\text{OH})_4]$, например:



Заметим, что на самом деле в последней реакции образуются *тетрагидроксоалюминат-ионы* $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, однако для записи реакций обычно используют упрощенную форму $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Даже при слабом подкислении тетрагидроксоалюминаты разрушаются, например:

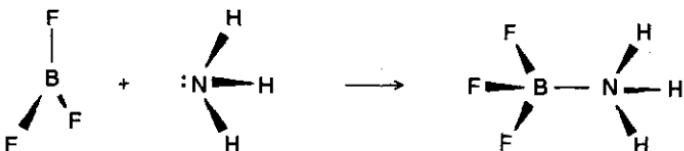


Гидроксид бора — белые кристаллы, растворимые в воде, обладающие свойствами кислоты (см. выше); получают действием соляной или серной кислоты на раствор буры (см. выше).

Соли алюминия и галогениды бора. Из гидроксида алюминия можно получить практически все соли алюминия. Почти все соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и при этом сильно гидролизованы.

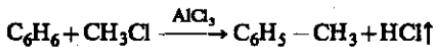
Многие соли алюминия имеют практическое значение. Так, например, **квасцы алюминия** издавна используют при дублении кожи, применяют как кровоостанавливающее средство при небольших порезах. **Квасцы** — это *двойные соли* алюминия, имеющие общую формулу $M(I)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Здесь $M(I)$ — однозарядный ион типа Na^+ , K^+ или NH_4^+ . При растворении квасцов, например, калиевых, они образуют простые ионы K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} .

Галогениды бора и алюминия рассматривают как классические кислоты Льюиса (см. § 3.1 и табл. 1.2), которые могут реагировать с основаниями Льюиса (например, аммиаком или аминами):

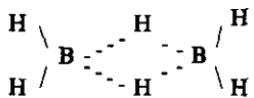


Механизм кислотно-основного взаимодействия по Льюису наглядно демонстрируется реакцией (19.2) (кислота — *акцептор электронов*). Именно из-за способности проявлять себя в качестве кислот Льюиса галогениды бора и особенно галогениды алюминия часто используют в качестве *катализаторов* некоторых органических реакций.

Так, например, безводный хлорид алюминия используется в качестве катализатора при получении толуола по *реакции Фриделя — Крафтса* (реакция алкилирования — см. § 26.2):



Гидриды бора и алюминия. Простейшим гидридом бора является *диборан* B_2H_6 . Атомы бора в молекуле диборана связаны друг с другом водородными и «мостиковыми» связями:



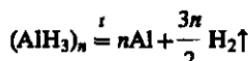
Диборан — бесцветный газ с отвратительным запахом; очень ядовит ($t_{\text{пл}} = -165^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -92,5^{\circ}\text{C}$).

Теплота сгорания диборана

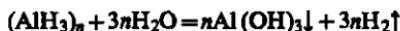


значительно превышает теплоты сгорания большинства органических соединений, поэтому диборан используется как один из компонентов эффективного ракетного топлива.

Гидрид алюминия простейшего состава AlH_3 существует только в газовой фазе при повышенных температурах, при обычных же условиях отдельные молекулы AlH_3 связываются друг с другом через «мостиковые» атомы водорода трехцентровыми связями, аналогичными связям в молекулах боранов. В результате образуется твердый *аморфный полимер*, состав которого можно выразить $(\text{AlH}_3)_n$. Полимер при нагревании выше 100°C разлагается на простые вещества:



водой полностью гидролизуется:



Глава 20

ГЛАВНЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 20.1. Общая характеристика

Понятие *переходный элемент* используется в упрощенном смысле для обозначения любого из *d*- или *f*-элементов. Эти элементы действительно занимают переходное положение между электроположительными *s*-элементами и электроотрицательными *p*-элементами. Согласно более строгому определению, к переходным относят элементы с *валентными d*- или *f*-элементами.

d-Элементы называют *главными переходными элементами*. Они характеризуются *внутренней застройкой d-орбиталей*, так как *s*-орбиталь их внешней оболочки заполнена уже до заполнения *d*-орбитали. Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов обеих указанных оболочек.

d-Элементы образуют три переходных ряда — в 4, 5 и 6-м периодах соответственно. Первый ряд включает 10 элементов, от скандия до цинка. Он характеризуется *внутренней застройкой 3d-орбиталей* (табл. 20.1). Здесь следует отметить две аномалии: хром и медь имеют на *4s*-орбиталях всего по одному электрону.

Полузаполненные или заполненные *d*-подоболочки обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. В атоме хрома на каждой из пяти *3d*-орбиталей, образующих *3d*-подоболочку, имеется по одному электрону (полузаполненная подоболочка). В атоме меди на каждой из пяти *3d*-орбиталей находится по паре электронов (аналогично объясняется аномалия серебра).

Все d-элементы являются металлами с характерным металлическим блеском. По сравнению с s-металлами их прочность значительно выше.

d-Элементы и их соединения имеют характерные свойства: переменные степени окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных соединений.

Далее обсудим свойства наиболее важных металлов первого переходного ряда (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn), а также серебра — важного представителя второго переходного ряда.

Таблица 20.1. Электронные конфигурации элементов IV периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Порядковый номер	Электронная конфигурация				
Скандий	Sc	21	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$	
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^2$	$4s^2$	
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$4s^2$	
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$	
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^2$	
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$	
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^7$	$4s^2$	
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^2$	
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$	
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$	
					↑ внутренняя застройка	↑ внешняя застройка	

d-Элементы характеризуются большой твердостью и высокими температурами плавления и кипения (табл. 20.2), что объясняется прочными металлическими связями в их решетках (сравните их энергии связи с аналогичными значениями для s-металлов в табл. 18.1).

Таблица 20.2. Физические свойства d-металлов

Элемент	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Энергия связи, эВ	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C
Cr	0,125	6,77	1,6	4,11	7,19	1857	2672
Mn	0,124	7,44	1,5	2,91	7,44	1244	1962
Fe	0,124	7,87	1,8	4,31	7,87	1535	2750

Продолжение табл. 20.2

Элемент	Атомный радиус, км	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Энергия связи, эВ	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C
Cu	0,128	7,73	1,9	3,51	8,96	1083	2567
Zn	0,133	9,39	1,7	1,35	7,13	420	907
Ag	0,144	7,58	1,9	2,95	10,5	962	2212

d-Металлы по сравнению с другими характеризуются также более высокой плотностью, что объясняется сравнительно малыми радиусами их атомов.

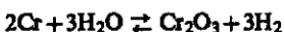
d-Металлы — хорошие проводники электрического тока, особенно те из них, в атомах которых имеется только один внешний *s*-электрон. Металлы с заполненной *s*-оболочкой обладают меньшей электрической проводимостью. Так, медь, серебро и золото, обладающие внешней электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, проводят электрический ток несравненно лучше, чем цинк, кадмий и ртуть, обладающие конфигурацией $d^{10}s^2$.

Электроотрицательности и потенциалы ионизации металлов первого переходного ряда возрастают в направлении от хрома к цинку. Это означает, что металлические свойства элементов первого переходного ряда постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение их свойств проявляется и в последовательном возрастании окислительно-восстановительных потенциалов с переходом от отрицательных к положительным значениям.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы всех металлов первого переходного ряда, за исключением меди (и серебра во втором переходном ряду), в системах M^{2+}/M отрицательны. В соответствии с этим металлы первого ряда должны располагаться в электрохимическом ряду напряжений выше водорода и вытеснять водород из минеральных кислот.

§ 20.2. Хром и его соединения

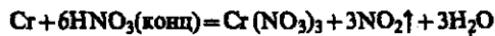
Хром — блестящий металл серо-белого цвета, пластичен, обладает высокой прочностью и достаточно химически активен. При высоких температурах хром горит в кислороде с образованием Cr_2O_3 , реагирует с парами воды



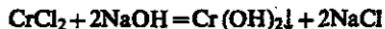
и с галогенами, образуя галогениды состава $CrHal_3$. Нерастворим в щелочах, но окисляется при нагревании со смесью нитрата и гидроксида калия:



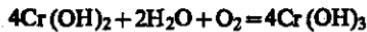
Хром (так же, как алюминий и железо) пассивируется холодными концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 . Однако при сильном нагревании эти кислоты растворяют хром:



При обычной температуре хром растворяется в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4) с выделением водорода, образуя соли Cr^{2+} . Обрабатывая их растворы щелочами, получают желтый осадок гидроксида хрома (II):

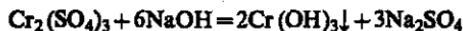


Это соединение проявляет только основные свойства и является очень сильным восстановителем, например, даже под действием кислорода воздуха оно быстро окисляется:

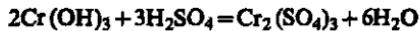


При прокаливании $Cr(OH)_2$ в отсутствие кислорода образуется оксид хрома (II) CrO .

Соли Cr^{3+} сходны с аналогичными солями алюминия. При действии щелочей на соли Cr^{3+} выпадает студнеобразный осадок гидроксида хрома (III) зеленого цвета:



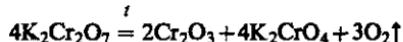
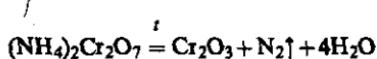
обладающий амфотерными свойствами. Он растворяется как в кислотах с образованием солей хрома (III):



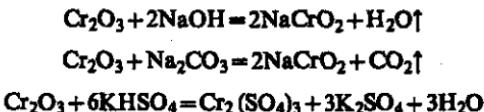
так и в щелочах с образованием тетрагидроксихромитов, т. е. солей, в которых Cr^{3+} входит в состав аниона:



В результате прокаливания $Cr(OH)_3$ получают оксид хрома (III) Cr_2O_3 — зеленые кристаллы, нерастворимые в воде. Этот оксид получают также прокаливанием дихроматов калия и аммония



При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и кислыми солями получаются соединения Cr, растворимые в воде:

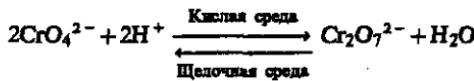


Наиболее важными соединениями хрома в высшей степени окисления +6 являются оксид хрома (VI) CrO_3 , хромат (VI) калия K_2CrO_4 и дихромат (VI) калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

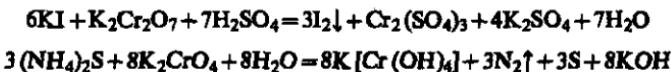
Оксид хрома (VI) — ангидрид хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислот — представляет собой ярко-красные кристаллы, растворимые в воде. Он также реагирует со щелочами, образуя желтые хроматы CrO_4^{2-} :



В кислой среде ион CrO_4^{2-} превращается в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



Дихроматы (как и хроматы) проявляют ярко выраженные окислительные свойства, восстанавливаясь при этом в соли хрома (+3):



Таким образом, в ряду соединений $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+} - \overset{+6}{\text{Cr}}$ усиливается окислительная способность; еще одна закономерность в этом же ряду гидроксидов — ослабление основных и усиление кислотных свойств гидроксидов. Такая закономерность характерна для гидроксидов всех переходных металлов.

Чистый хром получают алюмотермическим методом (см. § 19.2). Хромом (и никелем) легируют железо, чтобы получить нержавеющую сталь.

§ 20.3. Марганец и его соединения

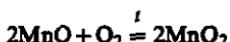
Марганец — твердый металл серого цвета. В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +4, +6 и +7. Чем выше степень окисления, тем более ковалентны соответствующие соединения, тем выше кислотность его оксидов.

Марганец в мелкораздробленном состоянии окисляется галогенами, кислородом, серой, образуя производные со степенью окисления + 2; легко растворяется в разбавленных кислотах «не окислителях», при этом всегда образуется соль со степенью окисления марганца + 2:



Степень окисления + 2 наиболее характерна не только для солей марганца, ей отвечают также оксид MnO и гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$, обладающие типичными основными свойствами.

Оксид марганца (II) MnO при нагревании может быть окислен даже кислородом воздуха до оксида марганца (IV):



Оксид марганца (IV) — нерастворимое в воде соединение коричнево-черного цвета, одно из наиболее важных соединений марганца (IV).

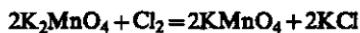
Оксид марганца (IV) обладает окислительными свойствами:



однако и сам может быть окислен с образованием соединений шестивалентного марганца (манганатов), например при сплавлении его с нитратом калия и щелочью:



Соединения марганца (VI) — манганаты — устойчивы только в щелочной среде. Они имеют темно-зеленую окраску. Их окисление хлором приводит к образованию перманганатов — производных марганца (VII), фиолетово-малинового цвета:



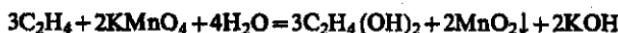
Соответствующие степеням окисления + 6 и + 7 оксиды Mn_2O_7 и Mn_2O_7 обладают только кислотными свойствами. Для последнего известна очень сильная марганцевая кислота HMnO_4 .

Перманганаты — сильнейшие окислители. Обычно в лабораториях используют малорастворимый, а потому легко получаемый перманганат калия. В зависимости от pH среды перманганаты восстанавливаются до различных степеней окисления.

В щелочной среде образуются манганаты:



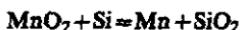
В нейтральной — диоксид марганца:



В кислой среде, как правило, — соли марганца (II):



Марганец получают действием кремния на диоксид марганца при нагревании:

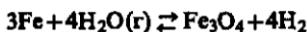


Большую часть его используют в качестве легирующих добавок к стали, которой он придает твердость и коррозионную стойкость.

§ 20.4. Триада железа

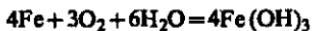
Располагающиеся по соседству в таблице Менделеева и относящиеся к восьмой группе железо, кобальт и никель образуют триаду железа. Все три элемента — серебристо-белые металлы, прочные и в чистом виде ковкие, обладающие хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью и проявляющие ферромагнетизм. Они обладают электронными конфигурациями $3d^64s^2$, $3d^74s^2$ и $4d^84s^2$ и все проявляют степень окисления +2. Железо проявляет и степень окисления +3, поскольку при этом образуется наполовину заполненный $3d$ -уровень ($\text{Fe}^{3+} : 3d^54s^0$).

Железо, кобальт и никель химически активны и взаимодействуют с галогенами, серой и кислородом, образуя соединения со степенью окисления +2, за исключением фторида, хлорида и оксида железа, где проявляется степень окисления +3. Реагируя с водяным паром, железо образует смешанный оксид железа (II, III) $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4):



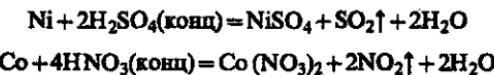
В природе оксид Fe_3O_4 встречается в виде минерала *магнетита* (проявляет ферромагнитные свойства).

На воздухе в присутствии влаги железо *ржавеет*:



Все три металла пассивируются концентрированными серной и азотной кислотами на холоду, но при нагревании растворяются в них очень легко, причем железо всегда образует соли со степенью окисления +3, а кобальт и никель — со степенью окисления +2:

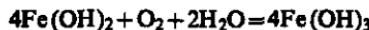




Разбавленная серная кислота, а также галогеноводородные и другие кислоты — «не окислители» переводят металлы в соли со степенью окисления + 2:



При действии щелочи на соли двухвалентных металлов выпадают в осадки соответствующие гидроксиды: белый $\text{Fe}(\text{OH})_2$, розовый $\text{Co}(\text{OH})_2$ и светло-зеленый $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Гидроксид железа (II) быстро окисляется на влажном воздухе, давая бурый гидроксид железа (III):



В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ гидроксиды двухвалентного никеля и кобальта не окисляются кислородом воздуха. Точно так же соли железа (II) легко окисляются в водных растворах:

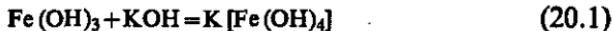


тогда как соответствующие производные кобальта и никеля к окислению достаточно устойчивы.

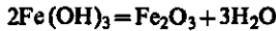
При действии на соли железа (III) растворами щелочей выпадает осадок гидроксида железа (III):



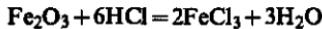
который в отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ амфотерен: при нагревании он способен растворяться в щелочах с образованием тетрагидроксиферрита (III):



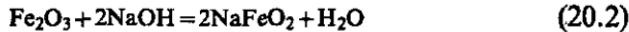
При разложении гидроксида железа (III) образуется оксид железа (III):



который также амфотерен и способен реагировать как с кислотами



так и с расплавами щелочей



образуя соли железистой кислоты HFeO_2 — ферриты.

По своему отношению к кислотам и щелочам соединения железа (III) напоминают соответствующие производные алюминия и хрома.

Окисление солей железа (III) хлором в щелочной среде приводит к образованию ферратов — соединений железа (VI):



Эти соединения красного цвета — сильнейшие окислители, например, в щелочной среде окисляют водный аммиак:



Комплексные соединения. Изучая школьный курс химии, мы знакомимся в основном с соединениями железа, в которых трехвалентное или двухвалентное железо находятся в виде катионов. Однако для железа (равно как и для никеля с кобальтом) известны также многочисленные соединения, в которых оно входит в состав анионов. В качестве примеров выше уже представлены соответствующие комплексные соединения [см. реакции (20.1) — (20.4)].

Отметим еще две важные комплексные соли железа: гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль) и гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль), являющиеся реактивами для качественного определения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно*.

Добавление раствора гексацианоферрата (II) к растворам, в которых содержатся ионы железа (III), вызывает образование темно-синего осадка, часто называемого берлинской лазурью:

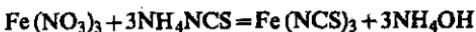


Такой же темно-синий осадок образуется при добавлении раствора гексацианоферрата (III) к растворам, содержащим ионы железа (II). В этом случае осадок называется турнбуллевой синью:



Установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь — это одно и то же вещество, так как комплексы, образующиеся в реакциях (*) — (**), находятся между собой в равновесии:

*Катионы Fe^{3+} могут быть обнаружены также с помощью бесцветного раствора тиоцианата аммония NH_4NCS , который с соответствующими солями образует роданид железа кроваво-красного цвета:

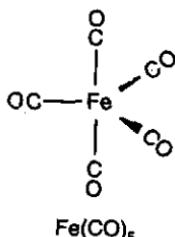




Особым типом комплексных соединений являются *карбонилы* переходных металлов. Железо, кобальт и никель реагируют с угарным газом под давлением, образуя $Fe(CO)_5$, $Co(CO)_4$ и $Ni(CO)_4$ (см. § 17.3). Карбонилы интересны тем, что металлы проявляют в них нулевую степень окисления. Обсудим образование карбонила на примере карбонила железа:



В свободном металле железо обладает электронной конфигурацией $3d^6 4s^2$ (см. табл. 20.1). В возбужденном состоянии железо может приобретать энергетически выгодную электронную конфигурацию $3d^5 4s^1 4p^2$ (т. е. имея наполовину заполненную d -орбиталь). Молекулы CO, являющиеся донорами электронной пары, взаимодействуют с вакантными $3d$ -орбиталью, образуя при этом ковалентные связи $Fe-C$ по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смешивается от атома углерода к атому железа:



Частичное увеличение отрицательного заряда на атоме металла компенсируется участием его d -электронов в связи, поэтому степень окисления металла равна 0.

При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов *особой чистоты*.

§ 20.5. Производство чугуна и стали

Чистое металлическое железо может быть получено путем восстановления оксида железа Fe_2O_3 водородом при нагревании. В настоящее время разработаны методы, которые позволяют получить железо, содержащее $10^{-6}\%$ примесей. Однако на практике основные количества железа используются не в чистом виде, а в виде сплавов с углеродом и другими компонентами (чугуны и стали).

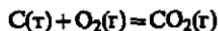
Промышленным производством чугунов и сталей занимается черная металлургия, которая перерабатывает руды железа в железные сплавы. При переработке руд сначала получают чугун, а затем чугун переводят в сталь. Чугуны — сплавы железа, содер-

жащие больше 1,7% углерода. Стали — сплавы железа, содержащие менее 1,7% углерода.

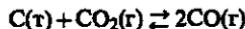
Получение чугуна. Получение чугуна восстановлением железных руд производят в доменных печах. Доменные печи представляют собой огромные, сложные сооружения, имеющие форму двух усеченных конусов, соединенных основаниями (рис. 20.1).

Загрузку доменной печи компонентами производят через ее верхнюю часть. Загрузка содержит: 1) железную руду — источник железа; 2) кокс — топливо и восстанавливающий реагент одновременно; 3) известняк — для образования шлака, растворяющего примеси, которые имеют высокие температуры плавления. Предварительно нагретый воздух вдувается в нижнюю часть печи. В процессе работы загружаемый материал постепенно опускается и по пути нагревается газами, поднимающимися снизу. Основными реакциями доменного процесса являются:

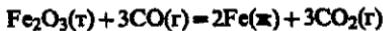
1) горение кокса:



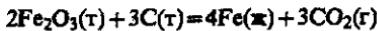
2) избыток кокса восстанавливает диоксид углерода доmonoоксида



3) monoоксид углерода, поднимаясь внутри печи, восстанавливает железную руду, опускающуюся вниз:



4) непрореагировавшая железная руда восстанавливается еще не прореагировавшим коксом:



5) известняк разлагается:

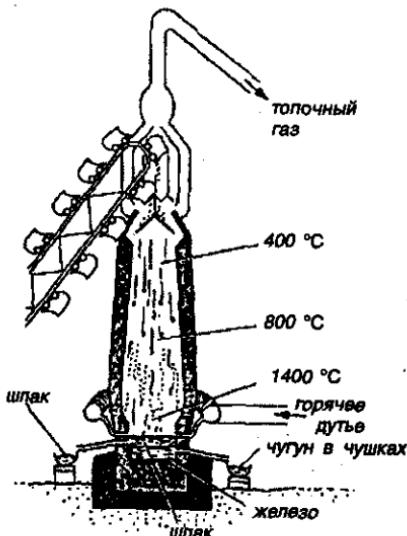


Рис. 20.1. Схема доменного процесса

6) оксид кальция вступает в реакцию с примесями, имеющими высокую температуру плавления, образуя шлак:



который также предохраняет расплавленное железо от раскаленного воздуха, продувающего печь.

Выплавленный в домне чугун представляет собой сплав железа с углеродом (углерода более 1,7%), а также с другими элементами — серой, фосфором, кремнием, мышьяком, марганцем (обычно в чугуне содержится не менее 90% железа, а остальные 10% приходятся на углерод и перечисленные выше сопутствующие элементы).

Приготовление стали. По химическому составу чугуны делятся на *литейные и специальные*, применяемые для изготовления чугунных изделий, и на *передельные*, идущие на изготовление сталей. Лишь ~10% чугуна идет на изготовление чугунных изделий, остальные ~90% перерабатываются на сталь.

Сталь является сплавом железа с углеродом (углерода менее 1,7%), содержащим, кроме того, некоторые количества кремния, марганца, фосфора, серы. Обычно в стали допускается содержание сопутствующих элементов в строго ограниченных количествах, например $\text{Si} < 0,3\%$, $\text{P} < 0,05\%$. Сталь в отличие от чугуна легко поддается ковке и прокатке.

Превращение чугуна в сталь проводят в так называемых *конверторах*, в которые заливается расплавленный чугун и через

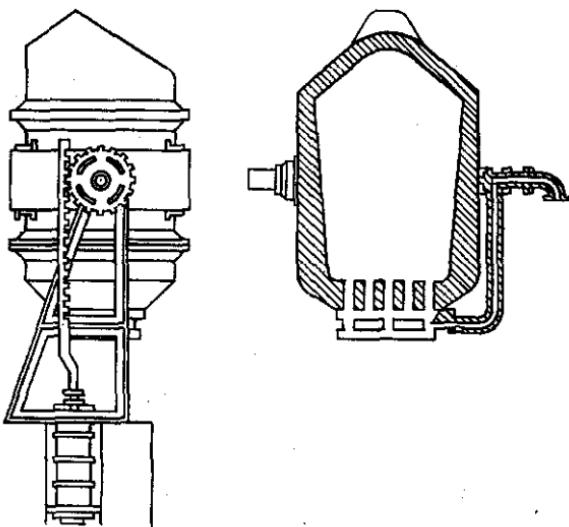
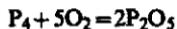
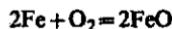


Рис. 20.2. Конвертор для получения сталей

отверстия продувается воздух. Конвертор (рис. 20.2) представляет собой большой грушевидный металлический сосуд (вместимостью 20 — 60 т), футерованный изнутри огнеупорным материалом, он может вращаться вокруг горизонтальной оси. Днище конвертора снабжено отверстиями, через которые и вдувается воздух. При этом происходит «выгорание» (окисление) примесей:



а также в небольшой степени железа



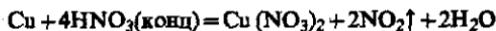
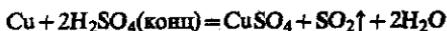
Все эти реакции являются экзотермическими, и вся масса в течение процесса, протекающего 10 — 20 мин, остается расплавленной. Этого времени достаточно для добавления в сталь специальных легирующих элементов, которые придают стали определенные свойства. Так, например, хром и никель добавляют для получения нержавеющей стали; добавка вольфрама способствует увеличению твердости («инструментальная» сталь); добавка марганца улучшает «пружинные» свойства сталей и т. д.

§ 20.6. Медь и ее соединения

Медь — металл *красно-желтого цвета*. Он относительно мягок, очень пластичен и обладает высокой теплопроводностью и электрической проводимостью, уступая по этим показателям только серебру; обладает наименьшей активностью среди рассмотренных выше 3d-металлов, которые вытесняют медь из растворов ее солей, например:



Медь *не* реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами, но растворяется в концентрированной серной кислоте, а также в азотной кислоте любой степени окисления:



При действии щелочей на соли меди (II) выпадает голубой осадок гидроксида:

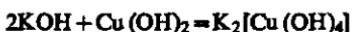


который уже в горячем растворе разлагается, образуя черный оксид меди (II):



Растворением оксида или гидроксида меди в кислотах получают соединения меди (II), растворы которых окрашены в голубой цвет благодаря наличию в них иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

При растворении гидроксида меди (II) в концентрированных щелочах образуются тетрагидроксокупраты (II):

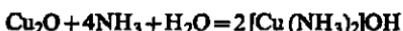


из чего следует, что гидроксид меди (II) обладает амфотерными свойствами.

Водный раствор аммиака также растворяет Cu(OH)_2 за счет образования ярко-синего комплекса:



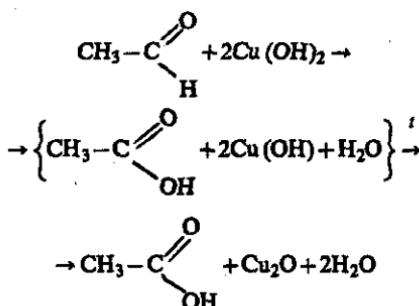
Соединения меди (I). Помимо соединений со степенью окисления +2 для меди известны соединения со степенью окисления +1. Соли меди (I), как правило, нерастворимы в воде (CuCl , CuI , Cu_2S), но зато очень хорошо растворимы в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексных солей; также хорошо растворяется в аммиаке оксид меди (I):



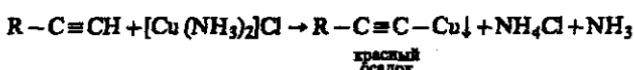
Соединения меди (I) имеют белую окраску либо бесцветны. Это объясняется тем, что в ионе меди (I) все пять 3d-орбиталей заполнены парами электронов. Исключением является оксид Cu_2O , который имеет красновато-коричневую (оранжевую) окраску.

Изменение окраски соединений меди при переходе из степени окисления +2 в степень окисления +1 используется в органической химии для качественного анализа. Так, свежеосажденный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета восстанавливается альдегидами или углеводами (глюкозой) в желтый осадок гидроксида меди (I)*; последний даже при слабом нагревании распадается на воду и оранжевый оксид Cu_2O :

*На самом деле гидроксид меди (I) как индивидуальное соединение не получен; в растворе образуется гидратированный оксид $\text{Cu}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а из раствора может быть выделен только Cu_2O (см.: Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 1329).



Заметим также, что комплексные соли меди (I) широко используются в органической химии для обнаружения, а иногда и для выделения алкинов из смесей их с другими углеводородами (речь идет об алкинах с тройной связью на конце цепи — см. § 25.2):

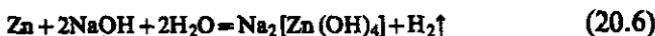


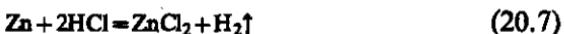
В лабораторных условиях медь получают восстановлением CuO водородом или вытеснением железом или цинком по схеме (20.5) из водного раствора CuSO_4 . Промышленное получение меди основано на обработке сульфидных руд меди. Медь в чистом виде используется для изготовления кабеля, проволоки и труб. Большая часть меди используется в виде сплавов, основная часть которых латуни (медно-цинковые сплавы, содержащие от 4 до 50% цинка) и бронзы. Бронзы — сплавы на основе меди, в которых главным легирующим элементом может быть любой химический элемент, за исключением Zn и Ni . Наиболее известны оловянные (до ~20 Sn) и алюминиевые (от 4 до 10% Al) бронзы. Оловянная бронза — древнейший сплав, выплавленный человеком.

§ 20.7. Цинк и его соединения

Цинк — серебристо-белый металл. В отличие от остальных переходных металлов четвертого периода он легкоплавок. Кроме того, цинк проявляет только одну степень окисления: +2. Поскольку при потере двух 4s-электронов образуется полностью заполненный 3d-подуровень ($3d^{10}4s^2 - 2e^- \rightarrow 3d^{10}$), цинк по своим свойствам занимает промежуточное положение между переходными и непереходными металлами.

Цинк — весьма активный металл, он реагирует с сильными щелочами при нагревании и со всеми кислотами:

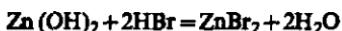




В реакции (20.6) образуется анионный комплекс *тетрагидроксциниката*; реакция (20.7) широко используется в лабораторной практике для получения водорода.

При небольшом нагревании цинк вступает во взаимодействие с кислородом, галогенами, серой, а при сильном нагревании — со многими другими неметаллами.

Оксид цинка ZnO , как и гидроксид цинка Zn(OH)_2 , проявляют *амфотерные* свойства, реагируя как с кислотами:



так и со щелочами; при этом при взаимодействии с *растворами щелочей* образуются комплексные *тетрагидроксиаломинаты*:



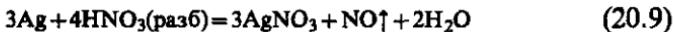
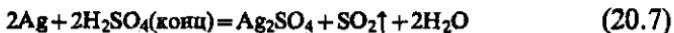
с плавлением же гидроксида или оксида цинка со щелочами получают *цинкаты*:



В лабораториях цинк получают восстановлением оксида водородом, углем или оксидом углерода (II). В качестве исходного сырья в промышленном производстве цинка используют сульфидные цинковые руды. Основная часть цинка используется для оцинкования железа. Кроме того, цинк входит в состав многих важных сплавов, наиболее известный и широко применяемый из которых — латунь (см. § 20.6).

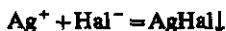
§ 20.8. Серебро и его соединения

Серебро — белый металл, который является наилучшим проводником теплоты и электричества среди всех химических элементов (одновременно его относят к семейству *благородных металлов*). Серебро принадлежит к подгруппе меди. Как и медь, серебро не реагирует с *разбавленными соляной и серной кислотами*, но растворяется в кислотах-окислителях.



В большинстве соединений серебро проявляет степень окисления +1, как, например, в *оксиде* Ag_2O или *гидроксиде* AgOH .

(кстати, весьма неустойчивом). Оксид проявляет только осаждение свойства: он растворим в кислотах и нерастворим в щелочах. Растворением Ag_2O в кислотах (или металлического серебра в кислотах-окислителях — см. (20.7) — (20.9)) получают соли серебра (I). Из них в воде растворимы фторид, ацетат и нитрат. Последний используется как реагент для качественного определения ионов Cl^- , Br^- и I^- , поскольку при этом образуются характерные осадки AgCl , AgBr или AgI (см. § 14.3)



При добавлении щелочи к раствору AgNO_3 образуется темно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O (не гидроксид):



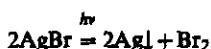
Подобно соединениям меди (I), осадки AgCl и Ag_2O могут растворяться в растворах аммиака с образованием комплексных соединений:



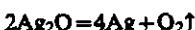
Последний комплекс «аммиачный раствор оксида серебра» используется в органической химии в качественной реакции на альдегиды (реакция «серебряного зеркала»):



Таким образом, можно отметить, что не только гидроксид серебра, но и многие другие соединения серебра являются неустойчивыми, особенно при внешних воздействиях. Так, уже на свету галогениды серебра разлагаются до свободного металла (и при этом окрашиваются в серый или черный цвет), что используется в фотографии:



Так же легко под воздействием света или при легком нагревании ($\sim 100^\circ\text{C}$) разлагаются до свободного металла оксид, нитрат и карбонат серебра:



В самом начале мы отметили, что серебро относится к семейству благородных металлов (это — дорогостоящие металлы), а поэтому, несмотря на то, что серебро — самый распространенный в природе из благородных металлов, все

серебросодержащие отходы промышленности и технологии (отработанные фотоматериалы, контакты электронной аппаратуры и т. п.) обязательно подвергаются переработке с целью извлечения «вторичного» серебра. «Вторичное» серебро вновь расходуется в промышленности в количестве ~60—70% от общего потребления серебра.

Глава 21 БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

§ 21.1. Общая характеристика

Благородными (инертными) газами называют элементы главной подгруппы VII группы: *гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe* и *радон Rn* (радиоактивный элемент). Каждый благородный газ завершает соответствующий период в периодической системе и имеет устойчивый, полностью завершенный внешний электронный уровень (табл. 21.1).

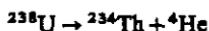
Таблица 21.1. Электронное строение благородных газов

Название	Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, эВ	Степени окисления
Гелий He	$1s^2$	0,122	24,6	
Неон Ne	[He]2s ² 2p ⁶	0,160	21,6	
Аргон Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	0,191	15,8	
Криптон Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	0,198	14,0	+2, +4
Ксенон Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	0,209	12,1	+2, +4, +6, +8
Радон Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	—	10,8	+2, +4, +6

Все благородные газы входят в состав воздуха. В 1 м³ воздуха содержится 9,3 л аргона, 18 мл неона, 5 мл гелия, 1 мл криптона и 0,09 мл ксенона. Гелий — второй по распространенности (после водорода) элемент во Вселенной. Солнце примерно на 10% состоит из гелия, который образуется из водорода по реакции ядерного синтеза:



(β^+ — позитрон, $\bar{\nu}$ — антинейтрин). В спектре излучения Солнца довольно интенсивно проявляются линии гелия, которые были впервые обнаружены в 1868 г. На Земле гелий был найден только в 1895 г. при спектральном анализе газов, выделяющихся при растворении в кислотах минерала клевенита U_3O_8 . Уран, входящий в состав минерала, самопроизвольно распадается по уравнению:



Если ядра урана распадаются в объеме образца, то образующийся гелий застrevает в пустотах кристаллической решетки и освобождается при растворении образца.

Остальные благородные газы были выделены из воздуха (это — основной способ их получения). Первым был открыт аргон. В 1893 г. У. Рамзай и Д. Рэлей обратили внимание на то, что один литр азота, выделенного из воздуха, весит при нормальных условиях 1,257 г, а литр чистого азота, полученного химическим путем, например разложением нитрита аммония, весит 1,251 г. Этот результат означал, что азот из воздуха содержит примесь более тяжелого газа, который был выделен путем удаления азота и назван аргоном (от греч. недеятельный).

Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха, плохо растворимые в воде. Их температуры плавления и кипения закономерно увеличиваются с увеличением атомного номера.

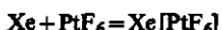
Уникальными физическими свойствами обладает гелий. Во-первых, это — единственное из известных в природе веществ, которое остается жидким при самых низких температурах, вплоть до 0 К. Он кристаллизуется только под давлением 25 атм. Во-вторых, гелий имеет самую низкую из всех веществ температуру кипения. Наконец, самое интересное свойство гелия — сверхтекучесть. При температурах ниже 2,2 К жидкий ^4He существует в виде смеси двух жидкостей, одна из которых имеет обычные свойства, а другая — аномальные. Сверхтекучая компонента жидкого гелия имеет практически нулевую вязкость (в 10 млрд. раз меньше, чем у воды).

§ 21.2. Химические соединения благородных газов

В связи с завершенностью внешнего электронного уровня благородные газы чрезвычайно химически инертны. До 1962 г. считалось, что они вообще не образуют химических соединений. К этому времени были получены некоторые соединения клатратного типа, в которых атом благородного газа механически (без образования химических связей) удерживается в каркасе, образованном молекулами другого вещества. Например, при сильном сжатии аргона над переохлажденной водой был выделен кристаллогидрат $\text{Ar} \cdot \text{BH}_2\text{O}$. В то же время все попытки заставить благородные газы вступать в реакции даже с самыми энергичными окислителями (такими, как фтор) заканчивались безрезультатно.

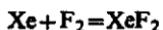
Первое химическое соединение, в котором атом благородного газа образует химические связи с другими элементами, получил в 1962 г. Н. Бартлетт. В одном из экспериментов с гексафторидом

платины PtF_6 . Бартлетт получил красные кристаллы, которые по результатам химического анализа имели формулу O_2PtF_6 и состояли из ионов O_2^+ и PtF_6^- . Это означало, что PtF_6 — настолько сильный окислитель, что отнимает электроны даже у кислорода. Бартлетт решил окислить еще какое-нибудь эффективное вещество и сообразил, что отнять электроны у ксенона еще легче, чем у кислорода (потенциалы ионизации: 12,2 эВ у O_2 и 12,1 эВ у Xe). Он поместил в сосуд гексафторид платины, запустил туда точно измеренное количество ксенона и через несколько часов получил гексафтороплатинат ксенона:



Вскоре Бартлетт осуществил и реакцию ксенона с фтором. Оказалось, что ксенон хорошо реагирует с фтором при нагревании в стеклянном сосуде, при этом образуется смесь фторидов.

Фторид ксенона (II) XeF_2 образуется под действием дневного света на смесь ксенона с фтором при обычной температуре:



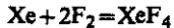
или при взаимодействии ксенона и F_2O_2 при -120°C :



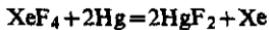
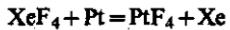
XeF_2 — бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Молекула XeF_2 линейна. Раствор XeF_2 в воде — очень сильный окислитель, особенно в кислой среде, где он способен окислять бром и марганец до их высшей степени окисления (+7). В щелочной среде XeF_2 гидролизуется по уравнению:



Фторид ксенона (IV) XeF_4 образуется при нагревании смеси ксенона с фтором до 400°C :



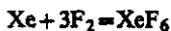
XeF_4 представляет собой бесцветные кристаллы. Молекула XeF_4 — «квадрат» с атомом ксенона в центре. XeF_4 — очень сильный окислитель, используется как фторирующий агент:



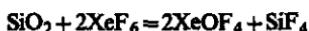
При взаимодействии с водой XeF_4 диспропорционирует:



Фторид ксенона (VI) XeF_6 образуется из элементов при нагревании и повышенном давлении фтора:



XeF_6 — бесцветные кристаллы. Молекула XeF_6 представляет собой искаженный октаэдр с атомом ксенона в центре. Подобно другим фторидам ксенона, XeF_6 — очень сильный окислитель, может использоваться как фторирующий агент:



Водой XeF_6 частично разлагается:



Оксид ксенона (VI) XeO_3 образуется при гидролизе XeF_4 (см. выше). Это — белое, нелетучее, очень взрывчатое вещество, хорошо растворимо в воде, причем раствор имеет слабокислую среду за счет реакций:



При действии озона на щелочной раствор XeO_3 образуется соль ксеноновой кислоты, в которой ксенон имеет степень окисления + 8:



Оксид ксенона (VIII) XeO_4 может быть получен при взаимодействии перксената бария с безводной серной кислотой при низких температурах:

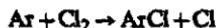


XeO_4 — бесцветный газ, который очень взрывоопасен и разлагается при температурах выше 0 °C:



Из соединений других благородных газов известны KrF_2 , KrF_4 , RnF_2 , RnF_4 , RnF_6 , RnO_3 . Считается, что аналогичные соединения гелия, неона и аргона вряд ли будут когда-нибудь получены в виде индивидуальных веществ.

Тем не менее химические соединения гелия, неона и аргона существуют в виде так называемых эксимерных молекул, т. е. молекул, у которых устойчивы возбужденные электронные состояния и неустойчиво основное состояние. Например, при электрическом возбуждении смеси аргона и хлора возможна газофазная реакция



с образованием эксимерной молекулы $ArCl$. Аналогично, при реакциях возбужденных атомов благородных газов можно получить целый набор двухатомных молекул, таких, как He_2 , Ne_2 , NeF и т. д. Все эти молекулы неустойчивы и не могут быть выделены в виде индивидуальных веществ, однако их можно зарегистрировать и изучить строение их молекул с помощью спектроскопических методов.

§ 21.3. Применение благородных газов

Благодаря своим незаурядным физическим и химическим свойствам благородные газы широко применяются в технике и в научных исследованиях.

Жидкий гелий используется в лабораторных исследованиях для получения сверхнизких температур (ниже 4 К). Смесь 80% гелия и 20% кислорода представляет собой искусственную атмосферу для дыхания водолазов. Гелий — самый легкий после водорода газ, поэтому его часто используют для наполнения дирижаблей, аэростатов и зондов. Подъемная сила гелия на воздухе составляет 93% от подъемной силы водорода.

Неон, аргон, криптон и ксенон широко используются в светотехнике для производства газоразрядных трубок. При прохождении тока через неоновые или аргоновые трубы газ начинает светиться за счет электронных переходов типа (* — обозначает возбужденное состояние атома):



Цвет излучения зависит от давления газа.

Аргон — самый дешевый из благородных газов. Поэтому именно он используется в тех случаях, когда необходимо создать инертную атмосферу, например при проведении химических реакций, продукты которых реагируют с кислородом воздуха.

ЧАСТЬ III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 22

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 22.1. Предмет органической химии

Органическую химию принято определять как *химию соединений углерода*. Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать *миллионы соединений*, излучению которых посвящена целая область — *органическая химия*.

Несколько причин обусловили проявление углеродом выше отмеченных свойств. Доказано, что энергия связи (прочность связи) C—C сопоставима с прочностью связей C—O. Для сравнения укажем, что связь Si—O намного прочнее связи Si—Si. Углерод обладает возможностью проявлять не одну, а целых три разновидности гибридизации орбиталей: в случае sp^3 -гибридизации образуются четыре гибридных орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию; с их помощью образуются простые *коvalентные связи*; в случае sp^2 -гибридизации образуются три гибридные орбитали, ориентированные в одной плоскости, и с их помощью образуются *двойные кратные связи*; наконец, с помощью двух sp -гибридизованных орбиталей, имеющих линейную ориентацию, между атомами углерода возникают *тройные кратные связи*. Сейчас хорошо известно, что атомы углерода способны образовывать простые, двойные и тройные связи не только друг с другом, но также и с другими элементами. Таким образом, современная теория строения молекул (ее основы см. в гл. 3) объясняет и огромное число органических соединений, и зависимость свойств этих соединений от их химического строения. Она же полностью подтверждает основные принципы *теории химического строения*, разработанной во второй половине XIX в., в которую решающий вклад внесла научная школа выдающегося русского химика А. М. Бутлерова.

Основные положения этой теории (иногда ее называют *структурной*) сводятся к следующему:

1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;

2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;

3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, отражающую ее строение. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление изомерии, открытую в 1830 г., — существование веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.

Существование изомеров потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и структурных формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле каждого изомера.

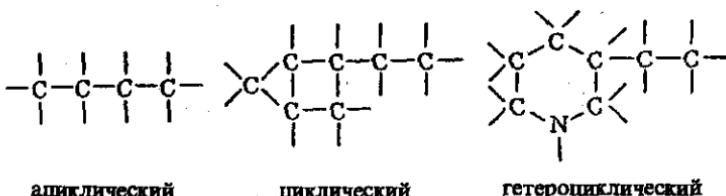
Структурная формула — изображение химических связей между атомами в молекуле с учетом их валентности (см. гл. 3).

§ 22.2. Классификация органических соединений

Классификация. Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять углеродный скелет и функциональные группы.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

Типы углеродных скелетов. Углеродные скелеты разделяют на ациклические (не содержащие циклов), циклические и гетероциклические.



В гетероциклическом скелете в углеродный цикл включается один или несколько атомов, отличных от углерода. Исторически сложилась традиция не рассматривать такие гетероатомы как

функциональные группы, а считать их частью углеродного скелета.

В самих углеродных скелетах полезно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют *первичным*, с двумя — *вторичным*, тремя — *третичным* и четырьмя — *четвертичным*.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи углерод — углерод, называют *насыщенными*, соединения с кратными углерод-углеродными связями называют *ненасыщенными*. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют *углеводородами*.

Углеводороды признаны в органической химии *родоначальными*. Разнообразные соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

Функциональные группы. В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют *функциональными группами*.

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу. Важнейшие группы приведены в табл. 22.1.

Таблица 22.1. Важнейшие функциональные группы

Функциональная группа		Класс соединения
обозначение	название	
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов
-OH	Гидроксил	Спирты, фенолы
$\begin{array}{c} \backslash \\ C=O \end{array}$	Карбонил	Альдегиды, кетоны
$\begin{array}{c} / \\ -C \backslash O \\ \backslash \\ OH \end{array}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты
-NH ₂	Аминогруппа	Амины
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитросоединения

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют *полифункциональными*.

Для описания органических соединений полезным является понятие гомологического ряда.

Гомологический ряд образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу — CH_2 — и обладающие сходными химическими свойствами.

§ 22.3. Номенклатура органических соединений

Современная номенклатура должна быть систематической и международной, чтобы специалисты всего мира могли отобразить в названии структуру соединения и, наоборот, по названию однозначно представить структуру. В настоящее время признана *систематическая номенклатура ИЮПАК* (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Среди вариантов систематических номенклатур, рекомендемых ИЮПАК, наиболее распространенной является *заместительная номенклатура*. Само название номенклатуры показывает, что в соединении выделяется некая *основа*, в которой произведено *замещение* атомов водорода на иные атомы или группы. Для понимания общих принципов построения названий органических соединений по заместительной номенклатуре необходимо в первую очередь усвоить номенклатуру углеводородов. Вместе с тем правила ИЮПАК позволяют употреблять названия органических соединений, построенные на основе устаревших *три-вильной* и *рациональной* номенклатур. Правила использования этих номенклатур изложены ниже.

По правилам ИЮПАК название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.

В заместительной номенклатуре название соединения представляет собой составное слово, корень которого включает название родоначальной структуры. Названия заместителей обозначаются префиксами (приставками) и суффиксами.

Заместитель — это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре.

Функциональная группа — это атом или группа атомов неуглеводородного характера, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

Характеристическая группа — это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой. Для построения названия в первую очередь определяют тип характеристической группы (если она присутствует). Когда характеристических групп в соединении несколько, то выделяют *старшую характеристическую группу*. Для характеристических групп условно установлен порядок старшинства. В табл. 22.2 эти группы приведены в порядке

убывания старшинства. Затем определяют родоначальную структуру, в которую обязательно должна входить старшая характеристическая группа.

Таблица 22.2. Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
Панклас старшинств	—(C)OON*	-овая кислота
	—COOH	-карбоновая кислота
	—SO ₃ H	-сульфокислота
	—(C)H = O	-аль
	—CH = O	-карбальдегид
	C = O	-он
	—OH	-ол
	—SH	-тиол
	—NH ₂	-амин
Панклас заместителей	—NO ₂	нитро-
	—OR	алкокси-
	—F, —Cl, —Br, —I (—Hal)	фтор-, хлор-, бром-, иод- (галоген-)
		—

* Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

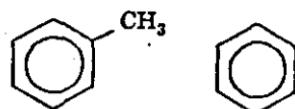
Как видно из табл. 22.2, некоторые характеристические группы, а именно галогены, нитро- и алкоксигруппы, отражаются в общем названии только в виде префиксов, например бромметан, этоксистан, нитробензол.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, то цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

В группе циклических углеводородов особо выделяются *ароматические углеводороды*, для которых характерно наличие в молекуле бензольного кольца. Некоторые широко известные представители ароматических углеводородов и их производных имеют тривиальные названия, использование которых разрешено

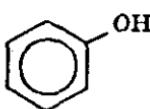
правилами ИЮПАК: бензол, толуол, фенол, бензойная кислота;



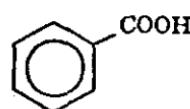
TO JUOJU



бензоль



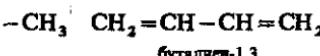
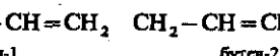
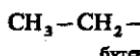
Фенол



бензойная кислота

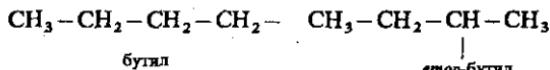
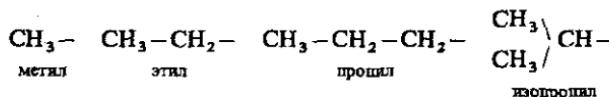
Следует обратить внимание на то, что радикал C_6H_5- , образованный из бензола, называется *фенил*, а не *бензил*. *Бензилом* называют радикал $C_6H_5CH_2-$, образованный из толуола.

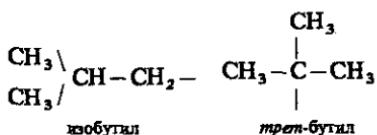
Составление названия органического соединения. Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (например, *мет-*, *эт-*, *проп-*, *бут-*, *пент-*, *гекс-* и т. д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности, *-ан*, если в молекуле нет кратных связей, *-ен* при наличии двойных связей и *-ин* для тройных связей, например пентан, пентен, пентин. Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается число таких связей, например: *-диен*, *-триен*, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):



Далее в суффикс выносится название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-метил; 2-хлор и т. п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т. д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

Предельные углеводородные радикалы:





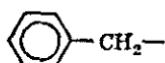
Непредельные углеводородные радикалы:



Ароматические углеводородные радикалы:

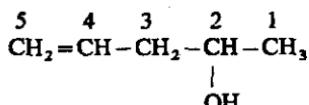


фенил



бензил

В качестве примера назовем следующее соединение:



1) выбор цепи однозначен, следовательно, корень слова — *пент*; далее следует суффикс *-ен*, указывающий на наличие кратной связи;

2) порядок нумерации обеспечивает старшей группе (*-OH*) наименьший номер;

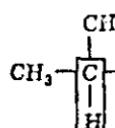
3) полное название соединения заканчивается суффиксом, обозначающим старшую группу (в данном случае суффикс *-ол* указывает на наличие гидроксильной группы); положение двойной связи и гидроксильной группы указывается цифрами.

Следовательно, приведенное соединение называется *пентен-4-ол-2*.

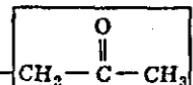
Тривиальная номенклатура представляет собой совокупность несистематических исторически сложившихся названий органических соединений (например, ацетон, уксусная кислота, формальдегид и т. д.). Важнейшие тривиальные названия вводятся в тексте при рассмотрении соответствующих классов соединений.

Рациональная номенклатура позволяет строить название вещества на основании его структуры с более простым соединением, выбранным в качестве прототипа. Способ такого построения иллюстрируют следующие примеры:

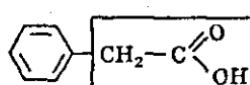
прототипы: (метан)



ацетилацетон
(ацетон)



фенилуксусная кислота
(уксусная кислота)



§ 22.4. Изомерия органических соединений

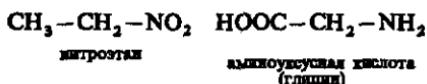
Выше было показано, что способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров. Все изомеры делят на два больших класса — *структурные изомеры* и *пространственные изомеры*.

Структурными называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений (с разным порядком соединения атомов).

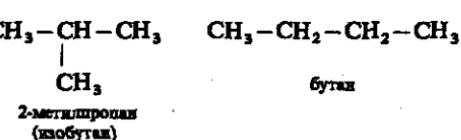
Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

Структурные изомеры. В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

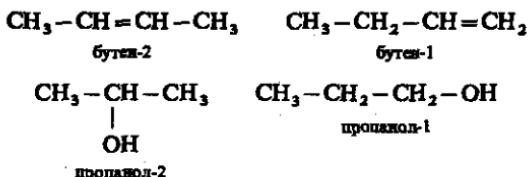
1) соединения, содержащие различные функциональные группы и относящиеся к различным классам органических соединений, например:



2) соединения, отличающиеся углеродными скелетами:



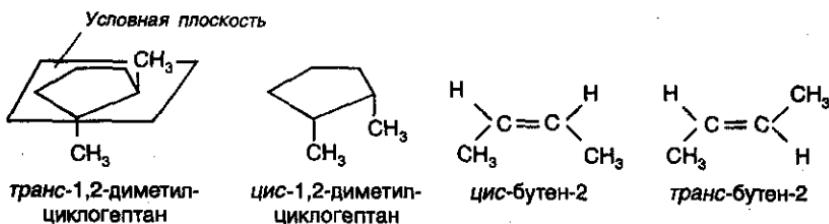
3) соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:



Пространственные изомеры (стереоизомеры). Стереоизомеры можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заме-

стители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис*-) или по разные стороны (*транс*-) от этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.



Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом.

Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметрический (хиальный) центр — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, содержащая один асимметрический центр:



Схема наглядно демонстрирует, что оптическая изомерия характерна для молекул, которые не совпадают со своим зеркальным отображением.

На схеме использован следующий прием изображения трехмерных структур в плоскости («на листе бумаги»): связи, лежащие в плоскости листа, изображают обычными сплошными линиями; связи, направленные от нас, за плоскость листа бумаги, изображаются пунктирными линиями; связи, направленные от листа бумаги к читателю, изображаются клинообразными линиями.

§ 22.5. Электронные эффекты и реакционная способность органических соединений

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы

могут различаться по значению электроотрицательности (см. гл. 3). Электроотрицательности в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как *полярность и прочность (энергия образования)*. В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей *s*-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридизованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых *электронных эффектов*.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой «дельта» (δ). Атом, «оттягивающий» электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют *электроакцептором*. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т. е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться *электронодонором*.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется *индуктивным эффектом I*.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей обозначается прямыми стрелками.

В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроноакцепторные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект).

Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект).

$+I$ -эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т. е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.). Большинст-

во функциональных групп проявляют — *I*-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена метильная группа проявляет + *I*-эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3 -гибридном состоянии, а sp^2 -гибризованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность:



При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная π -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называют *мезомерным эффектом* (*M*). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

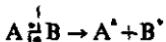
Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет *реакционную способность молекулы*.

§ 22.6. Общая характеристика

Приступая к изучению химического поведения органических соединений, необходимо первоначально ознакомиться с некоторыми общими подходами к оценке их реакционной способности.

В ходе реакции в молекулах реагирующих веществ разрываются одни химические связи и образуются другие. Органические реакции классифицируются по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

Радикальные реакции — это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:



Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется *свободным радикалом*.

Ионные реакции — это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:



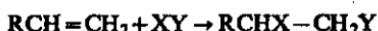
В результате гетеролитического разрыва связи получаются заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (*нуклеофил*) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (*электрофил*) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

Кроме того, в органической химии реакции часто классифицируются так же, как и в неорганической химии, — по структурному признаку (см. табл. 1.1 § 1). В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующего в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

1) *реакции присоединения A* (*addition*), например:



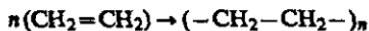
2) *реакции замещения S* (*substitution*), например:



3) *реакции отщепления E* (*элиминирования — elimination*), например:



4) *реакции полимеризации*, например:



Для большинства рассматриваемых в органической химии реакций используют символы, состоящие из букв A, S, E, обозначающих тип реакции по характеру изменений в молекуле, а также *нижнего индекса R*, *E* и *N*, обозначающего характер частицы, атакующей реакционный центр молекулы: R — *radical* (радикал), E — *electrophile* (электрофил), N — *nucleophile* (нуклеофил).

В соответствии с вышеизложенным хлорирование метана под действием света (см. гл. 23) классифицируют как радикальное замещение *S_R*, присоединение галогенов к алканам (см. гл.

24) — как электрофильное присоединение A_E , а гидролиз алкилгалогенидов (см. гл. 27) — как нуклеофильное замещение S_N .

Многообразие органических реакций, конечно же, не исчерпывается четырьмя приведенными выше типами реакций — достаточно назвать еще реакции окисления и восстановления, крекинга, поликонденсации и т. д. Все перечисленные типы реакций рассматриваются в последующих разделах.

Глава 23 НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 23.1. Алканы

В соответствии со строением углеродного скелета углеводороды делят на *алифатические* (с открытой углеродной цепью) и *циклические* (с замкнутой углеродной цепью). В зависимости от типа связей между атомами углерода как алифатические, так и циклические углеводороды делят на *насыщенные*, содержащие только σ -связи, и *ненасыщенные*, содержащие как σ -, так и π -связи.

К насыщенным углеводородам принадлежат *алканы* и *циклоалканы*.

Алканы являются насыщенными, или предельными, углеводородами, поскольку все свободные валентности атомов углерода заняты (полностью «насыщены») атомами водорода. Простейшим представителем алканов служит метан C_1H_4 . Начиная с него, можно построить ряд, в котором каждый последующий углеводород отличается от предыдущего на одну группу C_2H_2 . Члены этого ряда называются гомологами, а сам ряд — гомологическим. Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} .

По систематической номенклатуре ИЮПАК первым четырем членам гомологического ряда алканов присвоены их исторически сложившиеся названия — метан, этан, пропан, бутан. Названия остальных алканов с нормальной, т. е. неразветвленной углеродной цепью, составляются из греческого или латинского названий числительного, соответствующего числу атомов углерода в цепи, с добавлением суффикса *-ан*. Так, греческое название числительного 5 — «пента», отсюда углеводород C_5H_{12} называется пентан. Для этого же соединения можно встретить название *и-пентан*, что подчеркивает наличие нормальной цепи.

Начиная с бутана и далее для каждого нормального алкана существуют *структурные изомеры* с разветвленной цепью. Названия структурных изомеров составляют по обычным правилам систематической номенклатуры.

Атомы углерода различаются по местоположению в цепи. Атом углерода, стоящий в начале цепи, связан только с одним

соседним атомом углерода и называется *первичным*. Атом углерода, связанный с двумя другими атомами углерода, называется *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Очевидно, что в молекулах нормальных алканов содержатся первичные (на концах цепи) и вторичные (в цепи) атомы углерода. Третичные и четвертичные атомы содержатся только в алканах с разветвленной цепью. Все эти атомы углерода несколько различаются по реакционной способности.

Структурная изомерия обуславливает и многообразие углеводородных *радикалов*. Углеводородный радикал получается, если от молекулы алкана отнять один атом водорода. Этот термин не следует путать с понятием «*свободный радикал*», характеризующим атом с неспаренным электроном.

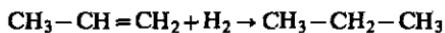
Название радикала производят от названия соответствующего алкана с заменой суффикса *-ан* на суффикс *-ил*. В общем виде радикалы, произведенные от алифатических углеводородов, называют *алкильными* и обозначают буквой R.

Изомерия радикалов начинается с пропана, для которого возможны два изомерных радикала. Если атом водорода отнять от первичного атома углерода, то получится радикал пропил (*н-пропил*), если от вторичного — получится радикал изопропил.

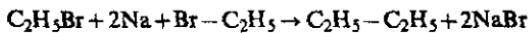
Физические свойства. В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов ($C_1 - C_4$) — газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана ($C_5 - C_{17}$) — жидкости, начиная с C_{18} и выше — твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т. е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы.

Алканы практически нерастворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол, тетрахлорметан и др.

Способы получения. 1. Из *ненасыщенных углеводородов*. Взаимодействие алканов с водородом происходит в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pd) при нагревании:



2. Из *галогенопроизводных*. При нагревании моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода (*реакция Вюрца*):

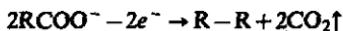


Подобную реакцию не проводят с двумя разными галогенозамещенными алканами, поскольку при этом получается смесь трех различных алканов.

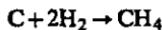
3. Из солей карбоновых кислот. При сплавлении безводных солей карбоновых кислот с щелочами получаются алканы, содержащие на один атом углерода меньше по сравнению с углеродной цепью исходных карбоновых кислот:



4. Электролитическое окисление анионов органических кислот на инертных анодах электролизера (см. § 11.4):

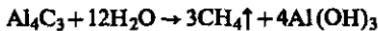


В электрической дуге, горящей в атмосфере водорода, возможно получение метана:



Такая же реакция идет при нагревании углерода в атмосфере водорода до 400 — 500 °С при повышении давления в присутствии катализатора. Другие углеводороды подобным способом получать не удается.

В лабораторных условиях метан часто получают из карбида алюминия:



Химические свойства. В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами, с концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями — перманганатом калия KMnO_4 и т. п.

Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ -связей С—С и С—Н, а также их неполярностью. Неполярные связи С—С и С—Н в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны *радикальные реакции*, в результате которых получаются соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму *радикального замещения*, обозначаемого символом S_R (от англ. substitution radicalic). По этому механизму легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода.

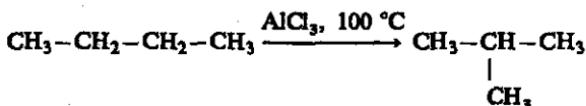
1. Галогенирование. При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов отmono- до полигалогенозамещенных алканов. Общая схема этой реакции показана на примере метана:



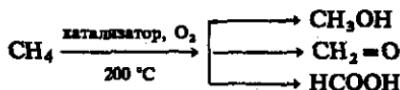
2. Нитрование (реакция Коновалова). При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при 140°C и небольшом давлении протекает радикальная реакция:



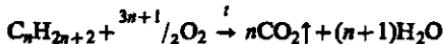
3. Изомеризация. Нормальные алканы при определенных условиях могут превращаться в алканы с разветвленной цепью:



4. Окисление. При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов могут быть получены метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота:



На воздухе алканы сгорают до CO_2 и H_2O :



§ 23.2. Циклоалканы

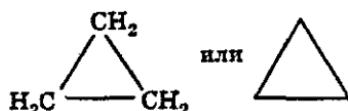
Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} . Точно такой же формулой описывается гомологический ряд алкенов, из чего следует, что каждому циклоалкану изомерен соответствующий алкан — это пример так называемой межклассовой изомерии.

По размеру цикла циклоалканы делятся на ряд групп, из которых особыми свойствами обладают *малые* (C_3 , C_4) циклы.

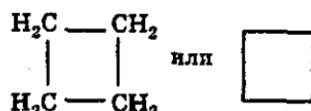
Названия циклоалканов строятся путем добавления приставки *цикло-* к названию алкана с соответствующим числом атомов

углерода. Нумерацию в цикле производят таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера.

Структурные формулы циклоалканов обычно записывают в сокращенном виде, используя геометрическую форму цикла и опуская символы атомов углерода и водорода:



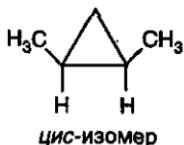
циклопропан



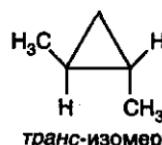
циклогобутан

Структурная изомерия циклоалканов обусловлена размером цикла (например, циклобутан и метилциклопропан — изомеры) и положением заместителей в цикле (например, 1,1- и 1,2-диметилбутан).

Для циклоалканов характерен еще один вид изомерии — пространственная изомерия, связанная с различным расположением заместителей относительно плоскости цикла. При их расположении по одну сторону от плоскости цикла получается *цис*-изомер, по разные стороны — *транс*-изомер. Например, в молекуле 1,2-диметилциклопропана две группы CH_3 , могут находиться по одну сторону от плоскости цикла (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер):



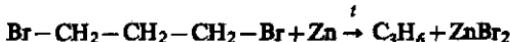
цис-изомер



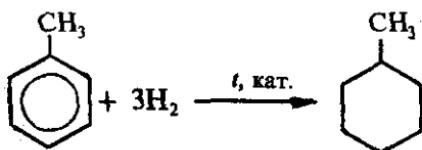
транс-изомер

Физические свойства. Первые два члена этого ряда — газы, C_5-C_{16} — жидкости, начиная с C_{17} и выше — твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклоалканов несколько выше, чем у алканов при одинаковом числе атомов углерода.

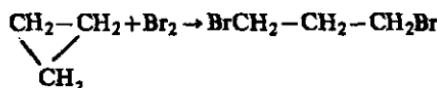
Способы получения. Общим способом получения циклоалканов является действие металлов на дигалогенпроизводные алканов, например:



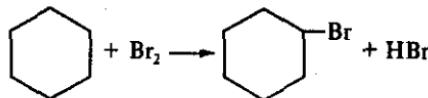
Соединения ряда циклогексана получают гидрированием ароматических углеводородов, например:



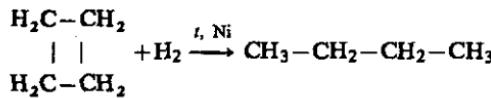
Химические свойства. В строении циклоалканов имеется ряд особенностей, определяющих их химические свойства. Малые циклы (особенно циклопропан) неустойчивы и способны к разрыву, поэтому они склонны к реакциям *присоединения*, напоминая ненасыщенные соединения. Так, циклопропан присоединяет бром с разрывом цикла, образуя 1,3-дигидробромпропан (реакция идет труднее, чем с пропеном):



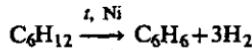
«Обычные» циклы (C_6 и выше) очень устойчивы и вступают только в реакции замещения, подобно алканам:



Циклопропан и циклобутан могут *присоединять даже водород*, давая соответствующие нормальные алканы. Присоединение происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора:



Дегидрирование циклогексана в присутствии никелевого катализатора приводит к образованию бензола:



Глава 24

АЛКЕНЫ И АЛКАДИЕНЫ

§ 24.1. Алкены

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, двойная связь является сочетанием σ - и π -связей (см. рис. 3.11, 3.12). Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} .

По систематической номенклатуре названия алкенов строятся так, что в названии алкана, соответствующего этой родоначальной структуре, суффикс *-ан* заменяется на *-ен*. В случае разветвления главной считается цепь, содержащая двойную связь, даже если эта цепь и не является самой длинной.

Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, имеют суффикс *-енил*. Некоторые радикалы имеют тривиальные названия, например, *винил* (этенил), *алил* (пропенил).

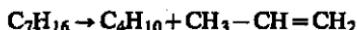
Структурная изомерия алкенов обусловлена не только строением углеродного скелета, как это свойственно алканам, но и положением двойной связи в главной углеродной цепи. Первым гомологом, для которого осуществляется изомерия с учетом этих двух признаков, является алкен C_4H_8 .

Пространственная изомерия алкенов обусловлена наличием в молекуле двойной связи и различным расположением заместителей относительно плоскости π -связи. Многие алкены могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

Физические свойства. По физическим свойствам алкены мало отличаются от алканов с тем же числом атомов в молекуле. Низшие гомологи C_2 — C_4 при нормальных условиях — газы, C_5 — C_{17} — жидкости, высшие гомологи — твердые вещества. Алкены нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Способы получения. Алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза. В природе они практически не встречаются, поэтому разработано много методов получения алкенов различного строения.

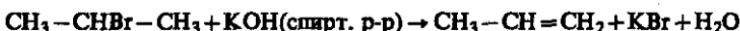
1. **Крекинг алканов.** Крекингом обычно называют процессы химических превращений органических соединений, происходящие при высокой температуре. Крекинг алканов является важнейшим промышленным способом получения алкенов из высококипящих фракций нефти. Под действием сильного нагревания (до 700 °C) в молекулах алканов гомолитически расщепляются σ -связи C—C, при этом образуется смесь низкомолекулярных алканов и алкенов:



2. Реакции элиминирования. Эта группа реакций лежит в основе большинства способов получения алканов.

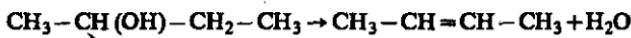
Элиминирование — это отщепление двух атомов или группы атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи. Общая схема реакций элиминирования представлена в § 22.6. Атомы углерода при элиминировании переходят из sp^3 -в sp^2 -гибридное состояние. Исходными веществами могут служить представители разных классов органических соединений.

а) Дегидрогалогенирование происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды:

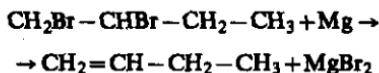


В молекуле 2-бромпропана атом водорода отщепляется от любого из соседних атомов углерода, так как они равнозначны. В случаях, когда соседние атомы углерода не одинаковы, отщепление атома водорода происходит преимущественно от *наименее гидрогенизированного* атома углерода (т. е. имеющего наименьшее число атомов водорода). Эта закономерность носит название *правила Зайцева*.

б) Дегидратация спиртов происходит при их нагревании с серной кислотой или пропускании паров спирта над катализатором:



в) Дегалогенирование происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами:



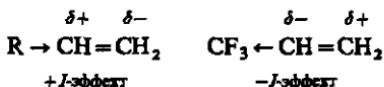
г) Дегидрирование алканов проводят при 500 °C в присутствии катализатора:



Химические свойства алканов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Электронное облако π -связи подвергается атаке электрофильными агентами. Поэтому многие реакции алканов протекают по механизму *электрофильного присоединения*, обозначаемому символом A_E (от англ. addition electrophilic). Реакции электрофильного присоединения — это ионные процессы, протекающие в несколько стадий.

Характерной особенностью электронного облака π -связи является его подвижность. Под влиянием заместителей элект-

ронная плотность π -связи может смещаться к одному из атомов углерода. π -Связь тогда становится полярной, а на атомах углерода, соединенных двойной связью, возникают частичные заряды. Увеличение полярности в конечном счете может привести к гетеролитическому разрыву π -связи:

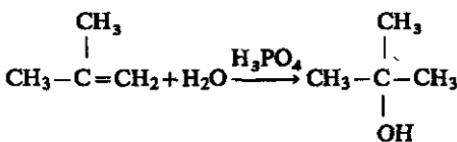


1. Гидрогалогенирование. При взаимодействии алканов с галогеноводородами (HCl , HBr) образуются галогеналканы, причем если исходный алкан несимметричен, то реакция протекает по правилу Марковникова.

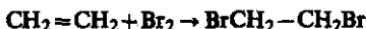
Правило Марковникова: при присоединении полярных молекул типа HX к несимметричным алканам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи. Так, например:



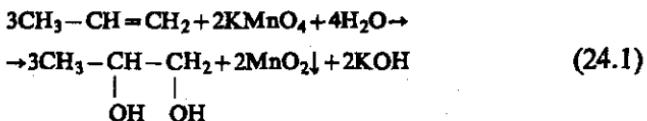
2. Гидратация. При взаимодействии алканов с водой в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) образуются спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и являются источниками протонов. Присоединение воды идет по правилу Марковникова:



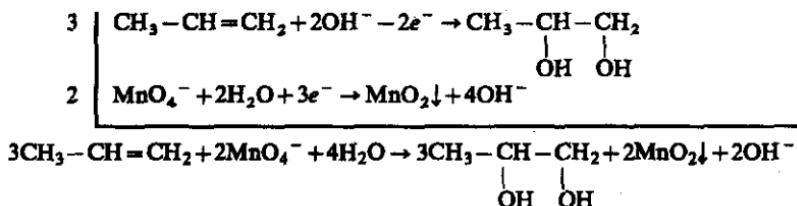
3. Галогенирование. При добавлении к алкану брома (в виде бромной воды) бурая окраска брома быстро исчезает. Эта реакция является качественной на двойную связь:



4. Окисление. При окислении алканов перманганатом калия $KMnO_4$ в нейтральной или слабощелочной среде происходит разрыв π -связи и присоединение гидроксильной группы к каждому атому углерода, т. е. реакция гидроксилирования. В результате реакции окрашенный раствор перманганата калия быстро обесцвечивается и выпадает коричневый осадок оксида марганца (IV) (см. § 20.3). Эта реакция, как и предыдущая, является качественной на двойную связь:

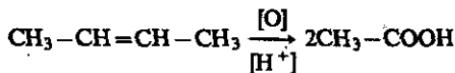


В связи с тем что органические соединения при окислении образуют наряду с основными ряд «побочных» продуктов, возникают трудности в уравнивании этих реакций. Эти трудности легко преодолеваются при использовании метода электронно-ионного баланса:

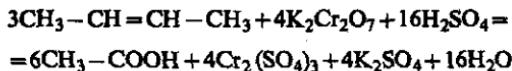


В тех же случаях, когда в ходе органической реакции важны лишь основные органические продукты окисления или восстановления, сложилась традиция записывать эти реакции в виде схем с обозначением процесса окисления символом элемента кислорода в квадратных скобках [O] (над стрелкой) и процесса восстановления — символом элемента водорода [H]; под стрелкой может быть указана среда и т. п.

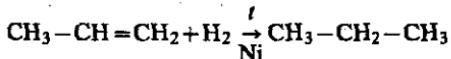
Так, при окислении перманганатом калия в кислой среде или хромовой смесью происходит полный разрыв двойной связи с образованием продуктов окисления. Эту реакцию называют окислительным расщеплением двойной связи. Например, из молекулы бутена-2 в результате окислительного расщепления образуются две молекулы уксусной кислоты; схематично реакция записывается просто:



Написание же полного уравнения данной ОВ реакции вновь потребовало бы привлечение метода электронно-ионного баланса:

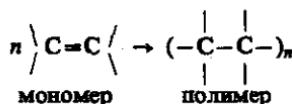


5. Восстановление (гидрирование) алканов происходит под действием металлических катализаторов:



6. Реакции полимеризации. Особым типом реакций присоединения к алканам является их полимеризация, которая может катализироваться как электрофилами, так и радикалами или соединениями переходных металлов.

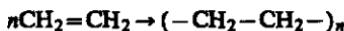
Реакция полимеризации — это последовательное присоединение молекул невысасыщенных соединений друг к другу с образованием высокомолекулярного продукта — полимера. Молекулы алкена, вступающие в реакцию полимеризации, называются **моно-мерами**:



Полимеризация — это цепная реакция, и, для того чтобы она началась, необходимо активировать молекулы мономера с помощью так называемых инициаторов. Такими инициаторами реакции могут быть свободные радикалы или ионы (катионы, анионы). В зависимости от природы инициатора различают radicalnyy, kationnyy ili anionnyy mehanizmy polimerizatsii.

Наиболее распространенными полимерами углеводородной природы являются полизтилен и полипропилен.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена:



Полипропилен получают стереоспецифической полимеризацией проилена (пропена). Стереоспецифическая полимеризация — это процесс получения полимера со строго упорядоченным пространственным строением.

К полимеризации способны многие другие соединения — производные этилена, имеющие общую формулу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, где X — различные атомы или группы атомов.

§ 24.2. Диеновые углеводороды

Алкадиенами (диеновыми углеводородами) называются ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

О наличии двух двойных связей в молекуле говорит суффикс **-диен**. Для указания положения каждой двойной связи главную углеродную цепь нумеруют так, чтобы в нее входили обе двойные связи, а атомы углерода, связанные двойными связями, получили наименьшие номера. Для некоторых алкадиенов продолжают использовать тривиальные названия, например *изопрен* (2-метилбутадиен-1,3).

Если двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями (пентадиен-1,4), то такие двойные связи называются изо-

лированными. Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями такие же, как и у алкенов, с той разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

Если двойные связи разделены в цепи только одной σ -связью, то их называют *сопряженными*. В этом случае в молекуле двойные и одинарные связи чередуются, как, например, в бутадиене-1,3 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, который является простейшим сопряженным алкадиеном.

Соединения с чередующимся расположением двойных связей отличаются по свойствам как от алканов, так и от других типов алкадиенов. Особенности химического поведения этих соединений объясняются наличием *сопряжения*.

Сопряжение — это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных *p*-орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.

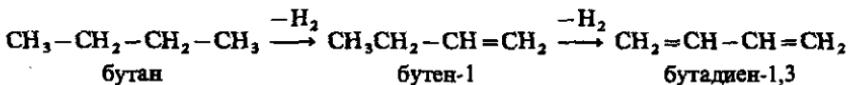
Так, в бутадиене-1,3 все четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Они лежат в одной плоскости и составляют σ -скелет молекулы. Негибридизованные p -орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости σ -скелета и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрывания. Перекрывание происходит не только между атомами C-1 — C-2, C-3 — C-4, но и частично между атомами C-2 — C-3. При перекрывании четырех p -орбиталей происходит образование единого π -электронного облака, т. е. сопряжение двух двойных связей. Этот тип сопряжения называется π,π -сопряжением, так как взаимодействуют орбитали π -связей.

В сопряженной системе π -электроны уже не принадлежат определенным связям. Они делокализованы.

Делокализация электронной плотности — это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам.

Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация π -электронов и тем устойчивее молекула.

Способы получения. Важное промышленное значение имеет бутадиен-1,3, или диинил, так как он является сырьем для производства синтетического каучука. Бутадиен-1,3 получают из бутановой фракции крекинг-процесса нефти. При температуре 600 °С происходит ступенчатое дегидрирование бутана над катализатором (Cr_2O_3 , Al_2O_3) с образованием бутадиена-1,3:

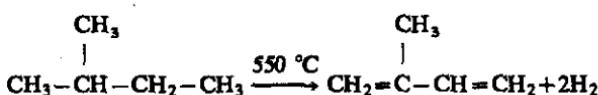


Каталитический способ получения бутадиена-1,3 из этанола был открыт в 1932 г. С. В. Лебедевым. По способу Лебедева

бутадиен-1,3 получается в результате одновременного дегидрирования и дегидратации этанола с катализаторами на основе ZnO и Al_2O_3 :



Другим важным представителем алкадиенов является 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен, представляющий собой легкокипящую жидкость. Изопрен впервые был получен из натурального каучука сухой перегонкой (нагреванием без доступа воздуха). В настоящее время в промышленности изопрен получают в основном из легких фракций углеводородов, образующихся при крекинг-переработке нефти, например, дегидрирования 2-метилбутана на оксидных катализаторах:



Химические свойства. 1. Для алкадиенов характерны реакции **электрофильного присоединения A_E** . Однако в химическом поведении алкадиенов-1,3 есть особенности, связанные с наличием в их молекуле сопряжения. Так, в реакциях присоединения могут быть получены два продукта. Один из них получается за счет присоединения по любой двойной связи (*1,2-присоединение*). В этом случае алкадиен ведет себя подобно алкену. Другой продукт получается в результате *1,4-присоединения*. В этом случае молекула алкадиена ведет себя как единая сопряженная система, и присоединение к ней идет как бы по ее «концам». В получающемся продукте между атомами C-2 — C-3 содержится двойная связь.

Преимущество протекание реакции по тому или иному пути зависит от конкретных условий.

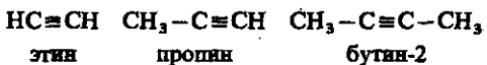
2. *Полимеризацию* алкадиенов на примерах синтеза каучука см. в гл. 36.

Глава 25 АЛКИНЫ

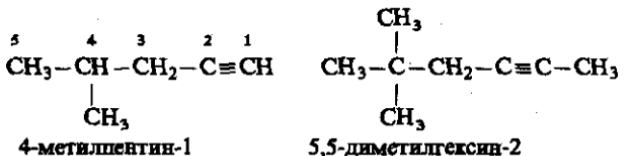
§ 25.1. Общая характеристика

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат *одну* тройную связь. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

По номенклатуре ИЮПАК наличие тройной связи в молекуле обозначается суффиксом *-ин*, который заменяет суффикс *-ан* в названии соответствующего алкана:



Главную углеродную цепь, обязательно включающую тройную связь, нумеруют так, чтобы атомы, связанные тройной связью, получили наименьшие номера:



Тривиальное название первого члена гомологического ряда алкинов — ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Поэтому алкины часто называют ацетиленовыми углеводородами и рассматривают как продукты замещения атомов водорода в ацетилене на углеводородные радикалы, например метилацетилен, диметилацетилен.

Структурная изомерия алкинов, как и алкенов, обусловлена строением углеродной цепи и положением в ней тройной связи. Пространственная изомерия для алкинов не характерна.

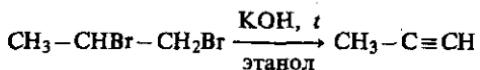
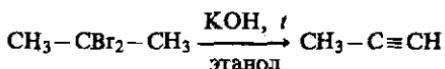
Строение тройной связи детально рассмотрено в § 3.2.

Физические свойства. По физическим свойствам алкины напоминают алканы и алкены. Низшие алкины C_2 — C_4 представляют собой газы, C_5 — C_{16} — жидкости, высшие алкины — твердые вещества. Температуры кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алканов.

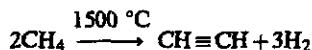
Подобно алканам и алкенам, алкины нерастворимы в воде, но растворимы в неполярных органических растворителях.

§ 25.2. Получение и химические свойства

Способы получения. 1. Общим способом получения алкинов является *реакция дегидрогалогенирования* — отщепления двух молекул галогеноводорода от дигалогензамещенных алканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних атомов углерода (например, 1,2-дibромпропан), либо у одного атома углерода (2,2-дibромпропан). Реакция происходит под действием *спиртового раствора гидроксида калия*:



2. Простейший из алкинов — *ацетилен* — получают в промышленности путем высокотемпературного крекинга метана:



В лаборатории ацетилен можно получить гидролизом карбida кальция холодной водой:



Химические свойства. Тройная связь образуется двумя атомами углерода в *sp*-гибридном состоянии. Две σ -связи расположены под углом 180° , а две π -связи расположены во взаимно перпендикулярных областях (см. рис. 3.10). Наличие π -связей обуславливает способность алкинов вступать в реакции *электрофильного присоединения* A_E . Однако эти реакции для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Объясняется это тем, что π -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

1. *Галогенирование.* Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию дигромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана:



2. *Гидрогалогенирование.* Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации галогеноводорода используют AlCl_3 — сильную кислоту Льюиса. Из ацетиlena при этом можно получить винилхлорид (хлорэтен), который используется для получения важного полимера — поливинилхлорида:



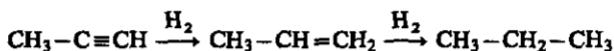
В случае избытка хлороводорода происходит дальнейшее присоединение хлороводорода к хлорэтену:



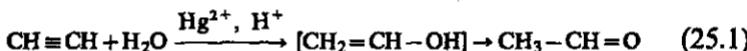
Следует обратить внимание на то, что присоединение второй молекулы HCl происходит в соответствии с правилом Марковникова.

3. *Гидрирование (реакции восстановления).* Алкины присоединяют водород в присутствии металлических катализаторов при

нагревании. Реакция может протекать в две стадии. На первой стадии образуется алкен, а при полном гидрировании — алкан:



4. *Гидратация*. Присоединение воды к алкинам (реакция Кучерова) катализируется солями ртути (II):

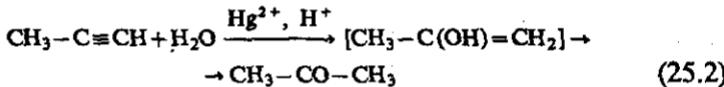


На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором гидроксогруппа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты принято называть *виниловыми или енолами*.

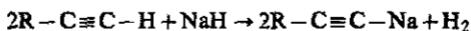
Отличительной чертой большинства енолов является их неустойчивость. В момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом π -связь между атомами углерода разрывается и образуется π -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с двойной связью $\text{C}=\text{C}$.

Реально образование этанола (уксусного альдегида) по реакции (25.1) происходит при пропускании газообразного ацетилена через подогретый водный раствор ($\sim 60^\circ\text{C}$) серной кислоты и сульфата ртути (II).

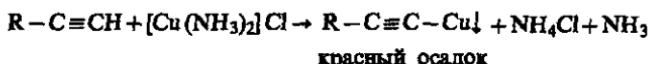
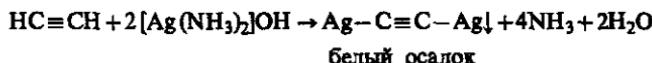
В результате реакции гидратации только *ацетилен* превращается в *альдегид*; гидратация гомологов ацетилена протекает по правилу Марковникова, и образующиеся енолы изомеризуются в *кетоны*. Так, например, пропин превращается в ацетон:



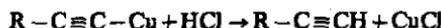
5. *Кислотные свойства*. Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т. е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи $\equiv \text{C} - \text{H}$. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алkenов и алканов, способны образовывать *соли*, называемые *ацетиленидами*:



Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I) (см. образование этих комплексов в § 20.6, 20.8). Эти реакции используют для обнаружения алкинов с тройной связью *на конце цепи*:

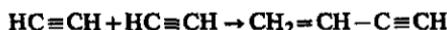


Ацетилениды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:

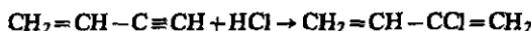


Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами.

6. Полимеризация. В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая *винилацетилен*:



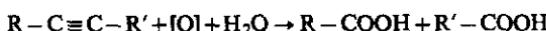
Винилацетилен обладает большой реакционноспособностью; присоединяя хлороводород, он образует *хлоропрен*, используемый для получения *искусственного каучука*:



При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит *тримеризация* ацетилена с образованием бензола:



7. Реакции окисления. Алкины окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия. При этом раствор перманганата калия обесцвечивается, что служит указанием на наличие тройной связи. При окислении в кислой среде обычно происходит расщепление тройной связи и образуются карбоновые кислоты:



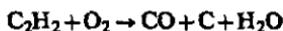
К реакциям окисления, конечно же, относятся и реакции *горения*. Горение ацетилена в кислороде протекает с выделением

большого количества теплоты (сильно экзотермическая реакция):



Высокая температура, развивающаяся в ходе этой реакции ($\sim 3000^\circ\text{C}$), позволяет использовать ее на практике для кислородно-ацетиленовой резки и сварки металлов.

Сгорание ацетилена *на воздухе* оказывается неполным, поскольку ацетилен имеет высокое относительное содержание углерода; в результате он горит ярким конящим пламенем из-за образования углеродных частиц:



Глава 26 АРЕНЫ

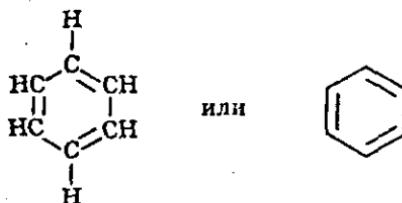
§ 26.1. Общая характеристика

Аренами (ароматическими углеводородами) называются углеводороды, в молекулах которых содержатся одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.

Термин *ароматические* вначале использовался применительно к продуктам природного происхождения, которые имеют ароматный запах. Поскольку среди этих соединений было много таких, которые включают бензольные кольца, термин «ароматический» стали применять к любым соединениям, имеющим кольца.

В современной химии термин «ароматический» используют для любого соединения с одним или несколькими бензольными кольцами, независимо от наличия у них ароматического запаха.

Понятие «бензольное кольцо» сразу требует расшифровки. Для этого необходимо хотя бы коротко рассмотреть строение молекулы бензола. Первая структура бензола была предложена в 1865 г. немецким ученым А. Кекуле:



Эта формула правильно отражает равнозначенность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет

ляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т. е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций.

Строение бензольного кольца. Особенности строения и свойств бензола удалось полностью объяснить только после развития современной квантово-механической теории химических связей. По современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ -связь с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (σ -скелет молекулы бензола).

Каждый атом углерода имеет одну негибридизованную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу (рис. 26.1, а). Все шесть p -электронов взаимодействуют между собой, образуя π -связи, не локализованные в пары, как при образовании обычных двойных связей, а объединенные в единое π -электронное облако. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение (см. § 24.2). Наибольшая π -электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью σ -скелета (рис. 26.1, б).

В результате все связи между атомами углерода в бензole выровнены и имеют длину 0,139 нм. Это значение является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 нм). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (рис. 26.1, в). Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Это значение составляет энергию сопряжения — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола (сравните — энергия сопряжения в бутадиене равна всего 12 кДж/моль).

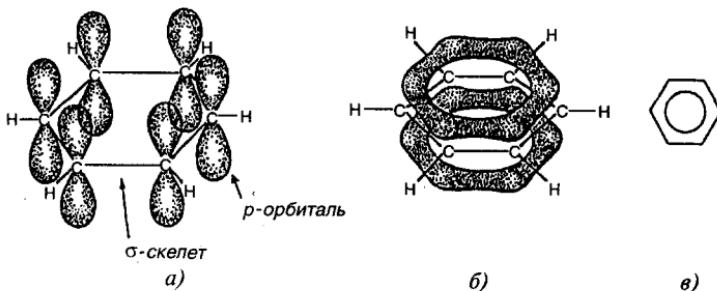
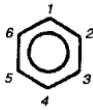
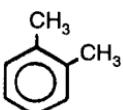
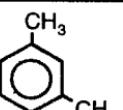
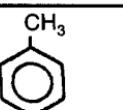
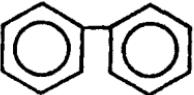
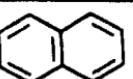
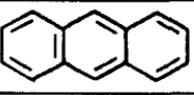


Рис. 26.1. Строение молекулы бензола

Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения,— это привело бы к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

Номенклатура и изомерия. Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол или дифенил), ко второму — *конденсированные (полиядерные)* арены (простейший из них — нафталин). Ниже представлены структурные формулы некоторых наиболее распространенных аренов. Их систематические названия нередко совершенно отличаются от тривиальных. Обратите также внимание на то, как нумеруются атомы углерода в бензольном кольце согласно номенклатурным правилам.

	Систематическое название	Тривиальное название
	Бензол	Бензол
	Метилбензол	Толуол
	1,2-Диметилбензол	<i>ортто</i> -Ксиол (o-ксиол)
	1,3-Диметилбензол	<i>метта</i> -Ксиол (m-ксиол)
	1,4-Диметилбензол	<i>пара</i> -Ксиол (p-ксиол)
	Дифенил	Дифенил
	Нафталин	Нафталин
	Антрацен	Антрацен

Далее мы рассмотрим только гомологический ряд бензола с общей формулой C_nH_{2n-6} . Название аренов гомологического ряда бензола происходит от слова «бензол» с указанием заместителей в бензольном кольце и их положения.

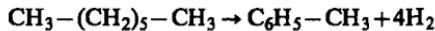
Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре. Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре равнозначны. Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей. Положение заместителей указывают цифрами или приставками: *ортото*- (*o*-), *мета*- (*m*), *пара*- (*p*-) (см. выше на примере диметилбензолов (*ксилолов*)).

Радикалы ароматических углеводородов называются *арильными радикалами*. Радикал C_6H_5 называется *фенил*.

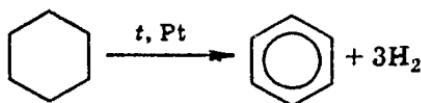
Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в воде нерастворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят с огнем и пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

§ 26.2. Получение и химические свойства

Способы получения. 1. *Из алифатических углеводородов*. При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит *дегидроциклизация* — образование арена с выделением водорода:



2. *Дегидрирование циклоалканов*. Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



3. *Тримеризацией ацетилена* — см. реакцию (25.3).
4. *Получение гомологов бензола по реакции Фриделя — Крафтса* (см. ниже).

5. *Сплавление солей ароматических кислот со щелочью*:

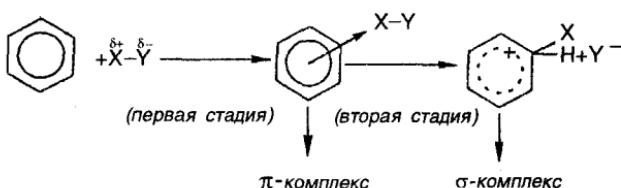


Заметим, что в лабораторных условиях бензол специально не получают. Для химика-органика синтезировать бензол так же бессмысленно, как для неорганика — синтезировать воду.

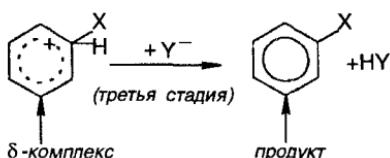
Общая характеристика химических свойств. Обладая подвижной шестеркой π -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение π -электронного облака с двух сторон плоского σ -скелета молекулы (рис. 26.1, б).

Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму *электрофильного замещения*, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution electrophilic).

Механизм электрофильного замещения можно представить следующим образом. Электрофильный реагент XY (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π -комплекс. Ароматическая система при этом еще не нарушается. Эта стадия протекает быстро. На второй, более медленной стадии формируется ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух π -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Ароматичность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся π -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует карбкатион, или σ -комплекс:

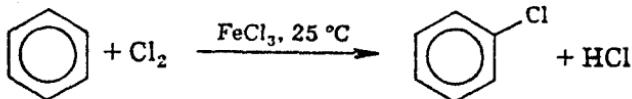


Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом (третья стадия). При этом два электрона возвращаются в π -систему и тем самым восстанавливается ароматичность:

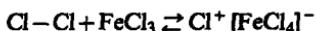


Реакции электрофильного замещения широко используются для синтеза многих производных бензола.

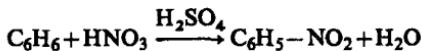
Химические свойства бензола. 1. *Галогенирование*. Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



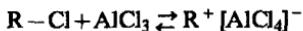
2. *Нитрование*. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой *нитрующей смеси* (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



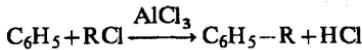
3. *Сульфирование*. Реакция легко проходит под действием «дымящей» серной кислоты (олеума):



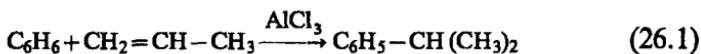
4. *Алкилирование по Фриделю — Крафтсу*. В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



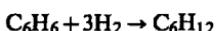
5. Алкилирование алканами. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора AlCl_3 . Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:



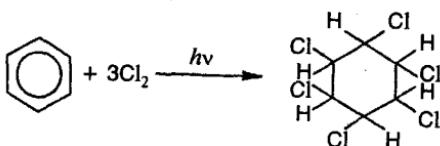
Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму электрофильного замещения S_E .

Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

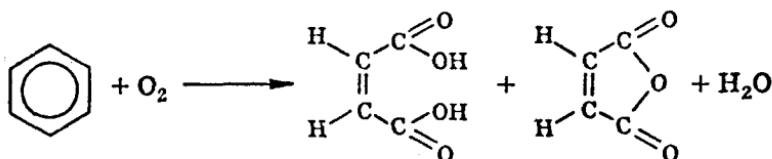
6. Гидрирование. Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомолог бензола — в производные циклогексана:



7. Радикальное галогенирование. Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует твердый продукт — гексахлорциклогексан (гексахлоран) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$:

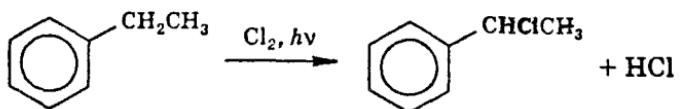


8. Окисление кислородом воздуха. По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании (400°C) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:

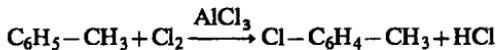


Химические свойства гомологов бензола. Гомологи бензола имеют целый ряд особых химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное кольцо, и наоборот.

Реакции в боковой цепи. По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по свободно-радикальному механизму. Поэтому в отсутствие катализатора при нагревании или УФ-облучении идет радикальная реакция замещения в боковой цепи. Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что замещается *всегда* атом водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом (α -атома углерода).



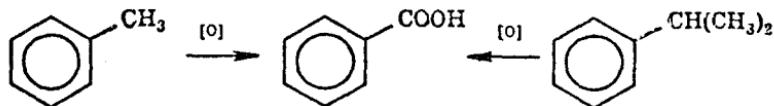
Замещение в бензольном кольце возможно только по механизму S_E в присутствии катализатора AlCl_3 :



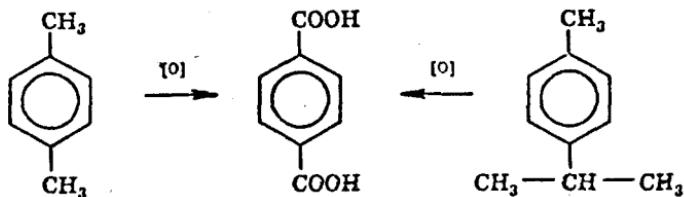
Ниже вы узнаете, какие из трех изомеров хлортолуола образуются в этой реакции.

При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей боковые цепи окисляются. Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается, за исключением α -атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью (любой «длины» и сложности) дают **бензойную кислоту**:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:



§ 26.3. Ориентанты (заместители) первого и второго рода

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

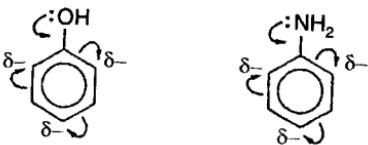
В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через индуктивный эффект (см. § 22.5). В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие мезомерного эффекта.

Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе π -связей, называется мезомерным (M) эффектом.

В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): *электронодонорные и электроноакцепторные*.

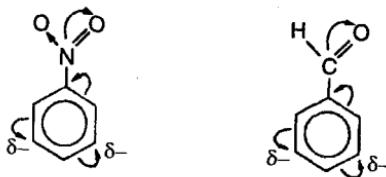
Электронодонорные заместители проявляют +M- и +I-эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся гидроксильная группа —OH и аминогруппа —NH₂. Неподеленная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредоточивается в *ортого-* и *пара-*положениях:



Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

Электроноакцепторные заместители проявляют -M-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся нитрогруппа —NO₂, сульфогруппа —SO₃H, альдегидная —CHO- и карбоксильная —COOH-группы. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце

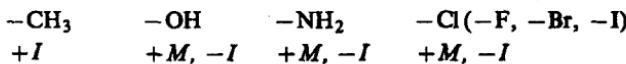
уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в *мета*-положениях:



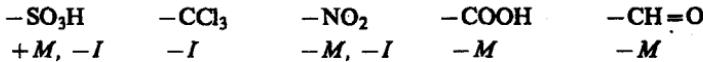
Полностью галогенированные алкильные радикалы (например, $-CCl_3$) проявляют $-I$ -эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют *правилами ориентации*.

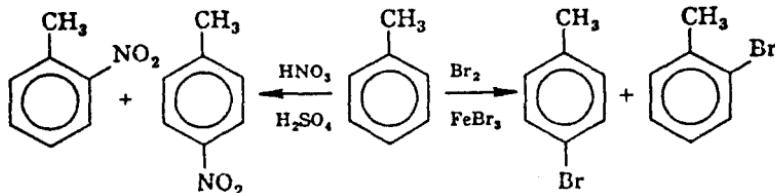
Заместители, обладающие $+I$ -эффектом или $+M$ -эффектом, способствуют электрофильному замещению в *ортого*- и *пара*-положениях бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) первого рода*:



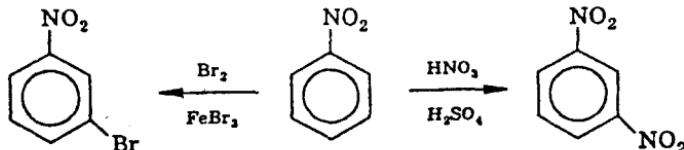
Заместители, обладающие $-I$ -эффектом или $-M$ -эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) второго рода*:



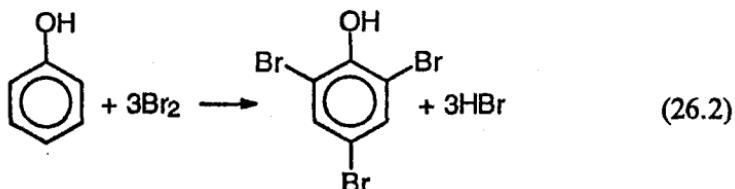
Например, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромируется в *пара*- и *ортого*-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромируется в *мета*-положение:



Помимо ориентирующего действия, заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензольного кольца: ориентанты *первого* рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя. Так, бензол не реагирует с бромом без катализатора, а фенол легко реагирует с бромной водой даже в отсутствие катализатора:



Ориентанты второго рода (и галогены) уменьшают активность бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения и затрудняют вступление второго заместителя.

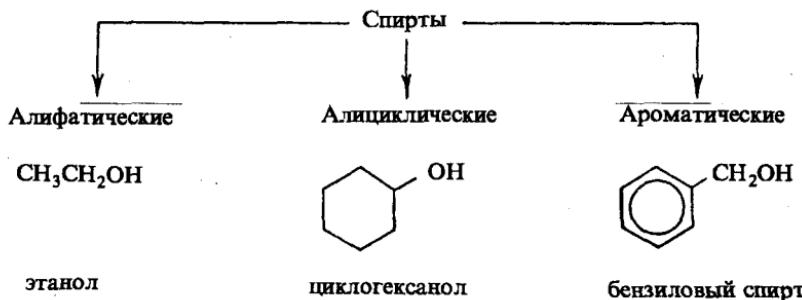
Глава 27

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

§ 27.1. Общая характеристика

Спиртами называют соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала, спирты делятся на *алифатические*, *алициклические* и *ароматические*, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца:



Спирты, у которых гидроксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом, называются фенолами.

В зависимости от числа гидроксильных групп, спирты подразделяют на одно-, двух- и трехатомные. Двухатомные спирты часто называют *гликолями*. Спирты, содержащие несколько групп — OH, объединяют общим названием *многоатомные спирты*.

<i>Одноатомные</i>	<i>Двухатомные</i>	<i>Трехатомные</i>
$\text{CH}_3\text{—OH}$	$\text{CH}_2\text{—CH}_2$	$\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2$
метанол	ОН ОН	ОН ОН ОН
	этандиол-1,2 (этиленгликоль)	пропантриол-1,2,3 (глицерин)

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты *первичные* (RCH_2OH), *вторичные* (R_2CHOH) и *третичные* (R_3COH).

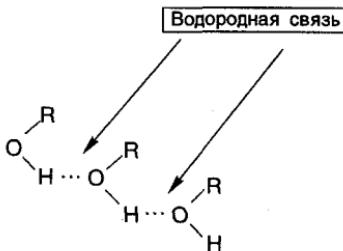
Мы рассмотрим только алифатические спирты (далее — просто спирты) и фенолы.

§ 27.2. Одноатомные спирты

Структурная изомерия предельных одноатомных спиртов определяется строением углеродной цепи и положением гидроксильной группы в цепи. Изомерия двух- и трехатомных спиртов, кроме того, определяется взаимным расположением гидроксильных групп.

По систематической номенклатуре названия спиртов образуют, добавляя суффикс *-ол* к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа.

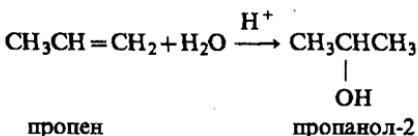
Физические свойства спиртов зависят от строения углеводородного радикала, числа гидроксильных групп и их положения. Первые представители гомологического ряда спиртов — жидкости, высшие — твердые вещества. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С ростом относительной молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает. Высшие спирты практически нерастворимы в воде. Спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению с углеводородами, галогеналканами или аминами. Например, температура кипения этанола составляет 78°C , тогда как у хлорэтана — 13°C , а у этана — минус 88°C . Это объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидким состоянии за счет образования достаточно прочных водородных связей.



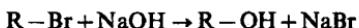
Образование ассоциатов как бы увеличивает массу спирта и понижает его летучесть. Для перехода молекул спирта из жидкого в газообразное состояние требуется дополнительная энергия, необходимая для предварительного разрыва водородных связей. Этим и объясняются высокие температуры кипения спиртов. Наибольшую склонность к образованию водородных связей проявляют первичные спирты. Для вторичных и особенно третичных спиртов способность к ассоциации уменьшается, поскольку образованию водородных связей препятствуют разветвленные углеводородные радикалы.

Способы получения. Исходными соединениями для получения спиртов служат непредельные углеводороды, галогенопроизводные карбонильные соединения (альдегиды и кетоны).

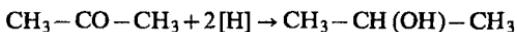
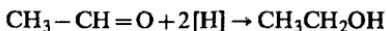
1. *Получение из алканов.* Гидратация алканов протекает по механизму электрофильного присоединения A_E по правилу Марковникова (в присутствии кислотного катализатора). Это один из наиболее важных промышленных способов получения спиртов:



2. *Получение из галогенопроизводных.* Галогеналканы гидролизуются под действием водных растворов щелочей. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения:



3. *Восстановление карбонильных соединений.* При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, при восстановлении кетонов — вторичные:



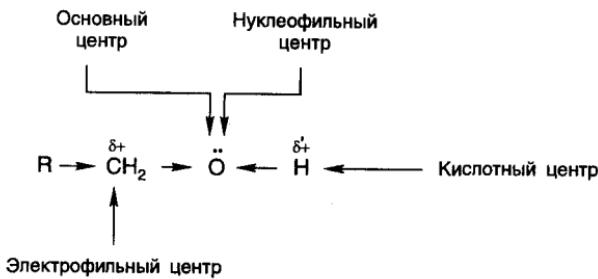
4. Действие реактивов Гриньяра на карбонильные соединения (см. § 28.3).

Химические свойства. Следствием большой электроотрицательности атома кислорода в молекуле спирта является полярность связей $O-H$ и $C-O$. На атомах водорода и углерода, непосредственно связанных с атомом кислорода, возникают частичные положительные заряды.

Полярность связи О—Н предопределяет возможность ее гетеролитического разрыва, и, следовательно, возможно появление ионов водорода, позволяющих рассматривать спирты как слабые кислоты. В то же время наличие в молекуле спирта атома кислорода, имеющего неподеленную пару электронов, предопределяет проявление спиртами свойств оснований.

Связь С—О вследствие ее полярности также способна к гетеролитическому разрыву. Атом углерода, связанный с гидроксильной группой, несет частичный положительный заряд и может выступать в роли электрофильного центра, а следовательно, подвергаться атаке нуклеофильным реагентом. Это означает, что для спиртов возможно протекание реакций нуклеофильного замещения гидроксильной группы.

Благодаря наличию в молекуле спирта атома кислорода с неподеленной парой электронов спирты способны выступать в роли нуклеофильных реагентов в реакциях с другими соединениями.



В результате спирты способны проявлять амфотерные свойства. Различают два основных типа реакций спиртов с участием функциональной группы – OH:

1. Реакции с разрывом связи О – Н: а) взаимодействие спиртов с щелочными и щелочно-земельными металлами с образованием алcoxидов; б) реакции спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием сложных эфиров; в) окисление спиртов под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений. Скорость реакций, при которых раз-

рывается связь О—Н, уменьшается в ряду: первичные спирты > вторичные > третичные.

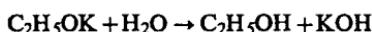
2. Реакции, сопровождающиеся разрывом связи С—О: а) катализитическая дегидратация с образованием алканов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация); б) замещение группы —ОН галогеном, например при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов. Скорость реакций, при которых разрывается связь С—О, уменьшается в ряду: третичные спирты > вторичные > первичные.

Кислотные свойства спиртов выражены очень слабо. Низшие спирты бурно реагируют с щелочными металлами:



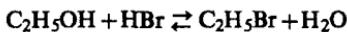
С увеличением длины углеводородного радикала скорость этой реакции замедляется.

В присутствии следов влаги образующиеся алкоголяты разлагаются до исходных спиртов:



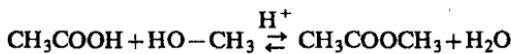
Это доказывает, что спирты — более слабые кислоты, чем вода.

Слабые основные свойства спиртов (как показано выше) обусловлены наличием неподеленной электронной пары на атоме кислорода и проявляются в обратимых реакциях с галогеноводородами:



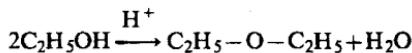
Положение равновесия зависит от соотношения реагентов.

Образование сложных эфиров протекает по механизму нуклеофильного присоединения-отщепления:

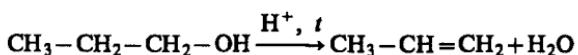


В качестве нуклеофила выступает молекула спирта, атакующая атом углерода карбоксильной группы, несущий частичный положительный заряд. Отличительной особенностью этой реакции является то, что замещение протекает у атома углерода, находящегося в состоянии sp^2 -гибридизации.

Межмолекулярная дегидратация спиртов. При нагревании спирта в присутствии каталитических количеств сильной кислоты происходит отщепление молекулы воды от двух молекул спирта и образуется простой эфир:



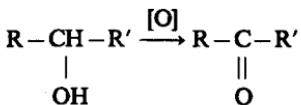
Реакция элиминирования (внутримолекулярная дегидратация) была рассмотрена в § 29.1. Эта реакция проходит с хорошим выходом, при использовании больших количеств кислоты:



Реакции окисления. Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые, в свою очередь, могут окисляться в карбоновые кислоты:



Вторичные спирты окисляются в кетоны:



Третичные спирты более устойчивы к окислению. При действии на них сильных окислителей может происходить расщепление углеродного скелета молекулы третичного спирта с образованием карбоновых кислот и кетонов с меньшим числом углеродных атомов, чем в молекуле исходного третичного спирта. Окисление обычно проводят дихроматом или перманганатом калия с серной кислотой.

§ 27.3. Многоатомные спирты

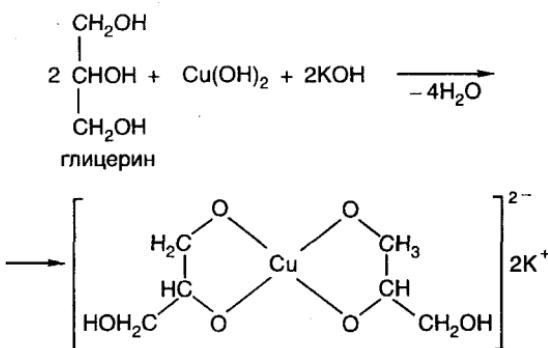
Двух- и трехатомные спирты получают теми же способами, что и одноатомные. В качестве исходных соединений могут быть использованы алкены, галогенопроизводные и другие соединения.

Общим методом синтеза гликолов является окисление алканов перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде [см. реакции (24.1)].

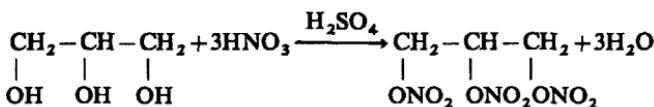
Для двух- и трехатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. Однако в их химических свойствах есть особенности, обусловленные присутствием в молекуле двух и более гидроксильных групп.

Кислотность многоатомных спиртов выше, чем одноатомных, что объясняется наличием в молекуле дополнительных гидроксильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. Поэтому многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, *реагируют со щелочами*, образуя соли. По аналогии с алкоголятами соли двухатомных спиртов называют *гликолятами*, а трехатомных — *глицератами*.

При взаимодействии гидроксида меди (II) с глицерином и другими многоатомными спиртами происходит растворение гидроксида и образуется комплексное соединение *синего цвета*. Эта реакция используется для обнаружения многоатомных спиртов, имеющих гидроксильные группы при соседних атомах углерода — $\text{—CH(OH)}\text{—CH(OH)}\text{—}$:



Для многоатомных спиртов характерно образование сложных эфиров. В частности, при реакции глицерина с азотной кислотой в присутствии катализитических количеств серной кислоты образуется тринитрат глицерина, широко известный под тривиальным названием *нитроглицерин* (последнее название неверно с точки зрения систематической номенклатуры, поскольку в нитросоединениях группа $-\text{NO}_2$ непосредственно связана с атомом углерода):



Заметим, что важнейшему классу сложных эфиров, образованных глицерином и высшими карбоновыми кислотами, — *этирам* посвящен специальный раздел (см. § 30.6).

§ 27.4. Фенолы

Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода, непосредственно связанных с ароматическим кольцом, заменены на гидроксильные группы.

В зависимости от числа гидроксильных групп фенолы делятся на одно-, двух- и трехатомные.

Названия фенолов составляют с учетом того, что для родонаучальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиаль-

ное название «фенол». Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей функцией), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера.

Монозамещенные производные фенола, например метилфенол (крезол), могут существовать в виде трех структурных изомеров — *ортото*-, *мета*- и *пара*-крезолов.

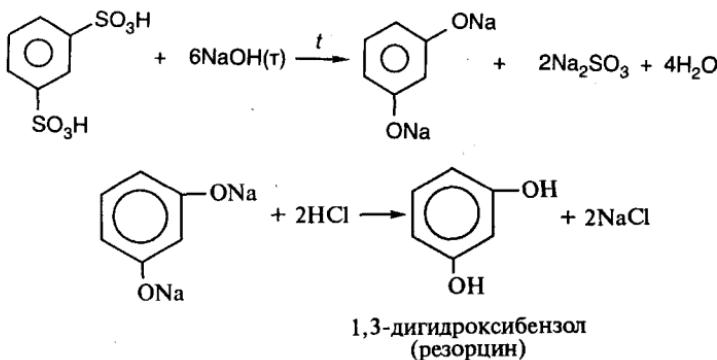
Физические свойства. Фенолы в большинстве своем — кристаллические вещества (*мета*-крезол — жидкость) при комнатной температуре. Они обладают характерным запахом, довольно плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в водных растворах щелочей (см. ниже). Фенолы образуют прочные водородные связи и имеют довольно высокие температуры кипения.

Все вышесказанное проиллюстрируем на примере простейшего из фенолов — собственно фенола C_6H_5OH . Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с характерным резким запахом, при долгом соприкосновении с воздухом приобретающее розовый оттенок. Хорошо растворим в этаноле и ацетоне, умеренно в воде (6,7 г в 100 мл воды при $16^{\circ}C$), однако при температуре выше $70^{\circ}C$ растворяется в воде в любом соотношении; $t_{\text{пл}} = 40,8^{\circ}C$, $t_{\text{кип}} = 181,8^{\circ}C$.

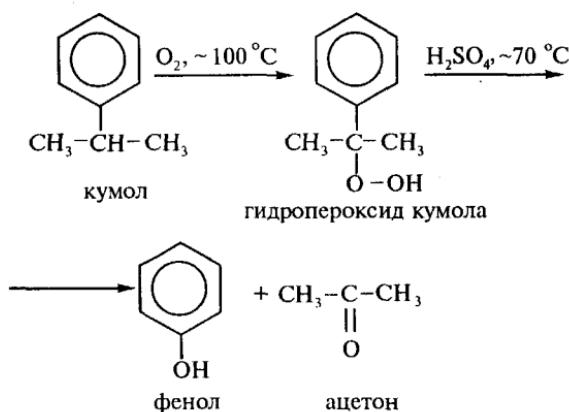
Способы получения. 1. *Получение из галогенбензолов.* При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением получают фенолят натрия, при дальнейшей обработке которого кислотой образуется фенол:



2. *Получение из ароматических сульфокислот* (см. § 26.2). Реакция проводится при сплавлении сульфокислот с щелочами. Первоначально образующиеся феноксиды обрабатывают сильными кислотами для получения свободных фенолов. Метод обычно применяют для получения многоатомных фенолов:



3. Кумольный способ. Наиболее эффективным из современных методов получения фенола является кумольный способ получения фенола. Вначале бензол алкилируют пропиленом в присутствии хлорида алюминия, активированного хлороводородом [см. реакцию (26.1)]. Образующийся кумол окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора в гидропероксид кумола, который затем обрабатывают разбавленной серной кислотой. Фенол, получаемый кумольным методом, имеет очень высокую степень чистоты, причем в качестве основного «побочного» продукта образуется также очень важное вещество — ацетон:



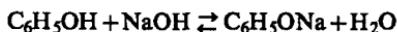
Не вдаваясь в детали, отметим, что впервые фенол был выделен из каменноугольного дегтя. Учитывая кислотные свойства (см. ниже) и способ выделения, фенол и получил старинное тривиальное название *карболовой кислоты* (от лат. *carbo* — уголь и *oleum* — масло).

Химические свойства. Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле как гидроксильной группы, так и бензольного кольца, которые оказывают друг на друга взаимное влияние. В фенолах *p*-орбиталь атома кислорода образует с ароматическим кольцом единую π -систему. Вследствие такого взаимодействия электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Полярность связи O—H увеличивается, и водород OH-группы становится более реакционноспособным и легко замещается на металл даже при действии щелочей (*в отличие от предельных одноатомных спиртов*).

Кроме того, поскольку гидроксильная группа —OH является *электродонорным* заместителем (ориентант первого рода — обязательно вернитесь к § 26.3), то она проявляет положительный мезомерный ($+M$) и отрицательный индуктивный ($-I$) эффекты, причем $+M$ -эффект превышает $-I$ -эффект. В результате электронная плотность сосредоточивается в *ортого-* и *пара-*положениях, увеличивая при этом реакционную способность бензольного

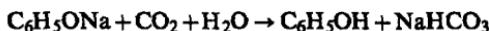
кольца в реакциях электрофильного замещения (галогенирования, нитрования, поликонденсации и т. д.).

1. *Кислотные свойства* фенола проявляются в реакциях со щелочами:



Конечно же, фенол очень легко образует феноляты при взаимодействии с щелочными и щелочно-земельными металлами.

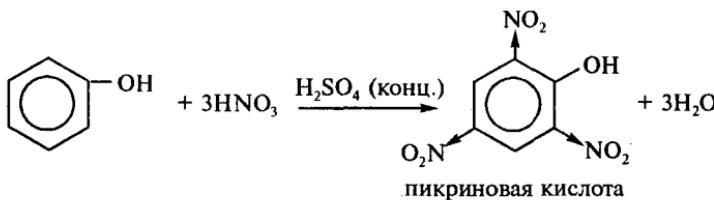
Фенол, однако, очень слабая кислота. При пропускании через раствор фенолятов углекислого или сернистого газов выделяется фенол — такая реакция доказывает, что фенол — более слабая кислота, чем угольная и сернистая:



Кислотные свойства фенолов ослабляются при введении в кольцо заместителей I рода и усиливаются при введении заместителей II рода.

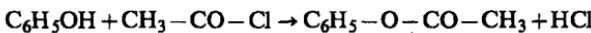
Последнее утверждение иллюстрирует, например, сравнение кислотных свойств фенола и 2,4,6-тринитрофенола (нитрогруппа $-\text{NO}_2$ — заместитель II рода), образование которого показано ниже.

2. *Нитрование*. Под действием 20%-ной азотной кислоты фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов. Если нитровать фенол концентрированной азотной кислотой (ее смесь с концентрированной серной кислотой часто называют нитрующей смесью), то образуется 2,4,6-тринитрофенол — сильная кислота (пикриновая):



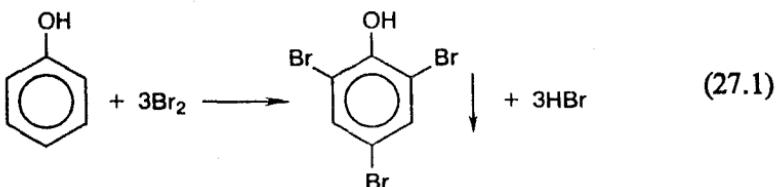
Пикриновая кислота — кристаллическое вещество желтого цвета. Соли пикриновой кислоты называются пикратами. Пикрат аммония — сильное взрывчатое вещество. В середине XIX в. пикриновую кислоту впервые применили для окрашивания шелка. Это был первый случай использования искусственного красящего вещества (до этого использовались только природные красители).

3. *Образование сложных эфиров*. В отличие от спиртов, фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них карбоновых кислот; для этого используются хлорангидриды кислот:



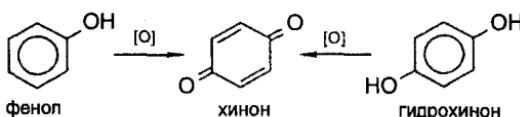
4. *Галогенирование*. При действии на фенол бромной воды

(сравните с условиями бромирования бензола — см. реакцию (26.2) образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

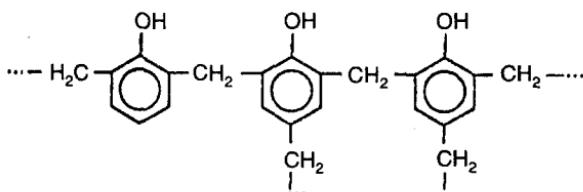


Это — качественная реакция для обнаружения фенола.

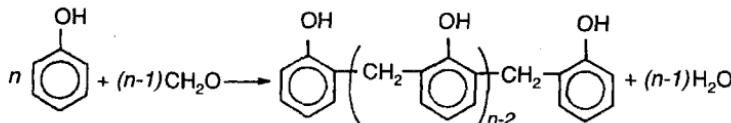
5. Окисление. Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. Так, при стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовый цвет. При энергичном окислении фенола хромовой смесью или перманганатом калия в кислой среде основным продуктом окисления является хинон. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона также образуется хинон:



6. Реакции поликонденсации. При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии катализатора происходит реакция поликонденсации, и образуется *фенолоформальдегидная смола — высокомолекулярное соединение с разветвленной структурой типа:*



При соблюдении специальных условий в присутствии кислотного катализатора поликонденсация может протекать только линейно; при этом образуется линейный смелообразный полимер — новолачная смола:



Новолачная смола в спиртовом растворе используется в качестве kleев (известные БФ-2, БФ-6 и др.). Клей БФ-6 рекомендован для медицинского приме-

нения. При нанесении на кожу он быстро высыхает, образуя прочную эластичную пленку, поэтому применяется для лечения мелких ран.

В заключение отметим, что при реакции фенола с раствором хлорида железа (III) образуется комплексное соединение фиолетового цвета; наряду с реакцией (27.1) это — еще одна качественная реакция на обнаружение фенола.

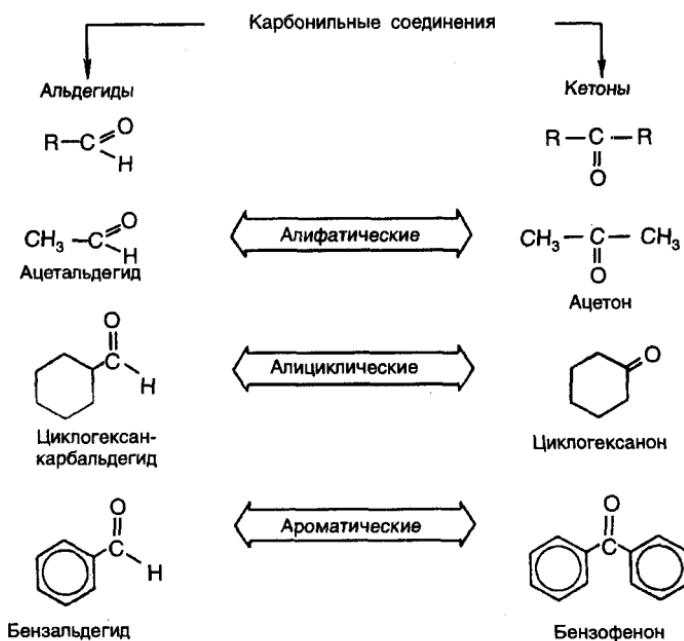
Глава 28

§ 28.1. Общая характеристика

Альдегиды и кетоны — два родственных класса соединений, характеризующихся наличием карбонильной группы $\backslash C=O$, поэтому их называют еще и *карбонильными соединениями*.

Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, связанную с атомом водорода, т. е. альдегидную группу --CH=O . Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами, т. е. кетонную группу --C-- .

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими:



Примером смешанного кетона является метилфенилкетон (ацетофенон) $C_6H_5COCH_3$.

Изомерия альдегидов связана только со строением радикалов.

Для альдегидов часто используют тривиальные названия, соответствующие названиям кислот (с тем же числом углеродных атомов), в которые альдегиды переходят при окислении. По систематической номенклатуре названия альдегидов образуют, прибавляя окончание *-аль* к названию родоначального углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей карбонильную группу, от которой и начинают нумерацию цепи. Названия ароматических альдегидов производят от родоначальной структуры ряда — бензальдегида $C_6H_5-CH=O$.

Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи.

Кетоны часто называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по систематической номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляют суффикс *-он* и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерацию начинают с ближайшего к кетонной группе конца цепи.

В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными. Поэтому кетоны, как и простые эфиры, делятся на *симметричные и смешанные*.

Мы рассмотрим только алифатические и ароматические карбонильные соединения.

Физические свойства. Карбонильные соединения не способны образовывать водородные связи, поэтому их температуры кипения значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Например, температура кипения ацетальдегида $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как этанола $78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температуры кипения кетонов обычно бывают несколько выше, чем изомерных им альдегидов.

В обычных условиях только *формальдегид* является газом. Остальные карбонильные соединения — жидкости или твердые вещества. Формальдегид H_2CO имеет резкий неприятный запах. Средние гомологи ряда формальдегида обладают устойчивым характерным запахом (альдегидный запах). Высшие альдегиды (C_7-C_{16}) обладают приятным запахом и широко используются в парфюмерии.

Формальдегид хорошо растворим в воде, его 40%-ный водный раствор называют *формалином*. *Ацетальдегид* (этаналь, уксусный альдегид) CH_3CHO также хорошо растворим в воде.

Ацетон (пропанон, или диметилкетон) — бесцветная жидкость, хорошо растворимая в воде, спирте и эфире. Это широко используемый органический растворитель, он хорошо растворяет жиры, смолы и многие другие органические вещества.

Бензальдегид — бесцветная маслянистая жидкость, имеет приятный аромат, напоминающий запах горького миндаля.

Пропеналь (акролеин) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ — простейший пред-

ставитель алифатических *непредельных* альдегидов; это жидкость с очень резким удушливым запахом, за который она и получила свое название *акролеин* (от лат. *acris* — острый и *oleum* — масло).

§ 28.2. Способы получения

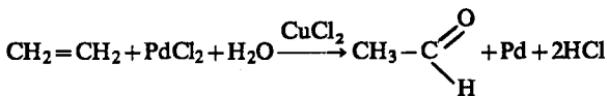
Исходными соединениями для получения альдегидов и кетонов могут быть углеводороды, галогенопроизводные, спирты или кислоты.

1. *Гидратация алкинов*. Взаимодействие алкинов с водой проходит в присутствии солей Hg^{2+} и дает ацетальдегид CH_3CHO в случае ацетилена (реакция 25.1) и различные кетоны в случае гомологов ацетилена (см. реакцию 25.2).

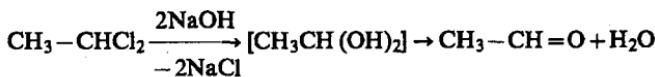
2. *Окисление спиртов*. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны (см. раздел 6 в § 27.2).

3. Важным промышленным способом получения *формальдегида* (метаналя) является каталитическое окисление метана кислородом воздуха (см. раздел «Химические свойства алканов» в § 23.1).

4. *Процесс Вакера* — окисление алkenов хлоридом палладия (II) в присутствии CuCl_2 , в качестве катализатора — один из современных промышленных способов получения альдегидов:

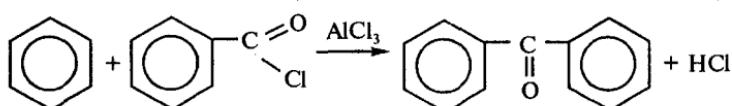
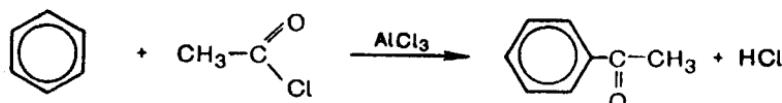


5. *Гидролиз дигалогенопроизводных*. При щелочном гидролизе дигалогеналканов, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода, образуются двухатомные спирты, в которых две группы OH соединены с одним атомом углерода. Эти вещества неустойчивы и отщепляют воду, превращаясь в карбонильные соединения:



6. *Ацилирование ароматических углеводородов*. При действии на бензол или его гомологи хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии хлорида алюминия в бензольное кольцо вводится соответствующий ацильный остаток. Реакция протекает по

механизму электрофильного замещения S_E . Ацилирование по Фриделю — Крафтсу является общим способом синтеза ароматических и смешанных кетонов:



§ 28.3. Химические свойства

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь сильно поляризована в силу большой электроотрицательности кислорода ($>\text{C}=\text{O}$).

В результате на карбонильном атоме углерода возникает заметный положительный заряд. Поэтому для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Большинство из них протекает как нуклеофильное присоединение.

Кроме реакции присоединения по карбонильной группе, для альдегидов характерны также реакции с участием α -атомов водорода, соседних с карбонильной группой. Их реакционная способность связана с электроноакцепторным влиянием карбонильной группы, которое проявляется в повышенной полярности связи $\text{C}-\text{H}$. Это приводит к тому, что альдегиды, в отличие от кетонов, легко окисляются. Их взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра является качественной реакцией на альдегиды.

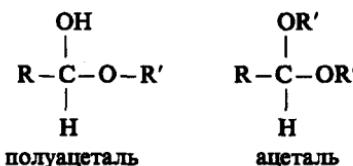
Реакции нуклеофильного присоединения. Альдегиды и кетоны, обладая электрофильтным центром, способны вступать во взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Для оксосоединений наиболее характерны реакции, протекающие по механизму нуклеофильного присоединения A_N (от англ. addition nucleophilic).

1. **Реакция с циановодородной (цинильной) кислотой.** Реакция имеет важное значение в органической химии. Во-первых, в результате реакции можно удлинить углеродную цепь; во-вторых, продукты реакции — гидроксинитрилы — служат исходными соединениями для синтеза гидроксикарбоновых кислот:

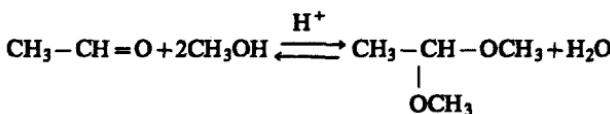


2. Взаимодействие со спиртами. Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали и ацетали.

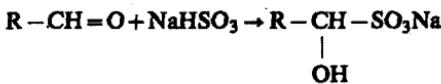
Полуацеталими называются соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную и алькоксильную группы. Ацетали — это соединения, содержащие при одном атоме углерода две алкоксильные группы:



Реакцию получения ацеталей широко используют в органических синтезах для «защиты» активной альдегидной группы от нежелательных реакций:

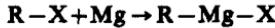


3. Присоединение гидросульфитов служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде, поскольку полученное сульфопроизводное очень легко гидролизуется:



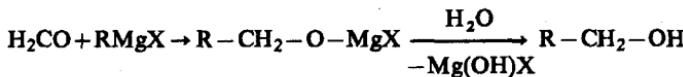
4. Присоединение реактива Гриньяра. В органическом синтезе чрезвычайно часто используется реактив Гриньяра — одно из простейших металлоорганических соединений.

При добавлении раствора галогеналканы в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний переходит в раствор и образуется реактив Гриньяра:

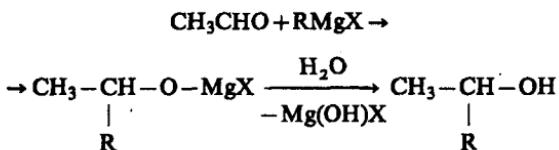


где R — алкильный или арильный радикал; X — галоген.

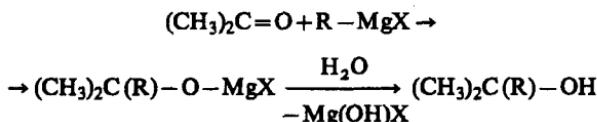
а) взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой *первичный спирт* (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой:



б) при использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены *вторичные спирты*:



в) взаимодействием реагентов Гриньяра с кетонами получают *третичные спирты*:



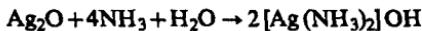
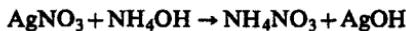
5. Восстановление оксosoединений — см. § 27.2.

6. *Реакции окисления*. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды легко (значительно легче, чем спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие мягкие окислители, как оксид серебра и гидроксид меди (II).

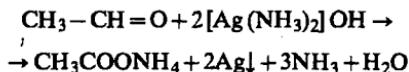
Кетоны к действию окислителей инертны, в частности они не окисляются кислородом воздуха. Кетоны реагируют только с очень сильными окислителями, способными разорвать углерод-углеродные связи в их молекуле:

а) одной из *качественных* реакций для обнаружения альдегидной группы является *реакция «серебряного зеркала»* — окисление альдегидов оксидом серебра.

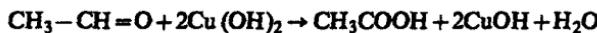
Оксид серебра всегда готовят непосредственно перед опытом, добавляя к раствору нитрата серебра раствор гидроксида аммония:



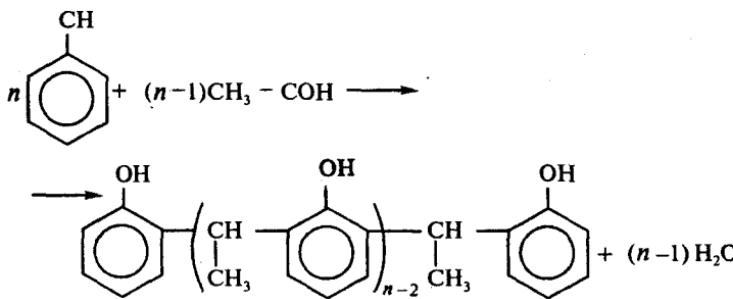
В растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение, при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция. Альдегид окисляется в соответствующую кислоту (точнее, в ее аммонийную соль), а комплексный катион восстанавливается до металлического серебра, которое дает блестящий налет на стенках пробирки — «серебряное зеркало»:



б) другая качественная реакция на альдегиды заключается в окислении их гидроксидом меди (II). При окислении альдегида светло-голубой гидроксид меди (II) превращается в желтый гидроксид меди (I) при комнатной температуре. Если подогреть раствор, то гидроксид меди (I) превращается в оксид меди (I) красного цвета, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок:



7. *Реакции поликонденсации* — см. схему реакции фенола с формальдегидом в § 27.4. Заметим, что поликонденсация возможна не только между фенолом и формальдегидом, но также и с другими альдегидами, например с уксусным альдегидом:

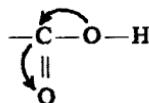


Глава 29 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

§ 29.1. Классификация, номенклатура и изомерия

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу COOH.

Карбоксильная группа состоит из карбонильной группы CO и гидроксильной группы OH. Свойства карбоксильной группы отличаются от свойств составляющих ее групп из-за их взаимного влияния. Вследствие большой электроотрицательности кислорода электронны, соединяющие атомы углерода и кислорода в карбонильной группе, смещены в сторону



атома кислорода, что в свою очередь приводит к смещению электронной пары от атома кислорода гидроксильной группы к атому углерода (направление смещения электронов показано стрелками). Поэтому кислоты не способны к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений. Атом водорода карбоксильных групп карбоновых кислот в водных растворах отщепляется в виде иона



Остаток карбоновой кислоты $R-\text{COO}^-$ носит название карбоксилат-иона. Например, остаток муравьиной кислоты называют формиатом (HCOO^-), уксусной — ацетатом (CH_3COO^-) и т. д. Остаток карбоновой кислоты $R-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ носит название ацила,

например, остаток пропионовой кислоты называют пропионилом ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$),

масляной — бутирилом ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$) и т. д.

Карбоновые кислоты можно рассматривать как углеводороды, в молекулах которых атом(ы) водорода замещен(ы) на карбоксильную(ые) группу(ы). По числу карбоксильных групп, содержащихся в молекуле карбоновой кислоты, различают:

- 1) **монокарбоновые** или одноосновные кислоты (одна группа COOH);
- 2) **дикарбоновые** или двухосновные кислоты (две группы COOH);
- 3) **поликарбоновые** или многоосновные кислоты (три и более групп COOH).

В зависимости от строения углеводородного радикала, с которым связана карбоксильная группа, различают:

- 1) **насыщенные** (предельные, алкановые) карбоновые кислоты;
- 2) **ненасыщенные** (непредельные) карбоновые кислоты;
- 3) **аликлические** карбоновые кислоты;
- 4) **ареновые** (ароматические) карбоновые кислоты.

В зависимости от степени ненасыщенности углеводородного радикала различают:

- 1) **алкеновые** карбоновые кислоты;
- 2) **алкадиеновые** карбоновые кислоты;
- 3) **алкатриеновые** карбоновые кислоты;
- 4) **алкиновые** карбоновые кислоты.

Если в углеводородном радикале карбоновых кислот атом водорода замещен на другие функциональные группы, то такие кислоты называются *гетерофункциональными*.

Карбоновые кислоты, содержащие в циклическом радикале гетероатом, называются **гетероциклическими**. В табл. 29.1 указаны некоторые представители карбоновых кислот.

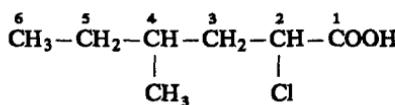
Таблица 29.1. Некоторые представители карбоновых кислот

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
Монокарбоновые кислоты		
HCOOH	Метановая	Муравьиная
Дикарбоновые кислоты		
HOOC—COOH	Этандиовая	Щавелевая
Трикарбоновые кислоты		
CH ₂ —COOH C—COOH CH—COOH	Пропентриовая	Аконитовая
Насыщенные (предельные) карбоновые кислоты		
CH ₃ COOH	Этановая	Уксусная
CH ₃ —(CH ₂) ₁₆ —COOH	Октадекановая	Стеариновая
Ненасыщенные (непредельные) карбоновые кислоты		
<i>Алкеновые кислоты</i>		
CH ₂ =CH—COOH	Пропеновая	Акриловая
CH ₃ —(CH ₂) ₇ —CH=CH—(CH ₂) ₇ —COOH	9,12-октадециеновая	Олеиновая
<i>Алкадиеновые кислоты</i>		
CH ₃ —(CH ₂) ₄ —CH=CH—CH=CH—(CH ₂) ₇ —COOH	Октадекадиен-9,12-овая	Линолевая
<i>Алкatriеновые кислоты</i>		
CH ₂ H ₅ —(CH=CH—CH ₂) ₃ —(CH ₂) ₆ —COOH	Октадекатриен-9,12,15-овая	Линоленовая
<i>Алкиновые кислоты</i>		
CH ₃ —C≡C—COOH	Бутин-2-овая	Тетровая
CH ₃ —(CH ₂) ₇ —C≡C—(CH ₂) ₇ —COOH	Октадецин-9-овая	Стеариловая
Ароматические карбоновые кислоты		
C ₆ H ₅ —COOH	Бензенкарбоновая	Бензойная
C ₆ H ₅ —CH ₂ —COOH	Фенилэтановая	Фенилуксусная

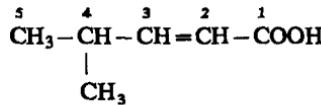
Продолжение табл. 29.1

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
Гетерофункциональные карбоновые кислоты		
<i>Галогенкарбоновые кислоты</i>		
<chem>ClCH2-COOH</chem>	Хлорметановая	Хлоруксусная
Нитрокарбоновые кислоты		
<chem>NO2-C6H4-COOH</chem>	Нитробензойные (<i>o</i> , <i>m</i> , <i>n</i> -)	Нитробензойные (<i>o</i> , <i>m</i> , <i>n</i> -)
Аминокислоты		
<chem>H2N-CH2-COOH</chem>	Аминометановая	Глицин
Оксикислоты		
<chem>CH3-CH(OH)-COOH</chem>	2-Гидроксипро- панская	Молочная
Альдегидокислоты		
<chem>H-C(=O)-COOH</chem>	Оксоэтанская	Глиоксалевая
Кетокислоты		
<chem>CH3-C(=O)-COOH</chem>	2-Оксолипрано- вая	Пировиноградная
Гетероциклические карбоновые кислоты		
<chem>O=C1CCOC1</chem>	2-Фуран- карбоновая	Пирослизевая
<chem>C1=CC=CC=C1C(=O)O</chem>	3-Пиридин- карбоновая	Никотиновая

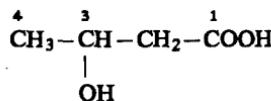
Номенклатура. Названия карбоновых кислот производят добавлением к названию соответствующего углеводорода окончания *-овая* (для двухосновных кислот *-диовая*) и слова *кислота* (см. табл. 29.1). Нумерацию углеводородной цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы, например:



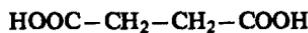
2-хлор-4 метилгексановая кислота



4 метилпентен-2-овая кислота

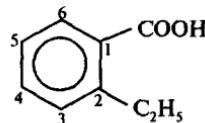


3-оксибутановая кислота

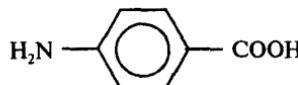


бутандиовая кислота

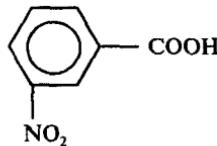
Названия ароматических кислот производят от бензойной кислоты, например:



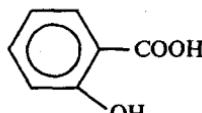
2-этилбензойная кислота



p-аминобензойная кислота
(4-амиnobензойная) кислота

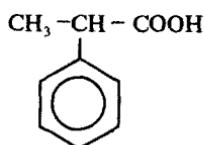


m-нитробензойная
(3-нитробензойная) кислота



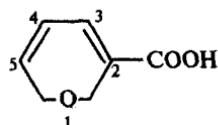
2-гидроксибензойная кислота

Если карбоксильная группа находится не в бензольном ядре, а в боковой цепи, то названия таких ароматических кислот производят от названия соответствующих им карбоновых кислот алифатического ряда, например:

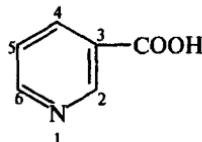


2-фенилпропановая кислота

Название гетероциклических кислот производят от названия гетероцикла. Например, пирослизевую кислоту



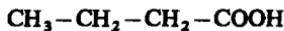
называют 2-фуранкарбоновой кислотой, никотиновую кислоту



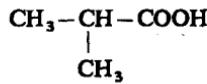
— 3-пиридинкарбоновой кислотой.

Изомерия. У карбоновых кислот возможны следующие виды изомерии:

1. Изомерия углеродной цепи. Она начинается с бутановой кислоты, которая существует в виде двух изомеров:

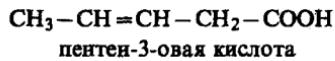
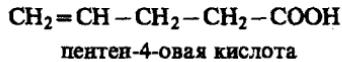


бутановая (масляная)
кислота



2-метилпропановая
(изомасляная) кислота

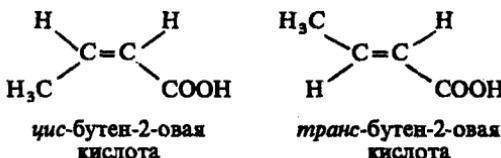
2. Изомерия положения кратной связи, например:





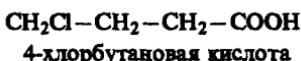
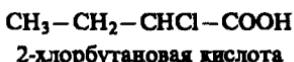
пентен-2-овая кислота

3. Цис-транс-изомерия, например:



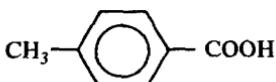
4. Межклассовая изомерия, например, валериановой кислоте $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{COOH}$ изомерны: метиловый эфир масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$, этиловый эфир пропановой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOC}_2\text{H}_5$, пропиловый эфир уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$, бутиловый эфир муравьиной кислоты HCOOC_4H , и т. д.

5. У гетерофункциональных кислот возможна изомерия, связанная с положением функциональной группы, например, существуют три изомера хлормасляной кислоты:

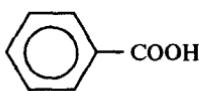


6. Для гетерофункциональных кислот возможна также оптическая изомерия (см., например, оптические изомеры молочной кислоты или аминокислот).

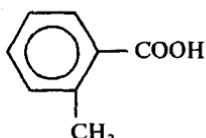
7. У ароматических карбоновых кислот изомерия связана с положением заместителей по отношению к карбоксильной группе, например:



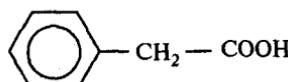
4-метилбензойная кислота



3-метилбензойная кислота

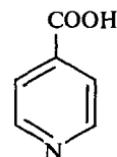


2-метилбензойная кислота

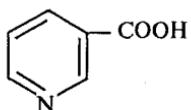


фенилуксусная кислота

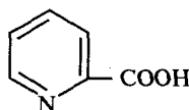
8. Для гетероциклических карбоновых кислот характерна изомерия, связанная с положением карбоксильной группы по отношению к гетероатому, например:



4-пиридин
карбоновая
кислота



3-пиридин
карбоновая
кислота



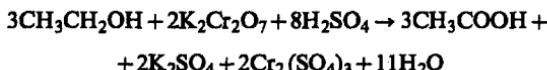
2-пиридин
карбоновая
кислота

§ 29.2. Одноосновные предельные карбоновые кислоты

Насыщенные (предельные) карбоновые кислоты — соединения (в углеводородном радикале отсутствуют краткие связи) имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}COOH$.

Способы получения

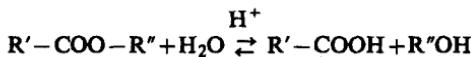
1. Окисление первичных спиртов:



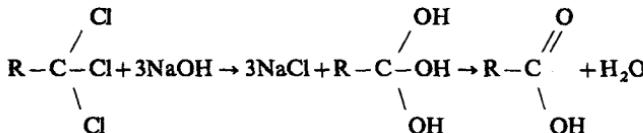
2. Окисление альдегидов:



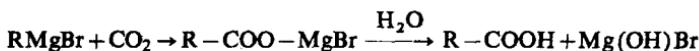
3. Гидролиз сложных эфиров:



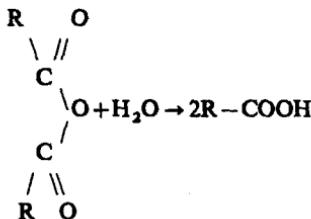
4. Гидролиз тригалогензамещенных производных углеводородов:



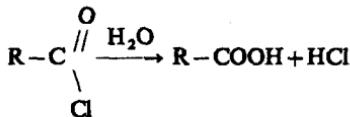
5. Взаимодействие реагента Гриньяра с оксидом углерода (IV):



6. Гидролиз ангидридов карбоновых кислот:



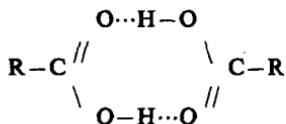
7. Гидролиз галогенангидридов карбоновых кислот:



Существуют специфические способы получения отдельных представителей (см. муравьиную и уксусную кислоты).

Физические свойства. Первые представители гомологического ряда алкановых кислот ($C_1 - C_3$) при обычных условиях являются легко подвижными жидкостями, обладающими резким характерным запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный «уксусный» запах. Средние представители этого ряда ($C_4 - C_9$) — вязкие, «маслообразные» жидкости с характерным запахом. Кислоты с числом атомов углерода десять и выше — твердые вещества, практически не имеющие запаха. Карбоновые кислоты хорошо растворимы в органических растворителях, в воде их растворимость уменьшается с ростом длины углеводородного радикала. Кислоты, содержащие 1 — 3 углеродных атома, неограниченно смешиваются с водой, 4 — 9 — ограниченно, 10 и выше — в воде практически нерасторимы.

Температура кипения карбоновых кислот значительно выше температуры кипения соответствующих им спиртов и альдегидов. Это объясняется тем, что карбоновые кислоты в газообразном состоянии образуют димеры за счет водородных связей, которые легко образуются в силу особенностей строения карбоксильной группы:

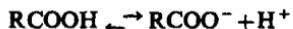


В табл. 29.2 указаны физические свойства некоторых представителей предельных карбоновых кислот.

Таблица 29.2. Физические свойства некоторых представителей предельных карбоновых кислот

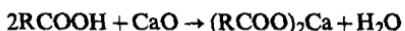
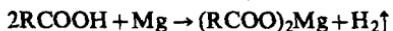
Название кислоты	Формула	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Муравьиная	HCOOH	8,2	100,5
Уксусная	CH ₃ COOH	16,6	118,5
Проишновая	C ₂ H ₅ COOH	-20,7	141,1
Масляная	C ₃ H ₇ COOH	-3,1	163,0
Валериановая	C ₄ H ₉ COOH	-34,5	186,0
Капроновая	C ₅ H ₁₁ COOH	-1,5	205,3
Энантовая	C ₆ H ₁₃ COOH	-10,5	223,0
Каприловая	C ₇ H ₁₅ COOH	16,2	237,5
Пеларгоновая	C ₈ H ₁₇ COOH	12,5	253,0
Каприновая	C ₉ H ₁₉ COOH	31,5	268,4
Пальмитиновая	C ₁₅ H ₃₁ COOH	62,6	271,5
Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	69,4	287,0

Химические свойства. 1. *Диссоциация кислот.* Карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты, поскольку атом водорода в карбоксильной группе обладает повышенной подвижностью благодаря влиянию группы CO (см. выше). В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



Тем не менее из-за ковалентного характера молекул карбоновых кислот указанное выше равновесие диссоциации достаточно сильно сдвинуто влево. Таким образом, *карбоновые кислоты* — это, как правило, *слабые кислоты*. Константы диссоциации насыщенных одноосновных карбоновых кислот находятся в пределах от $1,77 \cdot 10^{-4}$ (HCOOH) до $1,28 \cdot 10^{-5}$ ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$), т. е. по сравнению с такими неорганическими кислотами, как HCl, HNO_3 или H_2SO_4 , они являются слабыми, но более сильными, чем угольная кислота ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$).

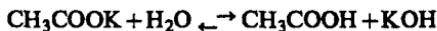
2. *Образование солей.* Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот:



Карбоновые кислоты — слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей:



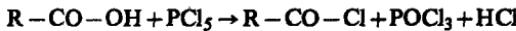
Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизованы:



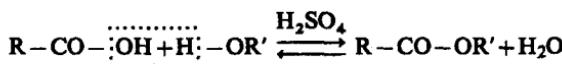
Отличие карбоновых кислот от минеральных заключается в возможности образования ряда функциональных производных.

3. *Образование функциональных производных карбоновых кислот.* При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группами (X) образуются функциональные производные кислот, имеющие общую формулу R-CO-X; здесь R означает алкильную либо арильную группу.

Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора (V) на кислоты:



Сложные эфиры образуются при нагревании кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты (*обратимая реакция этерификации*):

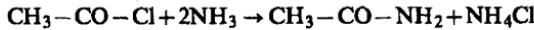


Механизм реакции этерификации был установлен методом «меченых атомов».

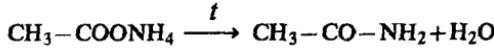
Сложные эфиры можно также получить при взаимодействии хлорангидридов кислот и алкоголятов щелочных металлов:



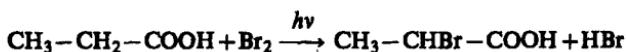
Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводят к образованию амидов:



Кроме того, амиды могут быть получены при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот:

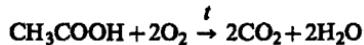


4. Ряд свойств карбоновых кислот обусловлен наличием углеводородного радикала. Так, при действии галогенов на кислоты на свету образуются галогенозамещенные кислоты, причем на галоген замещается атом водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода (α -атоме):



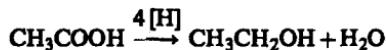
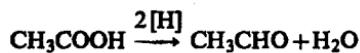
5. Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот.

В атмосфере O_2 все карбоновые кислоты окисляются до CO_2 и H_2O :



Насыщенные монокарбоновые кислоты устойчивы к действию таких сильных окислителей, как концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 (за исключением муравьиной кислоты).

Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды или спирты:



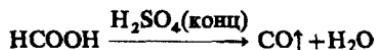
6. Реакции декарбоксилирования. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи $\text{C}-\text{C}$ при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



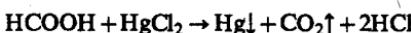
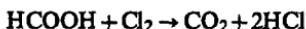
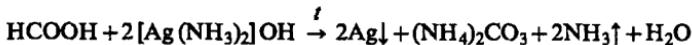
Отдельные представители. Муравьиная (метановая) кислота. Название связано с тем, что кислота содержится в выделениях муравьев. HCOOH — бесцветная с резким запахом жидкость. Муравьиную кислоту получают при нагревании оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия



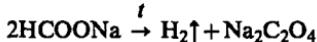
В отличие от других насыщенных монокарбоновых кислот муравьиная кислота неустойчива к действию концентрированной серной и азотной кислот:



Являясь одновременно альдегидом, муравьиная кислота проявляет свойства сильного восстановителя:

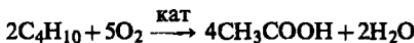


Формиаты щелочных металлов при сплавлении переходят в соли щавелевой кислоты

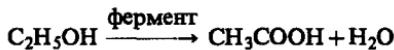


Муравьиная кислота широко используется в химической, фармацевтической, текстильной и кожевенной промышленности.

Уксусная (этановая) кислота CH_3COOH — бесцветная жидкость с резким запахом. Уксусную кислоту получают катализитическим окислением бутана



Для пищевых и фармацевтических целей уксусную кислоту получают уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих этиловый спирт



В химическом отношении уксусная кислота является типичным представителем одноосновных предельных карбоновых кислот.

Уксусная кислота широко используется в химической, фармацевтической, пищевой, текстильной и лакокрасочной промышленности.

Пальмитиновая (гексадекановая) кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая (октадекановая) кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — твердые белые вещества без запаха и вкуса, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях. Входят в состав большинства растительных масел и животных жиров. Получают омылением жиров и масел. Смесь пальмитиновой и стеариновой кислот называют стеарином.

По химическим свойствам являются типичными представителями предельных карбоновых кислот. Широко используются в производстве моющих и косметических средств, в химической и фармацевтической промышленности.

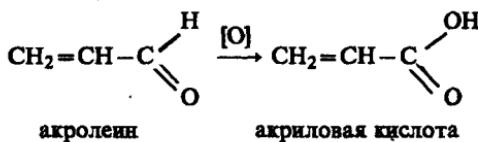
§ 29.3. Одноосновные непредельные карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты. Непредельные (ненасыщенные) карбоновые кислоты — соединения, в углеводородном радикале которых имеются кратные связи.

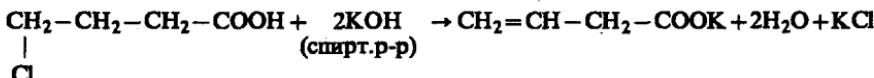
В зависимости от их числа и природы различают:

- 1) алкеновые карбоновые кислоты с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$, имеющие одну двойную связь;
 - 2) алкадиеновые карбоновые кислоты с общей формулой $C_nH_{2n-3}COOH$, имеющие две двойные связи;
 - 3) алкатриеновые карбоновые кислоты с общей формулой $C_nH_{2n-5}COOH$, имеющие три двойные связи;
 - 4) алкиновые карбоновые кислоты с общей формулой $C_nH_{2n-3}COOH$, имеющие одну тройную связь.

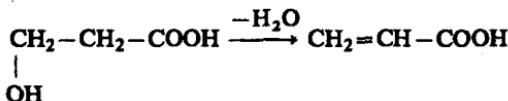
Способ получения. 1. Окисление непредельных альдегидов:



2. Дегидрогалогенирование галогенкарбоновых кислот:



3. Дегидратация β-оксикислот:



Физические свойства. Ненасыщенные карбоновые кислоты с числом атомов углерода 10 и более, имеющие *циклическую* конфигурацию, в отличие от предельных карбоновых кислот при обычных условиях являются жидкостями.

Транс-изомеры непредельных карбоновых кислот с любым числом атомов углерода являются кристаллическими веществами.

В табл. 29.3 указаны физические свойства некоторых представителей непредельных карбоновых кислот.

Таблица 29.3. Физические свойства некоторых представителей непределенных карбоновых кислот

Название кислоты	Формула	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Акриловая	C_2H_3-COOH	12,1	140,9
Пропиоловая	$C_2H-COOH$	17,6	144
Кротоновая (транс-изомер)	C_3H_5-COOH	71,4 — 71,7	185

Продолжение табл. 29.3

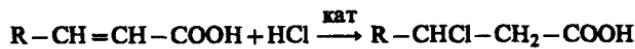
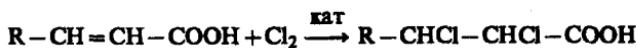
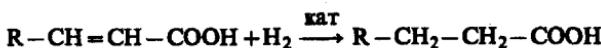
Название кислоты	Формула	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Изокротоновая (<i>цис</i> -изомер)	C ₃ H ₅ —COOH	15,5	169
Олеиновая (<i>цис</i> -изомер)	C ₁₇ H ₃₃ COOH	13,4	228/15
Элаидиновая (<i>транс</i> -изомер)	C ₁₇ H ₃₃ COOH	44	234/15
Линолевая	C ₁₇ H ₃₁ COOH	-5	149/1
Линоленовая	C ₁₇ H ₂₉ COOH	-11,3	184/4

Последние четыре кислоты кипят при низких давлениях (указаны в мм рт. ст. через дробь).

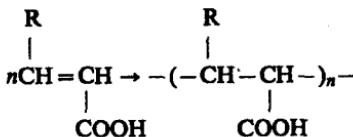
Химические свойства. Наличие в углеводородном радикале двойных и тройных связей влияет на силу карбоновых кислот. Если у пропионовой кислоты константа диссоциации $K = 1,34 \cdot 10^{-5}$, то у акриловой кислоты она приблизительно в 4 раза больше ($K = 5,6 \cdot 10^{-5}$), а у пропиоловой кислоты она больше в тысячу раз ($K = 1,35 \cdot 10^{-2}$).

Наличие кратных связей в молекулах непредельных карбоновых кислот обусловливает их способность вступать в реакции присоединения и полимеризации и особенности протекания реакций окисления.

1. Реакции присоединения:

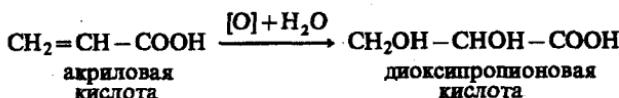


2. Реакции полимеризации:

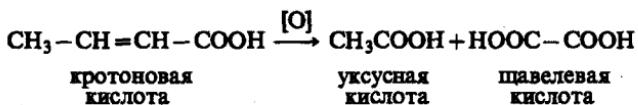


3. Реакции окисления:

а) при осторожном окислении образуются диоксикислоты



б) при энергичном окислении происходит разрыв молекулы по месту кратной связи с образованием смеси одноосновной и двухосновной кислот:



Отдельные представители. Акриловая (пропеновая) кислота $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ представляет собой жидкость с резким запахом, смешивается с водой во всех отношениях. Широко используется для получения различных полимеров.

Олеиновая кислота $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ содержится в виде глицеридов в большинстве растительных масел и животных жиров, получается их гидролизом, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, легко окисляющуюся на воздухе, растворимую в органических растворителях и несмешивающуюся с водой. Используется для производства парфюмерных и косметических средств, пеноочистителей, смачивателей и пластификаторов.

Линолевая кислота $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - (\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH})_2 - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$. Содержится в виде глицеридов в растительных маслах, получается их гидролизом, представляет собой светло-желтую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях и нерастворимую в воде. Легко окисляется и полимеризуется на воздухе.

Линоленовая кислота — маслянистая жидкость светло-желтого цвета, нерастворимая в воде и хорошо растворимая в органических растворителях. Содержится в виде глицеридов в растительных маслах и получается в результате их гидролиза. Легко окисляется и полимеризуется.

Линолевая и линоленовая кислоты в организме человека и животных не синтезируются, но необходимы для жизнедеятельности, в организм поступают с пищей, поэтому они относятся к так называемым незаменимым жирным кислотам.

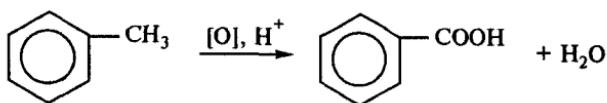
§ 29.4. Ароматические карбоновые кислоты

Ароматическими (ареновыми) карбоновыми кислотами называют производные бензола, содержащие карбоксильную группу. Они имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-7} - \text{COOH}$.

Способы получения. Многие ароматические кислоты могут быть получены гидролизом их сложных эфиров, в виде которых они содержатся в растительных смолах.

Синтетически ароматические кислоты получают из соответствующих соединений всеми методами, которыми могут быть получены карбоновые кислоты жирного ряда.

Например, бензойную кислоту можно получить окислением толуола перманганатом калия в кислой среде:



Физические свойства. Ароматические кислоты представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях и плохо или нерастворимые в воде. Исключение составляет бензойная кислота, которая хорошо растворима в горячей воде.

Химические свойства. Ароматические кислоты являются более сильными, чем алифатические кислоты. Например, энантовая кислота C₆H₅COOH имеет константу диссоциации, равную 1,46 · 10⁻⁵, у бензойной кислоты константа равна 6,6 · 10⁻⁵.

Для ареновых кислот характерны все реакции, в которые вступают предельные карбоновые кислоты.

Соли ароматических кислот достаточно легко декарбоксилируются



Отдельные представители. *Бензойная (бензенкарбоновая) кислота* C₆H₅COOH — белое кристаллическое вещество, t_{пл} = 122 °C, хорошо растворимое в горячей воде. Находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности как консервирующее средство и в производстве красителей и других органических веществ.

Фенилуксусная (фенилэтановая) кислота C₆H₅—CH₂—COOH, кристаллическое вещество с t_{пл} = 78 °C, имеет медовый запах, вследствие чего широко используется в парфюмерной и пищевой промышленности.

§ 29.5. Двухосновные карбоновые кислоты

Двухосновные (дикарбоновые) кислоты — производные углеводорода, в молекуле которого два атома водорода замещены на карбоксильные группы.

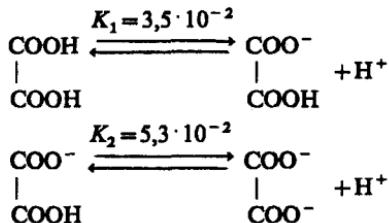
В зависимости от природы углеводородного радикала они могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

Способы получения. Принципиальных отличий в получении двухосновных кислот от одноосновных не существует.

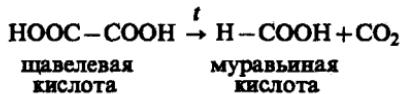
Физические свойства. Все двухосновные карбоновые кислоты — кристаллические вещества, низкомолекулярные представи-

тели растворимы в воде, с ростом молекулярной массы их растворимость уменьшается.

Химические свойства. Химические свойства дикарбоновых кислот определяются наличием двух карбоксильных групп и природой углеводородного радикала. Дикарбоновые кислоты из-за взаимного влияния карбоксильных групп являются более сильными, чем соответствующие им одноосновные кислоты. Двухосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



При нагревании выше температуры плавления дикарбоновые кислоты декарбоксилируются:



Отдельные представители. Щавелевая (этандиовая) кислота HOOC-COOH — кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$, хорошо растворима в воде, широко распространена в растительном мире в свободном виде и виде солей (оксалатов). Ее соли в значительных количествах содержатся в листьях щавеля, кислицы, ревеня. Качественной реакцией для обнаружения щавелевой кислоты и ее растворимых солей служит образование нерастворимого оксалата кальция:



Щавелевая кислота, как и муравьиная, обладает восстанавливающими свойствами. Она широко используется в производстве красителей, в текстильной, кожевенной и деревообрабатывающей промышленности.

Бутадионовая кислота HOOC-CH=CH-COOH — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Существует в виде двух изомеров: *циклоизомера* — малеиновой кислоты, $t_{\text{пл}} = 130^\circ\text{C}$ и *трансизомера* — фумаровой кислоты, $t_{\text{пл}} = 287^\circ\text{C}$.

Малеиновая и фумаровая кислоты широко используются в фармацевтической промышленности и в производстве полимерных материалов.

Фталевая (1,2-бензодикарбоновая) кислота HOOC-C₆H₄-COOH — кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 200^\circ\text{C}$, хорошо рас-

творима в органических растворителях, плохо в H_2O . Применяется в производстве красителей, лекарственных веществ, инсектицидов и полимерных материалов.

Глава 30

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

§ 30.1. Классификация функциональных производных

При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группировками X образуются соединения с общей формулой $\text{R}-\overset{\text{||}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{X}$, получившие название *функциональных производ-*



ных. В такой записи R означает алкильный либо арильный радикал (за исключением производных муравьиной кислоты, у которой R — атом водорода). В табл. 30.1 представлена классификация функциональных производных карбоновых кислот в зависимости от природы заместителя X , а также приведены некоторые отдельные представители функциональных производных.

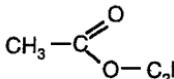
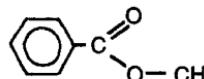
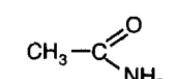
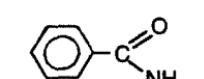
Таблица 30.1. Производные карбоновых кислот

Соединение	Примеры
Кислота	$\text{CH}_3-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ Этановая (уксусная) кислота
Хлорангидрид кислоты	$\text{CH}_3-\overset{\text{ }}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{O}$ Этаноилхлорид (ацетилхлорид)
Ангирид кислоты	$\text{CH}_3-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$ Этановый (уксусный) ангидрид

Бензойная кислота

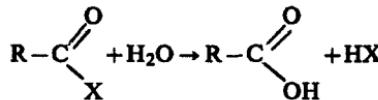
Бензоилхлорид

Бензойный ангидрид

Соединение	Примеры
Сложный эфир $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ Этилэтаноат (этилацетат)   Метилбензоат
Амид $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ Этанамид (ацетамид)   Бензамид

Прежде чем рассматривать каждый класс функциональных производных, отметим, что *все функциональные производные, как и сами кислоты*, способны вступать в реакции нуклеофильного замещения S_N с образованием других функциональных производных.

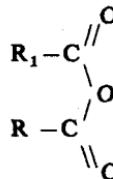
Важным общим свойством всех функциональных производных карбоновых кислот является их способность гидролизоваться в соответствующие карбоновые кислоты:



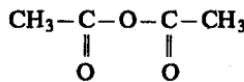
§ 30.2. Ангидриды карбоновых кислот

Ангидридами карбоновых кислот называются функциональные производные, у которых *гидроксильная группа замещена на карбоксилат-ион*.

Общая формула ангидридов карбоновых кислот:

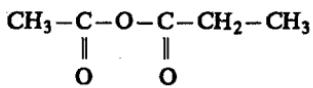


Номенклатура. Названия ангидридов карбоновых кислот производят от названий соответствующих кислот:



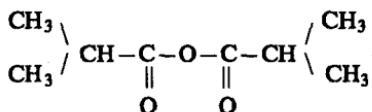
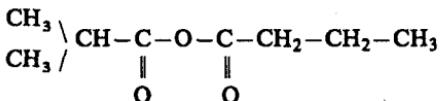
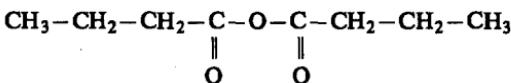
уксусный ангидрид

В случае смешанных ангидридов названия кислотных остатков приводят в алфавитном порядке:

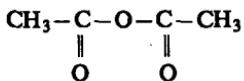


пропионовоуксусный ангидрид

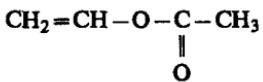
Изомерия. Для ангидридов карбоновых кислот характерны два вида изомерии: а) изомерия углеродной цепи; б) межклассовая изомерия. *Изомерия углеродной цепи* начинается с ангидридов бутановой кислоты:



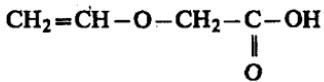
Межклассовая изомерия. Например, ангидриду уксусной кислоты



изомерны следующие соединения:

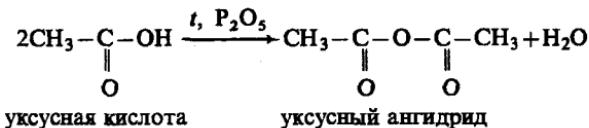


四

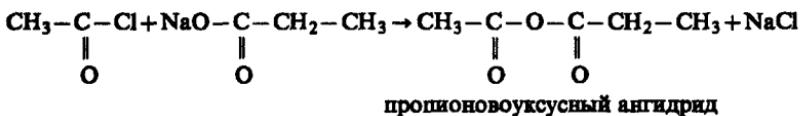


Получение. Ангидриды карбоновых кислот могут быть получены:

1. Путем нагревания карбоновой кислоты в присутствии оксида фосфора (V):



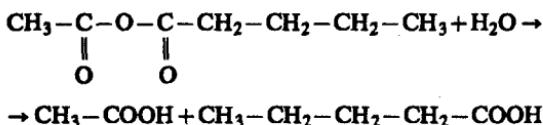
2. Путем взаимодействия галогенангидридов с солями карбоновых кислот:



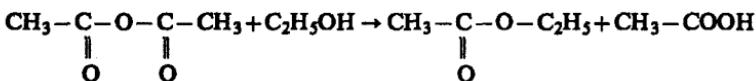
пропионовоуксусный ангидрид

Физические свойства. Ангидриды низших карбоновых кислот — жидкости с резким запахом; ангидриды высших и ароматических карбоновых кислот — кристаллические вещества без запаха. Ангидриды карбоновых кислот плохо растворимы в воде.

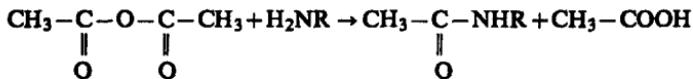
Химические свойства. 1. *Реакция гидролиза.* Ангидриды карбоновых кислот плохо растворимы в воде, но легко гидролизуются до соответствующих кислот:



2. *Реакция взаимодействия со спиртами* приводит к образованию сложного эфира:



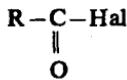
3. *Реакция взаимодействия с аммиаком и аминами* приводит к образованию амидов:



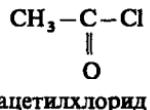
§ 30.3. Галогенангидриды карбоновых кислот

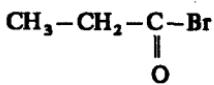
Галогенангидридами называют функциональные производные карбоновых кислот, у которых гидроксильная группа замещена на атом галогена.

Общая формула галогенангидридов:

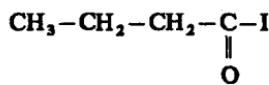


Номенклатура. Названия галогенангидридов карбоновых кислот производят из названия соответствующего кислотного остатка (ацила) с добавлением названия галогенида. Например:



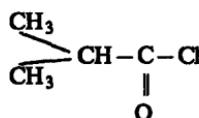
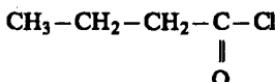


пропионилбромид

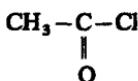


бутирилиодид

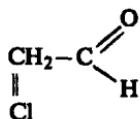
Изомерия. Для галогенангидридов карбоновых кислот характерны два вида изомерии: а) изомерия углеродной цепи; б) межклассовая изомерия. *Изомерия углеродной цепи начинается с галогенангидридов бутановой кислоты:*



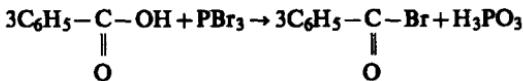
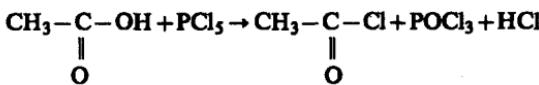
Межклассовая изомерия. Например, хлорангидриду уксусной кислоты



изомеренmonoхлорацетальдегид

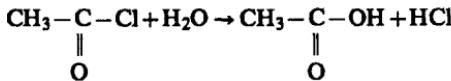


Получение. При взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора:

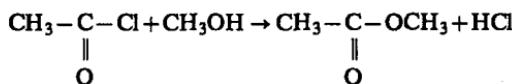


Физические свойства. Низшие галогенангидриды (за исключением формилфторида) — легколетучие жидкости с резким раздражающим (слезоточивым) запахом; высшие и ароматические — жидкости или твердые вещества. При растворении в воде энергично гидролизуются.

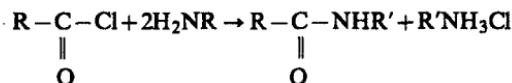
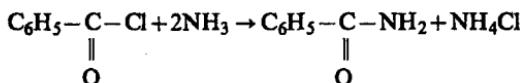
Химические свойства. 1. При действии воды галогенангидриды легко гидролизуются:



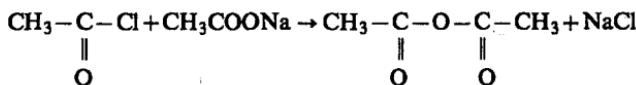
2. При действии спиртов на галогенангидриды образуются сложные эфиры:



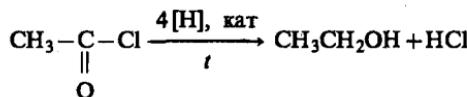
3. При взаимодействии с аммиаком и аминами галогенангидриды образуют амиды:



4. При взаимодействии с солями карбоновых кислот галогенангидриды превращаются в ангидриды:



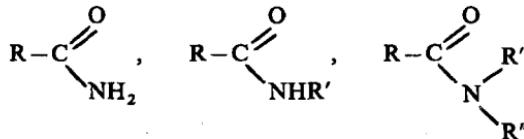
5. При катализитическом восстановлении галогенангидридов образуются спирты:



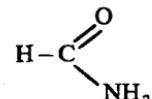
§ 30.4. Амиды карбоновых кислот

Амидами называют функциональные производные карбоновых кислот, у которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу.

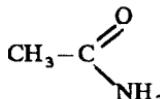
Общая формула амидов:



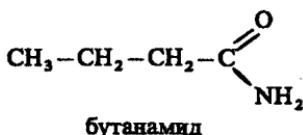
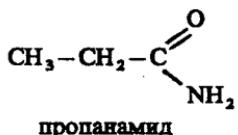
Номенклатура. Названия амидов производят из названия соответствующего кислотного остатка (ацила), например:



формамид
(метанамид)

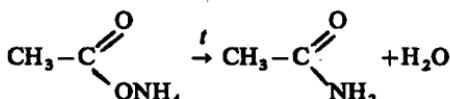


ацетамид
(этанамид)



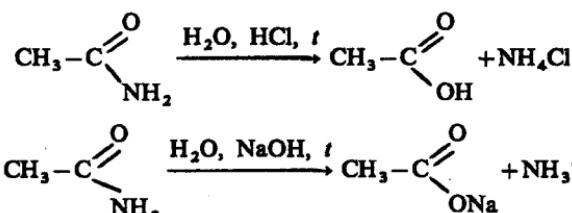
Изомерия. Для амидов карбоновых кислот характерны все виды изомерии, присущие карбоновым кислотам.

Получение. Действием амиака на галогенангидриды карбоновых кислот (см. § 30.3) или при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот:

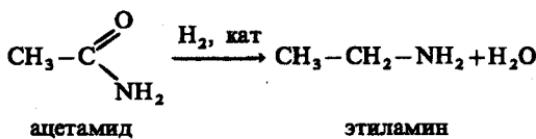


Физические свойства. За исключением формамида, амиды карбоновых кислот являются кристаллическими веществами. Низшие амиды хорошо растворимы в воде.

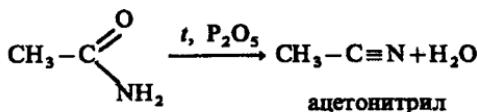
Химические свойства. 1. В кислой и щелочной средах амиды карбоновых кислот гидролизуются:



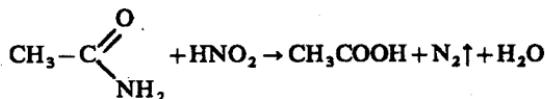
2. При катализитическом восстановлении амиды превращаются в первичные амины:



3. При нагревании с оксидом фосфора (V) от амидов отщепляется вода и образуются нитрилы:



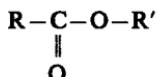
4. Реакция с азотистой кислотой протекает очень легко с выделением азота:



§ 30.5. Сложные эфиры

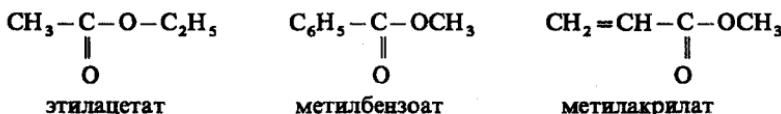
Среди функциональных производных карбоновых особое место занимают сложные эфиры — производные кислот, у которых гидроксильная группа заменена алcoxси-группой.

Общая формула сложных эфиров:



где R и R' — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода).

Номенклатура. Названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания *-овая кислота* используют суффикс *-ат*, например:



Изомерия. Для сложных эфиров характерны три вида изомерии:

1. Изомерия углеродной цепи начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта.

2. Изомерия положения сложноэфирной группировки $-\text{COO}-$. Этот вид изомерии начинается с эфиров, в молекулах которых содержится не менее 4 атомов углерода.

3. Межклассовая изомерия, например, метилацетату изомерна пропановая кислота.

Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи; *цис-транс-изомерия*.

Получение. Одним из распространенных способов получения сложных эфиров является *взаимодействие карбоновых кислот со спиртами* (реакция этерификации — см. § 27.2).

Сложные эфиры также могут быть получены ацилированием спиртов галогенангидридами (см. § 30.3) и ангидридами карбоновых кислот (см. § 30.2).

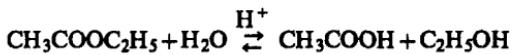
Физические свойства. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и спиртов представляют собой летучие, малорастворимые или практически нерастворимые в воде жидкости. Многие из них имеют приятный запах. Так, например, бутилбутират имеет запах ананаса, изоамилацетат — груши и т. д.

Сложные эфиры имеют, как правило, более низкую температуру кипения, чем соответствующие им кислоты. Объясняется

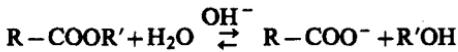
это тем, что между молекулами сложных эфиров отсутствуют водородные связи.

Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов — воскообразные вещества, не имеют запаха, в воде нерастворимы, хорошо растворимы в органических растворителях. Например, пчелиный воск представляет собой в основном мирицилпальмитат ($C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$).

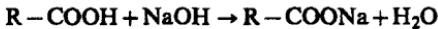
Химические свойства. 1. *Реакция гидролиза, или омыления.* Как уже было сказано выше, реакция этерификации является обратимой, поэтому в присутствии кислот будет протекать обратная реакция, называемая гидролизом, в результате которой образуются исходные жирные кислоты и спирт:



Реакция гидролиза катализируется щелочами; в этом случае гидролиз *необратим*:

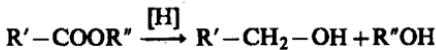


так как получающаяся карбоновая кислота со щелочью образует соль:

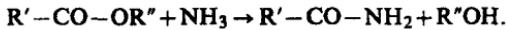


2. *Реакция присоединения.* Сложные эфиры, имеющие в своем составе непредельную кислоту или спирт, способны к реакциям присоединения. Например, при катализитическом гидрировании они присоединяют водород.

3. *Реакция восстановления.* Восстановление сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов:



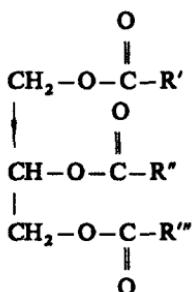
4. *Реакция образования амидов.* Под действием амиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты:



§ 30.6. Жиры

Среди сложных эфиров особое место занимают *природные эфиры* — жиры и масла, которые образованы трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами с неразветвленной углеродной цепью, содержащими четное число углеродных атомов. Жиры входят в состав растительных и животных организмов и играют важную биологическую роль. Они служат

одним из источников энергии живых организмов, которая выделяется при окислении жиров. Общая формула жиров:



где $\text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ — углеводородные радикалы.

Жиры бывают «простыми» и «смешанными». В состав простых жиров входят остатки одинаковых кислот (т. е. $\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}'''$), в состав смешанных — различных.

В жирах наиболее часто встречаются следующие жирные кислоты:

Алкановые кислоты

- | | |
|------------------|--|
| 1. Масляная | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ |
| 2. Капроновая | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ |
| 3. Пальмитиновая | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ |
| 4. Стеариновая | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ |

Алкеновые кислоты

- | | |
|--------------|---|
| 5. Олеиновая | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ |

Алкадиеновые кислоты

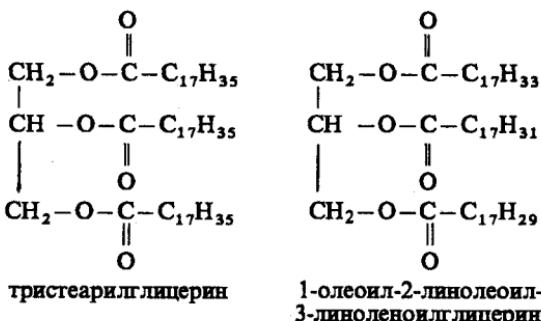
- | | |
|--------------|---|
| 6. Линолевая | $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ |

Алкatriеновые кислоты

- | | |
|----------------|---|
| 7. Линоленовая | $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ |
| | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ |

Природные жиры представляют собой смесь простых и смешанных эфиров.

Номенклатура. Названия жиров производят из тривиальных названий остатков жирных кислот, с указанием их количества и добавлением суффикса *-ил*. Например:

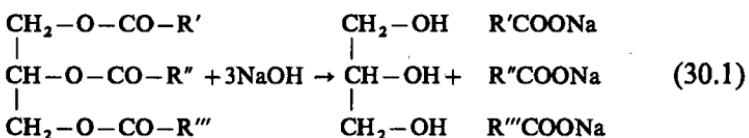


Физические свойства. По агрегатному состоянию при комнатной температуре жиры делятся на жидкые и твердые. Агрегатное состояние жиров определяется природой жирных кислот. Твердые жиры, как правило, образованы предельными кислотами, жидкие жиры (их часто называют маслами) — непредельными.

В состав животных жиров преимущественно входят насыщенные кислоты, в состав растительных — ненасыщенные. Поэтому животные жиры, как правило, твердые вещества, а растительные — чаще всего жидкие (растительные масла).

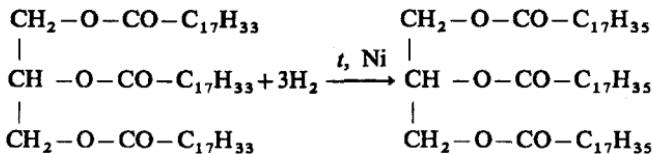
Жиры растворимы в органических растворителях (углеводороды, их галогенопроизводные, диэтиловый эфир) и нерастворимы в воде.

Химические свойства. 1. *Гидролиз*, или *омывание жиров*, происходит под действием воды в присутствии катализатора — кислоты (обратимо) или щелочей (необратимо):



При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые мылами (см. ниже).

2. Гидрогенизацией жиров называется процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жиров. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных кислот, и жиры из жидких превращаются в твердые:

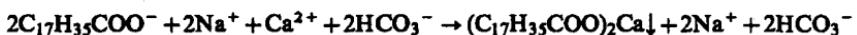


Мыла. Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот называют **мылами**, так как они обладают хорошими моющими

свойствами. Натриевые соли составляют основу твердых мыл, в то время как калиевые соли — жидких. Их получают кипячением животного сала либо растительного масла с гидроксидом натрия или калия [см. уравнение реакции (30.1)] — отсюда старинное название щелочного гидролиза жиров — «омыление».

Очищающие (моющие) свойства мыла объясняются смачивающей способностью растворимых солей высших жирных кислот, т. е. анионы мыла обладают сродством как к жирным загрязнениям, так и к воде. Анионная карбоксигруппа обладает сродством к воде: она гидрофильна. Углеводородная же цепь жирной кислоты обладает сродством к жирным загрязнениям. Она представляет собой гидрофобный фрагмент молекулы мыла. Этот фрагмент растворяется в капле грязи, в результате чего происходит ее трансформация и превращение в мицеллу. Удаление «пенообразных» мицелл с загрязненной поверхности достигается ее промыванием водой (рис. 30.1).

В так называемой *жесткой воде* (содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}) происходит уменьшение моющей способности мыла, поскольку, взаимодействуя с ионами кальция и магния, мыла образуют нерастворимые кальциевые и (или) магниевые соли, например:



В результате этого мыло образует хлопья нерастворимых Mg - и Ca -солей и расходуется бесполезно.

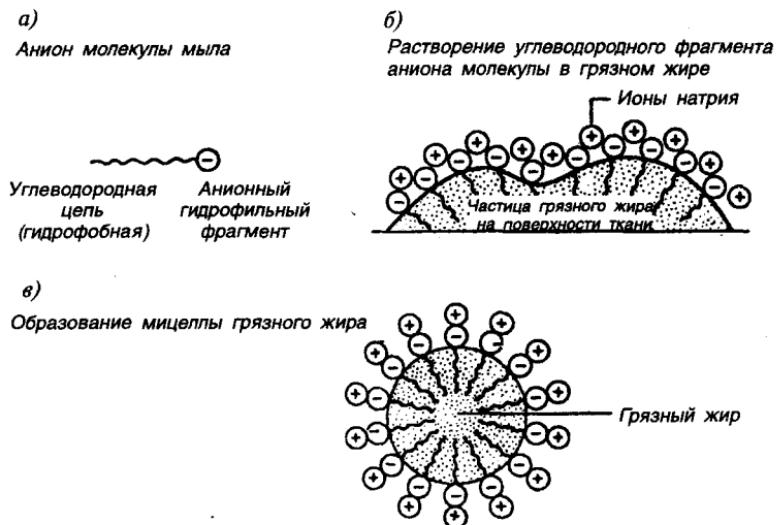


Рис. 30.1. Моющее действие мыла. Углеводородные цепи анионов мыла (а) растворяются в жирной грязи (б). Это приводит к образованию мицеллы жирной грязи (в), которые смываются водой

Глава 31

УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Углеводами называют природные органические соединения, имеющие, как правило, общую формулу $C_mH_{2n}O_n(C_m(H_2O)_n)$, где m и $n \geq 3$. Исключение составляют дезоксисахара, которые имеют общую формулу $C_mH_{2n+2}O_n$.

В зависимости от способности к гидролизу все углеводы делят на:

1) **моносахариды** — углеводы, молекулы которых не подвержены гидролизу;

2) **олигосахариды** — углеводы, из молекул которых при гидролизе образуется от 2 до 10 одинаковых или различных моносахаридов (дисахариды, трисахариды и т. д.);

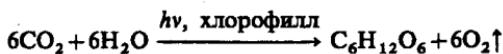
3) **полисахариды** — углеводы, из молекул которых при гидролизе образуется от десятков до тысяч и выше одинаковых или различных моносахаридов.

Углеводы — широко распространенный в природе класс органических соединений. Они составляют до 80% сухого вещества растений [крахмал, клетчатка (или целлюлоза)], 20 — 30% сухого вещества микроорганизмов и 2% сухого вещества животных организмов.

Углеводы были известны человечеству еще в древности.

Человек и животные не способны синтезировать углеводы, и необходимые для жизнедеятельности их количества получают с пищевыми продуктами растительного происхождения.

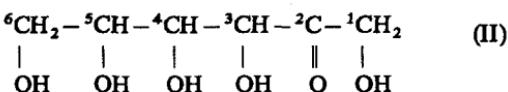
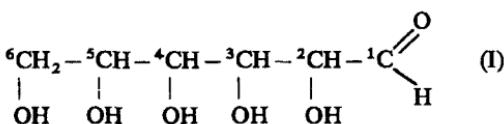
В растениях углеводы образуются в результате реакции фотосинтеза из CO_2 и H_2O :



§ 31.1. Моносахариды

Моносахариды в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле делят на: триозы ($C_3H_6O_3$), тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$), гексозы ($C_6H_{12}O_6$), гептозы ($C_7H_{14}O_7$) и октозы ($C_8H_{16}O_8$).

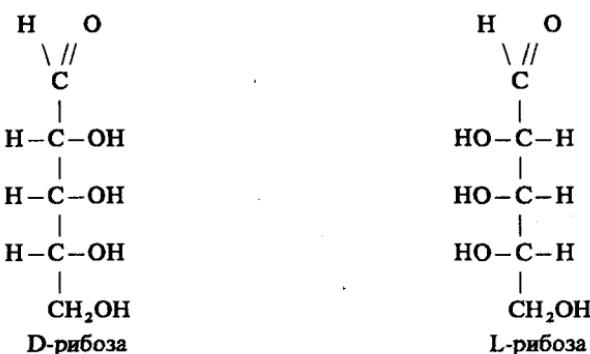
Моносахариды относятся к дифункциональным соединениям, так как в составе каждой молекулы содержатся несколько гидроксильных групп и одна карбонильная. В зависимости от природы карбонильной группы (альдегидная или кетонная) моносахариды делят на два класса: *альдозы* и *кетозы*. Например, моносахарид *гексоза* существует в виде структурных изомеров — альдогексозы (I) (*глюкоза*) и кетогексозы (II) (*фруктоза*):



Изомерия моносахаридов обусловлена: 1) наличием альдегидной или кетонной группы; 2) наличием асимметрических атомов углерода (см. гл. 22); 3) существованием таутомерии.

Моносахариды обладают оптической активностью — способностью вращать плоскость поляризации света, которая обусловлена наличием асимметрических атомов углерода. Моносахариды, как и другие соединения с асимметрическими атомами углерода, существуют в виде двух зеркальных или оптических изомеров — D- и L-форм.

Отнесение моносахаридов к D- и L-формам производят по расположению гидроксильной группы у атома углерода, соседнего с первичной спиртовой группировкой (см. формулы D- и L-рибозы):

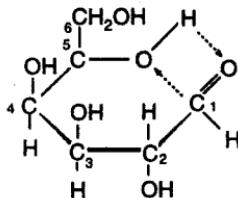


Необходимо отметить, что направление вращения плоскости поляризации света зависит от конфигурации заместителей у всех асимметрических атомов углерода. Направление вращения определяют по знаку в скобках после буквенного обозначения: для правовращающих изомеров (+), для левовращающих (-).

Все моносахариды существуют в виде нескольких таутомерных форм: *открытой* (ациклической) и *циклической*.

Циклическая форма образуется в результате внутримолекулярного взаимодействия альдегидной (кетонной) группировки с одним из гидроксидов (см. гл. 28).

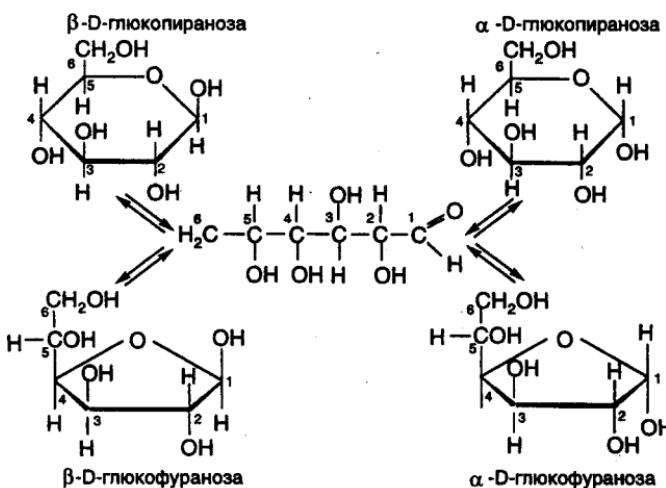
Наибольшей устойчивостью обладают шести- и пятичленные циклы, называемые соответственно *пиранозными* и *фуранозными* циклами. Схема образования пиранозного цикла:



Атом водорода гидроксильной группы присоединяется к атому кислорода альдегидной группировки за счет разрыва π -связи. При этом образуется так называемый полуацетальный (см. гл. 28) или гликозидный гидроксил. После переноса атома водорода от гидроксильной группы на альдегидную атом кислорода соединяется с атомом углерода с образованием цикла. В результате циклизации в молекуле моносахарида появляется дополнительный асимметрический атом углерода.

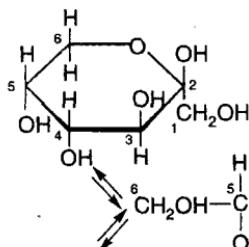
Образующиеся циклические формы отличаются друг от друга расположением полуацетального гидроксила. Один из аномеров обозначается буквой α , другой — β . К α -аномерам относят моносахариды, у которых гликозидный гидроксил находится под плоскостью кольца, к β -аномерам относят моносахариды, у которых полуацетальный гидроксил находится над плоскостью кольца.

Ниже приведены некоторые из равновесий изомерных форм глюкозы (преобладающими формами являются *пиранозные* формы):

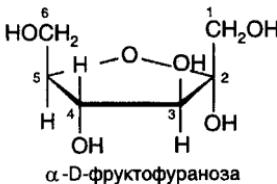
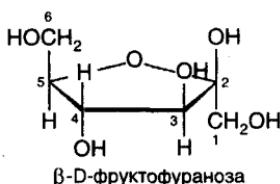
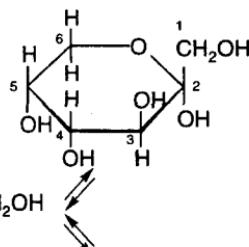


Для различных родственных форм фруктозы преобладающими оказываются фуранозные формы:

β -D-фруктопираноза



α -D-фруктопираноза



Наличие в молекулах моносахаридов нескольких асимметрических атомов углерода, способность к татомерным превращениям, различие в природе карбонильной группы объясняют существование большого числа изомеров. Так, например, для гексозы известно 24 линейных и 96 циклических структур.

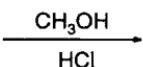
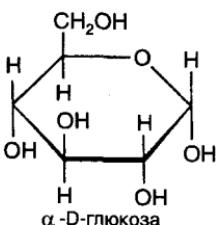
Способы получения. 1. Выделение свободных моносахаридов, встречающихся в природе в овощах и фруктах.

2. Гидролиз полисахаридов.

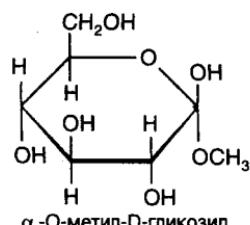
Физические свойства. Моносахариды — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся часто с разложением, хорошо растворимые в воде, плохо — в органических растворителях, в растворах вращающие поляризованный свет, сладкие на вкус.

Химические свойства. Многообразие химических свойств моносахаридов объясняется их дифункциональностью.

1. **Реакции образования эфиров.** Наличие в молекулах моносахаридов гидроксильных радикалов объясняет их способность образовывать простые и сложные эфиры. Наиболее легко происходит замещение полуацетального (гликозидного) гидроксила:



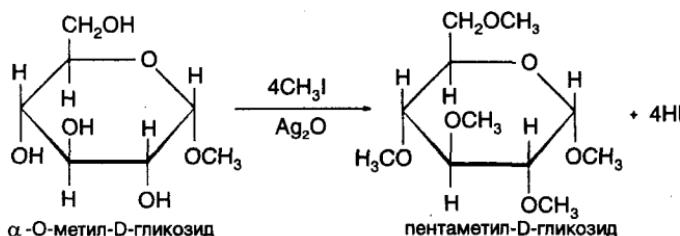
α -D-глюкофураноза



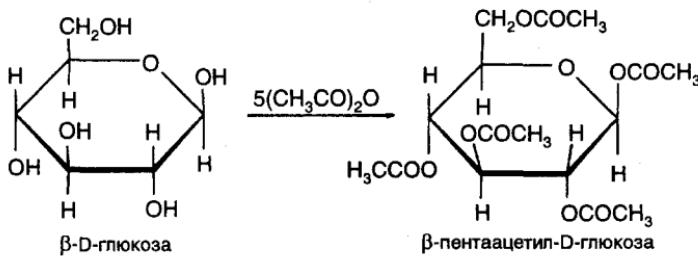
Простые эфиры получили название гликозидов. Неуглеводная часть гликозида получила название агликона.

Гликозиды с более сложными агликонами широко распространены в природе и обладают высокой биологической активностью. Например, гликозиды, оказывающие влияние на сокращение сердечной мышцы, получили название сердечных. В тех случаях, когда углеводный и неуглеводный компоненты связаны между собой через атом кислорода, говорят об О-гликозидах, через атом азота — N-гликозидах. В составе РНК встречаются нуклеозиды, в которых углеводный компонент и основание соединены между собой C—C-связью — такие соединения получили название С-гликозилов.

В других условиях возможно алкилирование и по оставшимся другим гидроксильным группам:



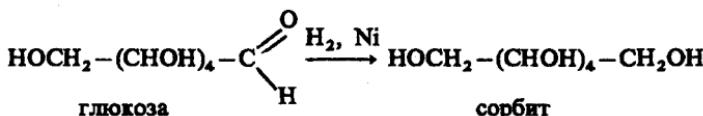
Моносахариды способны образовывать сложные эфиры как с минеральными, так и с карбоновыми кислотами, например:



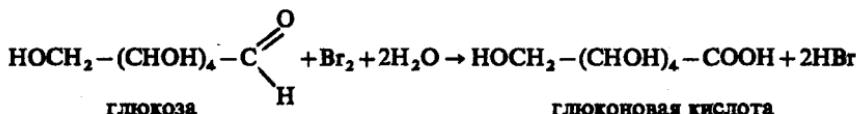
Большое значение имеют эфиры фосфорной кислоты рибозы и дезоксирибозы, являющиеся структурными фрагментами РНК и ДНК (см. гл. 35).

2. Реакция комплексообразования с гидроксидом меди (II). При взаимодействии гидроксида меди (II) с моносахаридами происходит растворение гидроксида меди и образуется комплексное соединение *синего цвета*.

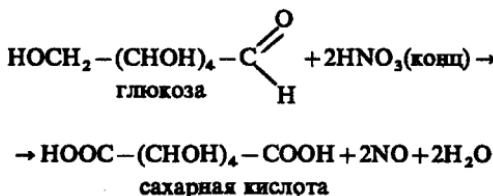
3. *Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).* При катализитическом гидрировании моносахаридов происходит восстановление карбонильной группы до спиртового гидроксила:



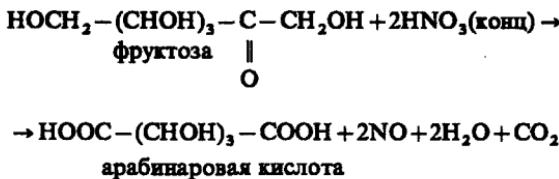
Бромная вода окисляет альдегидную группировку до карбоксильной:



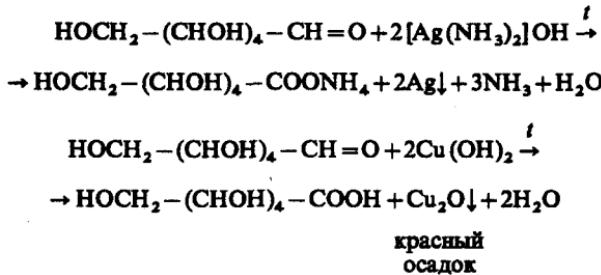
Более сильные окислители окисляют как карбонильную группу, так и первичный спиртовой гидроксил моносахаридов, образуя при этом двухосновные кислоты:



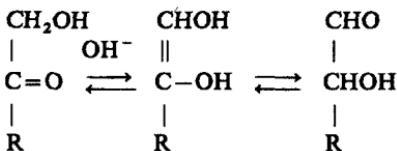
Окисление кетоз протекает с уменьшением длины углеродной цепи:



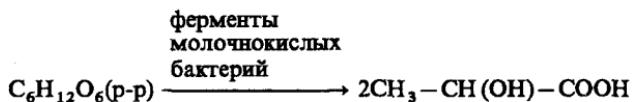
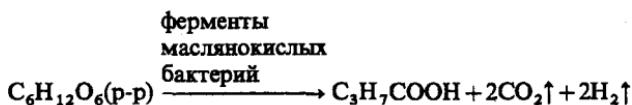
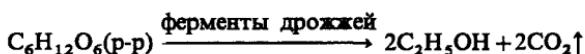
ОВР с оксидом серебра (I) («реакция серебряного зеркала») и гидроксидом меди (II) используется как качественная реакция на альдозы и кетозы:



Кетозы дают те же самые реакции, так как в щелочной среде происходит их изомеризация в альдозы:



4. Реакция брожения. Моносахариды способны расщепляться в зависимости от природы фермента до этианола, масляной кислоты, молочной кислоты и других веществ:



Необходимо отметить, что брожению подвергаются моносахариды с числом атомов углерода, кратным трем.

§ 31.2. Отдельные представители моносахаридов

Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде, плохо — в органических растворителях. В свободном виде содержится в овощах, ягодах и фруктах, меде. Из ее остатков построены важнейшие дисахариды и полисахариды. Из-за большого содержания глюкозы в виноградном соке ее часто называют виноградным сахаром. В организме человека содержится в небольших количествах в крови. При некоторых патологических состояниях (сахарный диабет) появляется в значительных количествах в крови и моче.

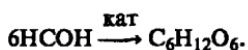
В организме человека и животных глюкоза подвергается сложному процессу окисления, конечными продуктами которого являются оксид углерода (IV) и вода:



Выделяющаяся при этом энергия идет на энергообеспечение жизнедеятельности организма.

Основным способом получения глюкозы является гидролиз крахмала (см. ниже). Химические свойства глюкозы обусловлены наличием альдегидной группы и пяти гидроксильных групп (см. выше).

А. М. Бутлеровым была также показана возможность синтеза глюкозы из формальдегида:

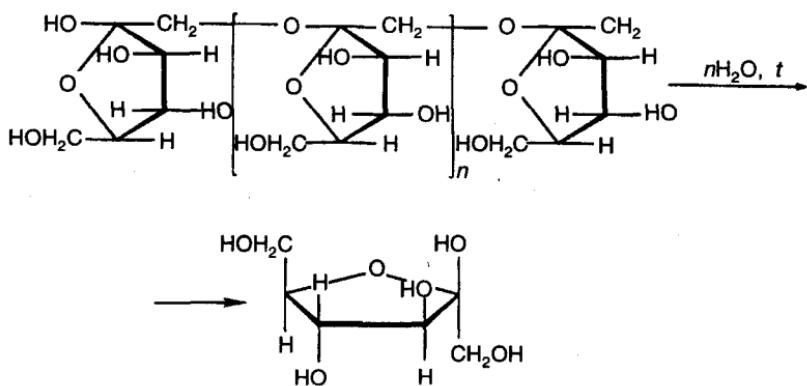


Однако этот способ имеет сугубо теоретическое значение, так как в результате протекания реакции образуется смесь трудно разделяемых моносахаридов.

Глюкоза находит широкое применение в пищевой, фармацевтической и текстильной промышленности.

Фруктоза — структурный изомер глюкозы. Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, более сладкое, чем глюкоза. В свободном виде содержится в меде и фруктах. Из ее остатков построен полисахарид инулин, который содержится в значительных количествах в клубнях земляной груши, наряду с глюкозой фруктоза входит в состав сахарозы.

Получают фруктозу гидролизом инулина:



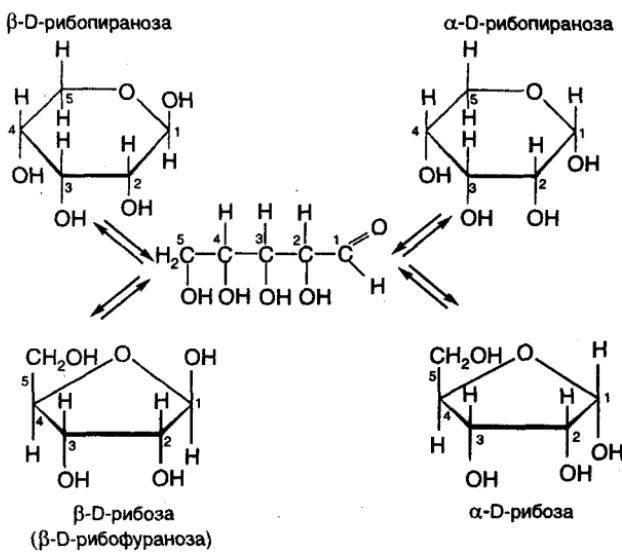
Химические свойства фруктозы обусловлены наличием кетонной и пяти гидроксильных групп.

Фруктоза находит широкое применение в кондитерской и фармацевтической промышленности.

Рибоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В виде фуранозной формы входит в состав РНК.

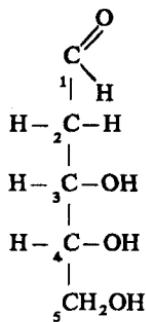
Химические свойства рибозы обусловлены ее дифункциональностью (наличием альдегидной и гидроксильных групп). При восстановлении рибозы образуется спирт — рибит $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$, а при окислении — рибоновая кис-

лота $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$. В растворе рибоза существует в ациклической и циклической формах. Ниже приведены равновесные формы рибозы:



Получают рибозу гидролизом мононуклеотидов или окислением D-глюкозы.

Дезоксирибоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В виде фуранозной формы входит в состав ДНК. Как и другие моносахариды, дезоксирибоза в растворе существует в ациклической и циклической формах, способна образовывать простые и сложные эфиры, принимает участие в ОВР и реакциях комплексообразования.



2-дезоксирибоза

§ 31.3. Олигосахариды

Олигосахаридами называют углеводы, из молекул которых при гидролизе образуются от 2 до 10 одинаковых или различных молекул моносахаридов.

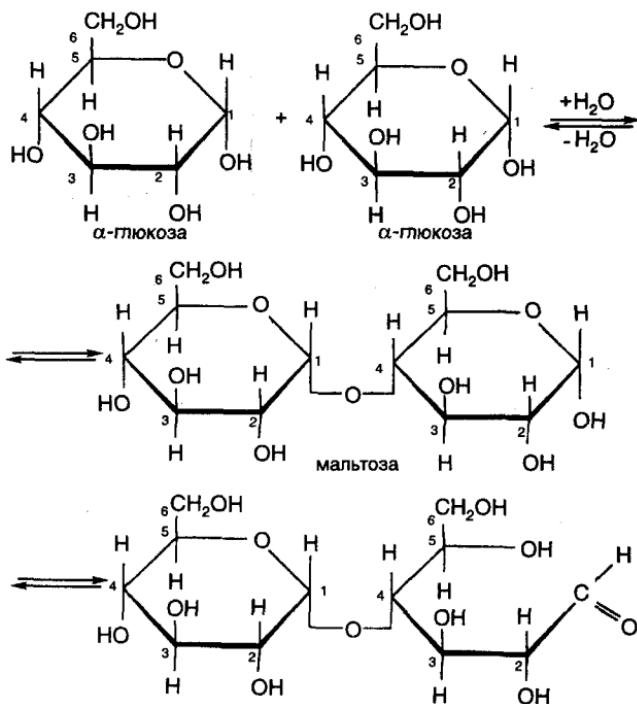
Наиболее изученными олигосахаридами являются дисахариды. Дисахариды широко распространены в природе. Они содержатся в значительных количествах в плодах, овощах, сахарной свекле, сахарном тростнике, меде.

Способы получения. Дисахариды получают из *природных источников*: сахарозу из сахарной свеклы или сахарного тростника, мальтозу — ферментативным гидролизом крахмала, лактозу — из коровьего молока, в котором ее содержание достигает 4—5%, целлобиозу — гидролизом целлюлозы.

Физические свойства. Дисахариды — бесцветные кристаллические вещества, часто не имеющие четкой температуры и давления, как правило, хорошо растворимые в воде (исключение составляет лактоза), сладкие на вкус.

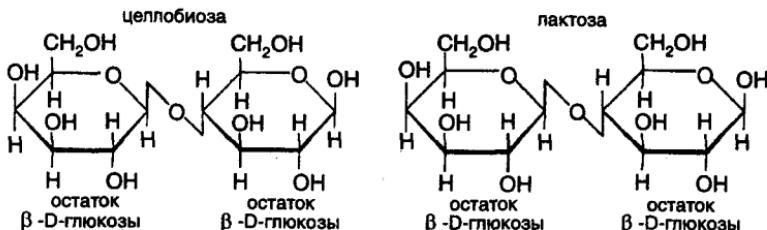
Различают два вида дисахаридов.

1. Простые эфиры (гликозиды), образующиеся за счет взаимодействия полуацетального гидроксила одной из молекул моносахарида и одного из спиртовых гидроксилов (чаще всего у четвертого атома углерода) другой молекулы:

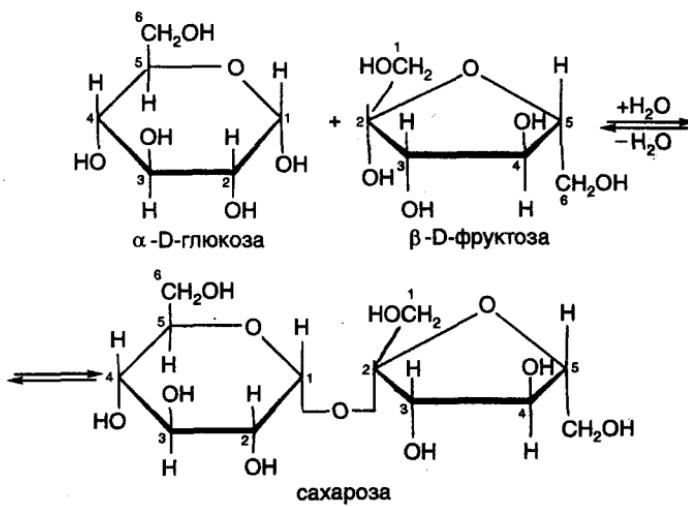


Молекула образующегося при этом дисахарида содержит один полуацетальный гидроксил и способна переходить в ациклическую альдегидную форму. Подобные дисахариды способны восстанавливать такие вещества, как Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, за что их называют *восстанавливающими сахарами*.

К *восстанавливающим сахарам* относятся также *целлобиоза* и *лактоза*:



2. Простые эфиры образуются за счет взаимодействия двух полуацетальных гидроксилов:



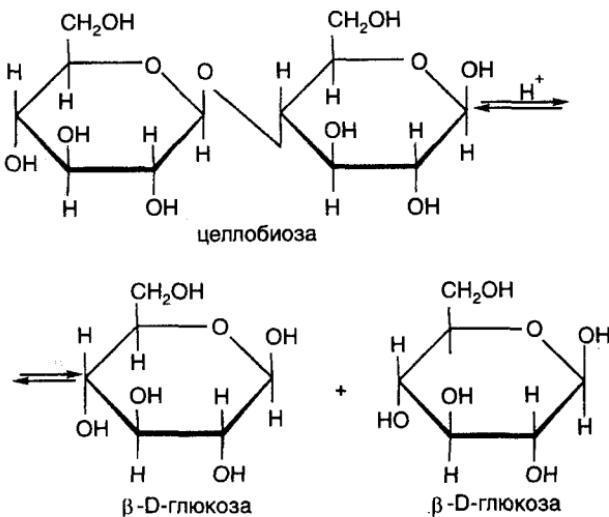
Дисахариды этого типа не дают реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливают гидроксид меди (II), поэтому их называют невосстанавливающими сахарами.

Дисахариды, как и моносахариды, способны образовывать простые и сложные эфиры.

Характерной особенностью дисахаридов, как и других многоатомных спиртов, является их способность взаимодействовать

с гидроксидами металлов — Ca(OH)_2 , Cu(OH)_2 с образованием хорошо растворимых комплексных соединений сахаратов.

В кислой среде дисахариды легко гидролизуются с образованием одинаковых (мальтоза, целлобиоза) или различных (лактоза, сахароза) моносахаридов, например:



Применение. Сахароза является одной из важнейших продуктов питания, широко применяется в пищевой и кондитерской промышленности.

Лактоза находит применение при изготовлении лекарств, так как у ее порошка отсутствует гигроскопичность.

Мальтоза применяется в микробиологической промышленности.

§ 31.4. Полисахариды

Полисахаридами называют природные вещества, состоящие из большого числа остатков моносахаридов. Общая формула полисахаридов, образованных остатками пентоз ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$, гексоз ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, где $n \approx 10^3 — 10^5$.

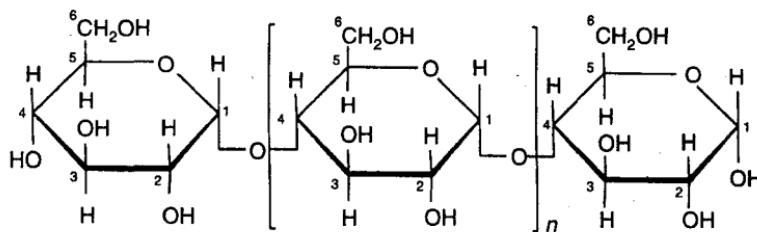
Наибольшее распространение и значение имеют производные глюкозы: крахмал и целлюлоза.

Крахмал является основным компонентом картофеля (20 — 24%), кукурузы (50 — 70%), шпеницы ($\approx 70\%$), риса ($\approx 80\%$) и т. д.

Целлюлоза является главной составной частью древесины ($\approx 50\%$), льна ($\approx 80\%$), хлопка (90 — 97%) и т. д.

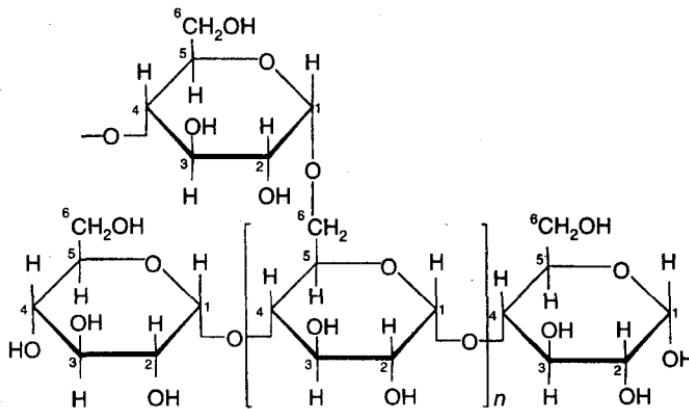
Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде, в горячей воде набухает, образуя крахмальный клейстер. Крахмал состоит из двух фракций: *амилозы* (15 — 25%) и *амилопектина* (75 — 85%).

Амилоза представляет собой линейный биополимер, цепь которого состоит из остатков глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1 и 4:



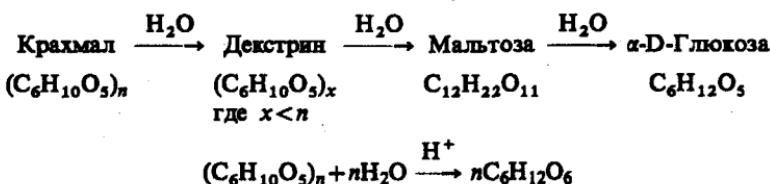
Относительная молекулярная масса амилозы от 150 000 до 500 000 а.е.м. в зависимости от вида растения.

Амилопектин представляет собой биополимер с разветвленной цепью, состоящей из остатков глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1 — 4 и 1 — 6:



Относительная молекулярная масса амилопектина составляет порядка миллиона а.е.м. в зависимости от вида растения.

Характерным признаком крахмала является его способность в кислой среде или в присутствии ферментов гидролизоваться. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Крахмал не дает реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди (II) из-за очень низкой концентрации полуацетальных гидроксилов в растворе (см. структурную формулу крахмала). Наличие значительного числа спиртовых гидроксилов объясняет способность крахмала образовывать простые и сложные эфиры. Характерным свойством крахмала (вернее, его составной части амилозы) является образование с раствором иода комплекса, имеющего синюю окраску.

Получают крахмал из природных крахмалосодержащих продуктов, чаще всего картофеля и кукурузы.

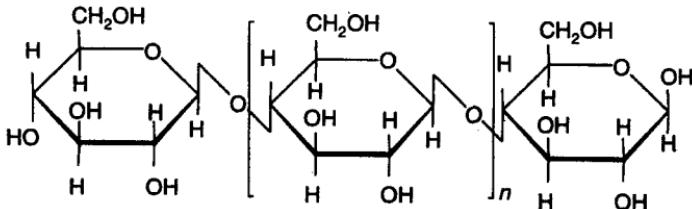
Крахмал широко используется в качестве продукта питания и как сырье для производства глюкозы. Крахмал находит широкое применение в пищевой, кондитерской, бумажной и текстильной промышленности и в производстве этилового спирта.

Целлюлоза — белый волокнистый материал, нерастворимый в воде, но растворимый в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (реактив Швейцера). Для целлюлозы, так же как и для крахмала, известно только твердое состояние, она не плавится и тем более не испаряется, а при достижении температуры 350 °С начинает обугливаться. Целлюлоза имеет такой же элементный состав, как и крахмал. *Различие между целлюлозой и крахмалом заключается в том, что:*

1) в первом случае остатки глюкозы соединены β -гликозидной связью, а во втором — α -гликозидной связью;

2) в случае целлюлозы молекула имеет линейную форму, а в случае крахмала — форму трехмерной частицы.

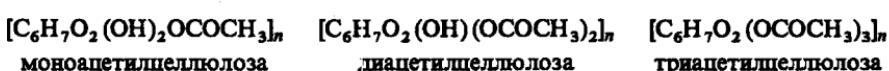
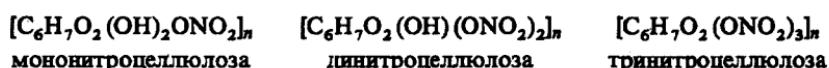
Фрагмент линейной структуры целлюлозы выглядит следующим образом:



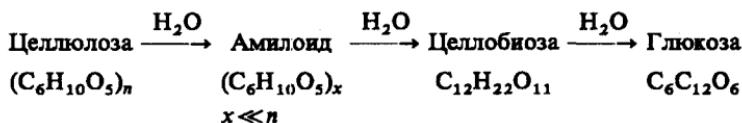
Молекулярная масса целлюлозы от 10^6 до 10^9 а.е.м.

Наличие значительного числа спиртовых гидроксилов объясняет способность целлюлозы образовывать простые (метилцеллюлоза) и сложные (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др.) эфиры.

Так как каждое звено молекулы целлюлозы содержит три гидроксильные группы, то возможные ее сложные эфиры с азотной и уксусной кислотами можно выразить следующими формулами:



Целлюлоза, подобно крахмалу, в кислой среде гидролизуется. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Получают целлюлозу путем «варки» (нагревание под давлением) измельченной древесины с гидросульфитом кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Целлюлоза широко применяется для изготовления бумаги, ее ацетатные производные используются для изготовления пленок (целлофан), лаков, искусственного шелка, нитропроизводные — для изготовления нитролаков, целлулоида и бездымного пороха (тринитроцеллюлоза — пироксилин). Значительные количества целлюлозы используются для получения гидролизного спирта.

Глава 32 АМИНЫ

§ 32.1. Предельные алифатические амины

Амины — органические производные амиака, в котором атомы водорода (один, два или три) замещены на углеводородные радикалы. Амины делят на первичные, вторичные, третичные в зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикал.



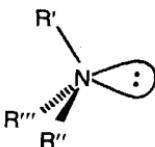
первичные амины вторичные амины третичные амины

Существуют также органические аналоги солей аммония — это четвертичные соли типа $[R_4N]^+Cl^-$.

В зависимости от природы радикалов, амины могут быть алифатическими (предельными и непредельными), циклическими, ароматическими или смешанными (включающими радикалы разных классов).

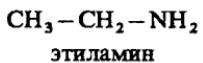
Общая формула предельных алифатических аминов $C_nH_{2n+3}N$.

Строение. Атом азота в молекулах аминов находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании σ -связей N—C и N—H, на четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая обусловливает основные свойства аминов:

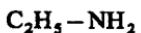


Предельные углеводородные радикалы обладают электронодонорными свойствами и увеличивают электронную плотность на атоме азота, усиливая тем самым основные свойства аминов. Вторичные амины — более сильные основания, чем первичные, так как два углеводородных радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один. В третичных аминах важную роль играет пространственный фактор: три радикала загораживают электронную пару атома азота и затрудняют ее взаимодействие с другими молекулами, поэтому основность третичных аминов меньше, чем первичных или вторичных.

Изомерия аминов связана со строением углеродного скелета и положением аминогруппы. Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой, например:



Названия аминов обычно образуют, перечисляя углеводородные радикалы (в алфавитном порядке) и добавляя окончание **-амин**, например:



этиламин



метилэтиламин

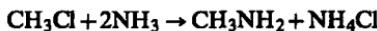


триметиламин

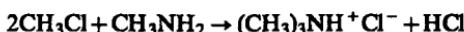
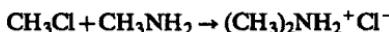
Физические свойства. Метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, средние члены алифатического ряда — жидкости, высшие — твердые вещества. Между молекулами аминов в жидкой фазе образуются слабые водородные связи, поэтому температуры кипения аминов несколько выше, чем у соответствующих углеводородов.

Амины также образуют слабые водородные связи с водой, поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Низшие амины имеют характерный «рыбный» запах, высшие не имеют запаха.

Получение. 1. Основной способ получения аминов — *алкилирование аммиака*, т. е. замещение атомов водорода на углеводородные радикалы, которое происходит при нагревании алкилгалогенидов с аммиаком под давлением:



При избытке алкилгалогенида полученный первичный амин также может вступать в реакцию алкилирования, превращаясь во вторичный или третичный амин, например:



Практически в таких реакциях получается смесь солей первичного, вторичного и третичного аминов, из которой амины выделяют под действием щелочи и разделяют путем перегонки.

2. Первичные амины также получают *восстановлением нитросоединений* по схеме:



Для восстановления используют сульфид аммония (*реакция Зинина*):



цинк или железо в кислой среде:



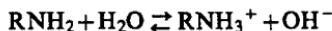
алюминий в щелочной среде:



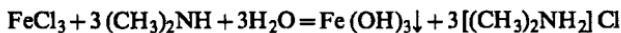
или непосредственно водород в газовой фазе.

Химические свойства. 1. Благодаря наличию электронной пары на атоме азота, все амины обладают *основными свойствами*, причем алифатические амины — более сильные основания, чем аммиак.

Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию:

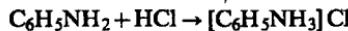
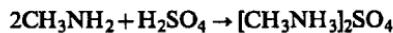
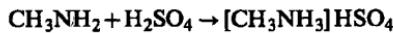


Благодаря этому растворы аминов, как и аммиачная вода, могут осаждать некоторые металлы из растворов их солей в виде нерастворимых гидроксидов, например:

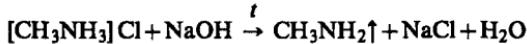


Это — обменная реакция, в которой более сильное основание вытесняет более слабое из его соли.

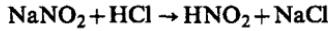
Все амины в чистом виде или в растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли, которые являются аналогами солей аммония:



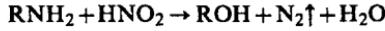
Соли аминов — твердые вещества, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в неполярных органических растворителях. Щелочи превращают соли аминов в свободные амины подобно тому, как из солей аммония щелочи вытесняют аммиак:



2. Первичные и вторичные амины реагируют с *азотистой кислотой*, образующейся при добавлении нитрита натрия к разбавленной соляной кислоте:

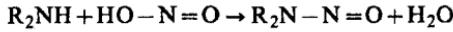


Первичные амины под действием азотистой кислоты превращаются в спирты:



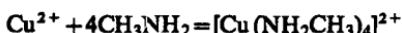
Промежуточным соединением в этой реакции является неустойчивый ион диазония $[\text{R}-\text{N}\equiv\text{N}]^+$.

Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины — маслянистые жидкости с характерным запахом:



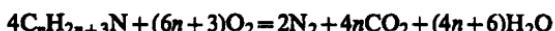
Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют. Таким образом, азотистая кислота — реагент, позволяющий определять тип амина.

3. Амины, подобно аммиаку, могут образовывать комплексные соединения с переходными металлами:



Неподеленная пара электронов амина в этих комплексах занимает свободную орбиталь во внешнем слое центрального атома, образуя донорно-акцепторную связь.

4. При сгорании аминов образуются углекислый газ, азот и вода:



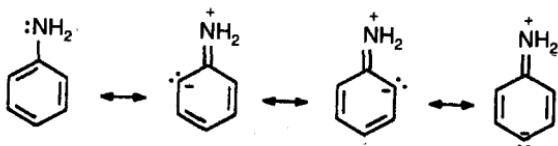
Эта реакция отличает амины от аммиака, при сгорании которого не образуется CO_2 .

Применение. Низшие алифатические амины используются для синтеза лекарственных средств, пестицидов и пластмасс.

§ 32.2. Анилин

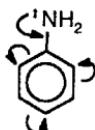
Анилин (фениламин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — родоначальник класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом. Эта связь приводит к важным следствиям.

Строение. Неподеленная электронная пара атома азота взаимодействует с π -электронной системой бензольного кольца. Данное взаимодействие можно описать следующими структурами:



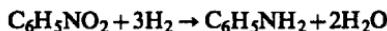
Эти структурные формулы показывают, что электронная пара азота втягивается в бензольное кольцо, при этом на атоме азота появляется частичный положительный заряд, и основные свойства аминогруппы уменьшаются. В бензольном кольце, напротив, электронная плотность увеличивается, причем наиболее сильно — в положениях 2, 4 и 6 (*ортого-* и *пара-*) по отношению к аминогруппе. Это означает, что аминогруппа при бензольном кольце — ориентант 1-го рода (*ортого-пара-ориентант*).

Приведенные выше структурные формулы можно объединить в одну, в которой смещение электронной плотности (+M-эффект группы NH_2) изображено стрелками:



Физические свойства. Анилин — бесцветная маслянистая жидкость, немного тяжелее воды, мало растворим в воде, растворим в этиловом спирте и в бензоле.

Получение. Основной способ получения анилина — *восстановление нитробензола*. В промышленных условиях восстановление проводят водородом при $250 - 350^\circ\text{C}$ на никелевом или медном катализаторе:



В лаборатории для этой цели используют цинк в кислой среде или алюминий в щелочной среде (реакции — см. выше получение аминов). В последних двух реакциях реальный восстановитель — водород в момент выделения.

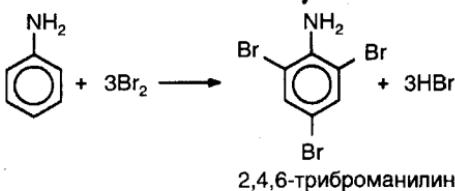
Химические свойства. 1. Анилин — гораздо более слабое основание, чем алифатические амины. Это объясняется тем, что электронная пара атома азота, которая обусловливает основные свойства аминов, частично смещается в бензольное кольцо.

Анилин реагирует с *сильными кислотами*, образуя соли фениламмония $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, которые хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в неполярных органических растворителях:



2. Анилин весьма активен в реакциях *электрофильного замещения* в бензольном кольце. Это объясняется электронодонорными свойствами группы NH_2 , которые приводят к увеличению электронной плотности в кольце.

Анилин легко бромируется даже под действием бромной воды, давая белый осадок 2,4,6-триброманилина:



С концентрированной азотной кислотой анилин реагирует со взрывом, поэтому непосредственное нитрование осуществить не удается. Можно, однако, на время реакции защитить аминогруппу, если перед нитрованием превратить ее в амидную группу $-NH-CO-CH_3$, а после нитрования гидролизовать амид с об разованием исходной аминогруппы. Данная последовательность реакций приводит к преимущественному образованию 4-нитроанилина.

3. При реакции анилина с *азотистой кислотой* образуются диазосоединения — соли диазония $C_6H_5N_2^+$:



Диазосоединения можно выделить в виде кристаллических, легко взрывающихся веществ. Благодаря способности диазониевой группы легко замещаться на другие функциональные группы, эти соединения широко используются в органических синтезах. Во многих случаях можно не выделять диазосоединения в кристаллическом виде, а использовать их свежеприготовленные растворы.

4. Анилин легко *окисляется различными окислителями* с образованием ряда соединений, поэтому он темнеет при хранении. При действии хлорной извести $Ca(Cl)OCl$ на водный раствор анилина появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это — *качественная реакция* на анилин.

Применение. Основная область применения анилина — синтез красителей и лекарственных средств.

Глава 33

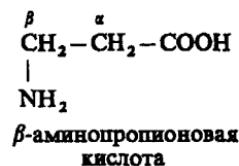
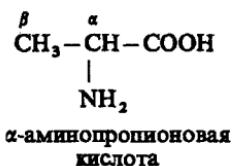
АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ. БЕЛКИ

§ 33.1. Аминокислоты

Многие биологически активные молекулы включают несколько химически различных функциональных групп, способных к взаимодействию между собой или с функциональными группами других молекул. Один из примеров — моносахариды, в состав которых входят несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Другой важный пример бифункциональных природных соединений — аминокислоты.

Аминокислоты — это органические бифункциональные соединения, в состав которых входит карбоксильная группа $-COOH$ и аминогруппа $-NH_2$. В зависимости от удаленности аминогруппы от карбоксильной группы различают α -, β -, γ -аминокислоты и т. д. Классификация аминокислот определяется атомом углерода, связанного с аминогруппой: ближайший

к карбоксильной группе атом углерода обозначается буквой α , следующий — буквой β и т. д.:



Мы будем рассматривать только α -аминокислоты, поскольку другие аминокислоты в природе не встречаются.

В состав белков входят 19 аминокислот и одна иминокислота. Все природные аминокислоты имеют тривиальные названия.

Простейшая аминокислота — глицин (аминоуксусная кислота). Остальные природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

- 1) гомологи глицина;
- 2) серосодержащие аминокислоты;
- 3) аминокислоты с алифатической гидроксильной группой;
- 4) ароматические аминокислоты;
- 5) аминокислоты с кислотным радикалом;
- 6) аминокислоты с амидной группой;
- 7) аминокислоты с основным радикалом.

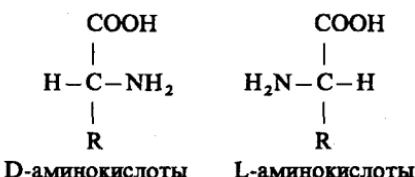
Некоторые представители этих групп перечислены в табл. 33.1.

Таблица 33.1. Представители основных классов природных α -аминокислот общей формулы



Аминокислота	Обозначения	$-R$	Молекулярная формула
Глицин	Gly (G)	$-H$	$C_2H_5NO_2$
Аланин	Ala (A)	$-CH_3$	$C_3H_7NO_2$
Цистеин	Cys (C)	$-CH_2-SH$	$C_3H_7SNO_2$
Серин	Ser (S)	$-CH_2-OH$	$C_3H_7NO_3$
Фенилаланин	Phe (F)	$-CH_2-C_6H_5$	$C_9H_{11}NO_2$
Тирозин	Tyr (Y)	$-CH_2-C_6H_4-OH$	$C_9H_{11}NO_3$
Глутаминовая кислота	Glu (E)	$-CH_2-CH_2-COOH$	$C_5H_9NO_4$
Лизин	Lys (K)	$-(CH_2)_4-NH_2$	$C_6H_{14}N_2O_2$

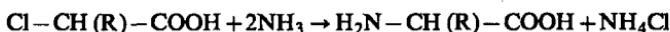
Изомерия. Во всех α -аминокислотах, кроме глицина, α -атом углерода связан с четырьмя разными заместителями, поэтому все эти аминокислоты могут существовать в виде двух изомеров, являющихся зеркальными отражениями друг друга. Каждый изомер относит к D- или L-ряду в зависимости от того, совпадает его конфигурация с конфигурацией D-глицеринового альдегида или нет:



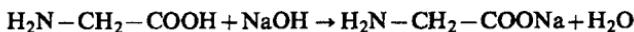
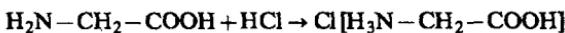
В состав белков животных организмов входят только L-аминокислоты.

Физические свойства. Аминокислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и мало растворимые в органических растворителях. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус.

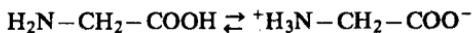
Получение. Основной способ получения аминокислот — замещение атома галогена на аминогруппу в галогенозамещенных кислотах. Этот способ аналогичен получению аминов из алкилгалогенидов и аммиака. Выделяющийся при замещении галогеноводород связывают избытком аммиака:



Химические свойства. Аминокислоты — это органические амфотерные соединения. Они содержат в составе молекулы две функциональные группы противоположного характера: аминогруппу с основными свойствами и карбоксильную группу с кислотными свойствами. Аминокислоты реагируют как с кислотами, так и с основаниями:



При растворении аминокислот в воде карбоксильная группа отщепляет ион водорода, который может присоединиться к аминогруппе. При этом образуется *внутренняя соль*, молекула которой представляет собой биполярный ион:

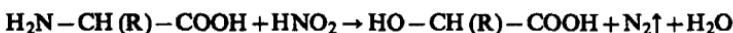


Кислотно-основные превращения аминокислот в различных средах можно изобразить следующей общей схемой:



Водные растворы аминокислот имеют нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от числа функциональных групп. Так, глутаминовая кислота образует кислый раствор (две группы $-\text{COOH}$, одна $-\text{NH}_2$), лизин — щелочной (одна группа $-\text{COOH}$, две $-\text{NH}_2$).

Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с *азотистой кислотой*, при этом аминогруппа превращается в гидроксогруппу, а аминокислота — в гидроксикислоту:



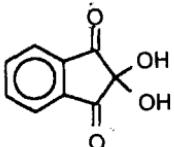
Аминокислоты могут реагировать со *спиртами* в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир (точнее, в хлороводородную соль эфира):



Сложные эфиры аминокислот не имеют биполярной структуры и являются летучими соединениями.

Важнейшее свойство аминокислот — их способность к конденсации с образованием цептидов (см. § 33.2).

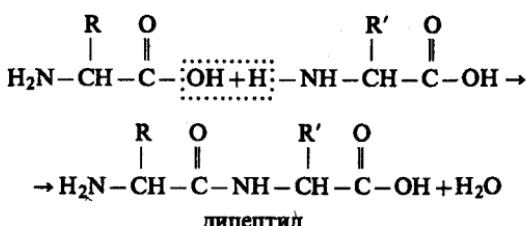
Качественные реакции. 1. Все аминокислоты окисляются *нингидрином* с образованием продуктов, окрашенных в *сине-фиолетовый цвет*.



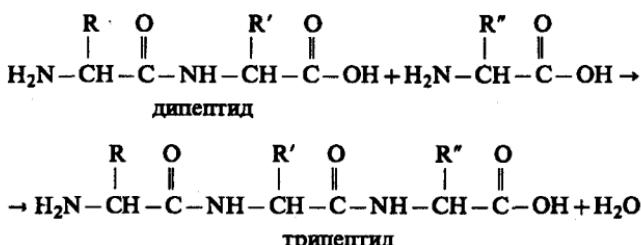
2. При нагревании ароматических аминокислот с концентрированной азотной кислотой происходит нитрование бензольного кольца и образуются соединения, окрашенные в желтый цвет. Эта реакция называется *ксантопротеиновой* (от греч. *ксантос* — желтый).

§ 33.2. Пептиды

Пептиды — это продукты конденсации двух или более молекул аминокислот. Две молекулы аминокислоты могут реагировать друг с другом с отщеплением молекулы воды и образованием продукта, в котором фрагменты связаны пептидной связью $-\text{CO}-\text{NH}-$:



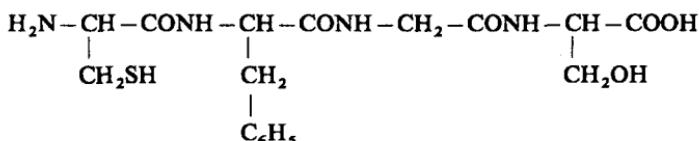
Полученное соединение называют дипептидом. Молекула дипептида, как и аминокислоты, содержит аминогруппу и карбоксильную группу и может реагировать еще с одной молекулой аминокислоты:



Продукт реакции называется трипептидом. Процесс наращивания пептидной цепи может продолжаться, в принципе, неограниченно и приводить к веществам с очень высокой молекулярной массой (белкам).

Формулы пептидов обычно записывают так, что свободная аминогруппа находится слева (на N-конце цепи), а свободная карбоксильная группа — справа (на C-конце). Основная часть пептидной цепи построена из повторяющихся участков $-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ и боковых групп R, R' и т. д. (см. табл. 33.1).

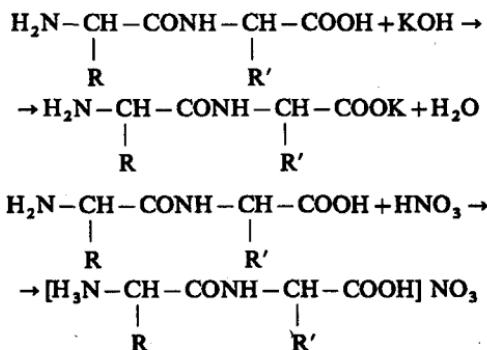
Структуру пептидов, содержащих большое число остатков аминокислот, удобно записывать в сокращенном виде с использованием обозначений, приведенных в табл. 33.1. Например, структуру тетрапептида



можно изобразить в сокращенном виде с использованием трехбуквенных и однобуквенных обозначений аминокислот:

Cys – Phe – Gly – Ser или CFGS

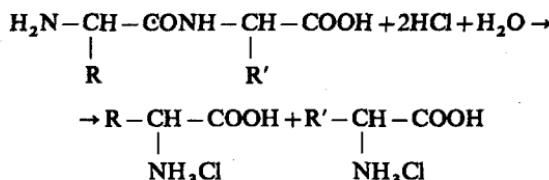
Химические свойства. 1. Пептиды, так же как и аминокислоты, содержат разные функциональные группы и склонны к реакциям солеобразования. При действии на пептиды разбавленных растворов кислот или щелочей образуются соответствующие соли:



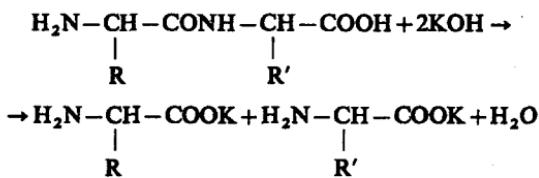
Если радикалы R, R' и т. д. содержат кислотные или основные остатки (как, например, в лизине или глутаминовой кислоте), то они также могут вступать в реакции солеобразования.

Концентрированные растворы кислот и щелочей вызывают разрыв пептидных связей.

2. Основное свойство пептидов — способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α -аминокислоты, составляющие цепь. Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой:



Полный гидролиз пептидов небольшого размера может происходить и под действием концентрированных растворов щелочей:



Последовательность аминокислот в цепи может быть установлена путем частичного гидролиза пептида. Для этого необходимо последовательно, одну за другой, отщеплять аминокислоты от одного из концов цепи и устанавливать их структуру.

Гидролиз пептидов может происходить под действием ферментов. Ферментативный гидролиз важен тем, что протекает *селективно*, т. е. позволяет расщеплять строго определенные участки пептидной цепи.

§ 33.3. Белки

Белки — это природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 10 000 до десятков миллионов). Они входят в состав всех живых организмов и выполняют разнообразные биологические функции.

Строение. Можно выделить четыре уровня в строении полипептидной цепи. *Первичная структура белка* — это конкретная последовательность аминокислот в полипептидной цепи (рис. 33.1).

Пептидная цепь имеет линейную структуру только у небольшого числа белков. В большинстве белков пептидная цепь определенным образом свернута в пространстве.

Вторичная структура — это конформация полипептидной цепи, т. е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Существует два основных способа укладки цепи — α -спираль (рис. 33.2) и β -структур.

В α -спирали на одном витке укладываются четыре аминокислотных остатка. Все радикалы аминокислот находятся снаружи спирали. Между группами NH и CO, находящимися на соседних витках, образуются водородные связи, которые стабилизируют спираль.

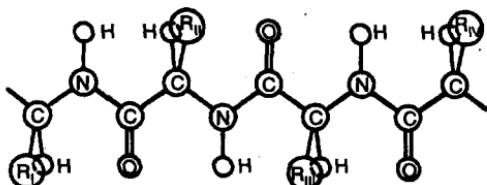


Рис. 33.1. Первая структура белка

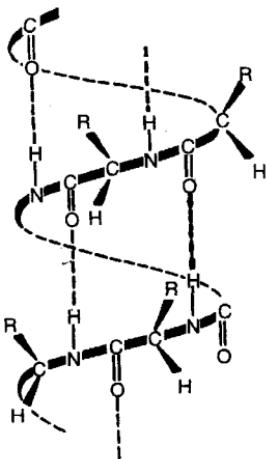


Рис. 33.2. Фрагмент α -спиральной конформации полипептидной цепи

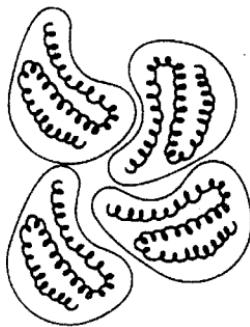


Рис. 33.3. Четвертичная структура белка

В β -структуре (складчатом слое) полипептидная цепь растянута, ее участки располагаются параллельно друг другу идерживаются водородными связями. Большинство белков содержит как α -спирали, так и β -структуры.

Третичная структура белка — это трехмерная конфигурация закрученной α -спирали или β -структурой в пространстве. Третичная структура образуется за счет дисульфидных мостиков $-S-S-$ между цистeinовыми остатками, находящимися в разных местах полипептидной цепи. В образовании третичной структуры участвуют также ионные взаимодействия противоположно заряженных групп NH_3^+ и COO^- и гидрофобные взаимодействия, т. е. стремление молекулы белка свернуться так, чтобы гидрофобные углеводородные остатки оказались внутри структуры.

Третичная структура — высшая форма пространственной организации белков. Однако некоторые белки (например, гемоглобин) имеют *четвертичную структуру* (рис. 33.3), которая образуется за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями.

Проблема определения структуры белков. Синтез белков. Ключевой этап определения структуры белка — расшифровка последовательности аминокислот в первичной структуре. Для этого белок сначала разделяют на полипептидные цепи (если их несколько), а затем анализируют аминокислотный состав цепей путем последовательного отщепления аминокислот. Это — чрезвычайно трудоемкая процедура, поэтому первичная структура надежно установлена только для достаточно простых белков.



Рис. 33.4. Схема строения молекулы инсулина
в однобуквенной символике

Первый белок, у которого была расшифрована первичная структура,— гормон *инсулин* (1955). Это — простой белок, состоящий из двух полипептидных цепей (одна цепь содержит 21 аминокислотный остаток, другая — 30 остатков), соединенных двумя дисульфидными мостиками (рис. 33.4). На установление его структуры английскому биохимику Ф. Сангеру потребовалось 10 лет.

Пространственную структуру белков анализируют, изучая данные рассеяния рентгеновского излучения (рентгеноструктурный анализ) или нейтронов (нейtronография). Часто применяют также спектроскопические методы, особенно для исследования структуры белков в водных растворах.

Для синтеза белков широко используют твердофазный метод, разработанный в начале 60-х годов американским химиком Б. Меррифилдом. В этом методе первая аминокислота закрепляется на полимерном носителе, и к ней последовательно подшиваются новые аминокислоты. По окончании синтеза готовая полипептидная цепь отрывается от носителя.

В настоящее время искусственное получение белков осуществляется не с помощью химического, а с помощью микробиологического синтеза, путем использования микроорганизмов.

В живой природе синтез белков происходит чрезвычайно быстро, всего за несколько секунд. Живые клетки — это хорошо организованные «фабрики», в которых четко налажена система поставки сырья (аминокислот) и технология сборки. Информация о первичной структуре всех белков организма содержится в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК) — см. гл. 35.

Физические свойства белков весьма разнообразны и определяются их строением. По физическим свойствам белки делят на два класса: *глобулярные белки*, которые растворяются в воде или образуют коллоидные растворы, и *фибриллярные белки*, нерасторимые в воде.

Химические свойства. 1. Разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры называют *денатурацией*. Она происходит при нагревании, изменении кислотности среды, действии излучения. Пример денатурации — свертывание яичных белков при варке яиц. Денатурация бывает обратимой и необратимой.

Необратимая денатурация может быть вызвана образованием нерастворимых веществ при действии на белки солей тяжелых металлов — свинца или ртути.

2. *Гидролиз белков* — это необратимое разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием аминокислот. Анализируя продукты гидролиза, можно установить количественный состав белков.

3. Для белков известно несколько качественных реакций. Все соединения, содержащие пептидную связь, дают фиолетовое окрашивание при действии на них солей меди (II) в щелочном растворе. Эта реакция называется *биуретовой*. Белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина), дают желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты (*ксантопротеиновая* реакция).

Биологическое значение белков чрезвычайно велико. Упомянем только важнейшие функции белков в живых организмах.

1. Абсолютно все химические реакции в организме протекают в присутствии катализаторов — *ферментов*. Все известные ферменты представляют собой белковые молекулы. Белки — это очень эффективные и, самое главное, селективные катализаторы. Они ускоряют реакции в миллионы раз, причем для каждой реакции существует свой единственный фермент.

2. Некоторые белки выполняют транспортные функции и переносят молекулы или ионы в места синтеза или накопления. Например, содержащийся в крови белок *гемоглобин* переносит кислород к тканям, а белок *миоглобин* запасает кислород в мышцах.

3. Белки — это строительный материал клеток. Из них построены опорные, мышечные, покровные ткани.

4. Белки играют важную роль в иммунной системе организма. Существуют специфические белки (*антитела*), которые способны распознавать и связывать чужеродные объекты — вирусы, бактерии, чужие клетки.

5. Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды. Например, действие света на сетчатку глаза воспринимается фоторецептором родопсином. Рецепторы, активизируемые низкомолекулярными веществами типа ацетилхолина, передают нервные импульсы в местах соединения нервных клеток.

Из приведенного перечня функций белков ясно, что белки жизненно необходимы любому организму и являются, следовательно, важнейшей составной частью продуктов питания. В процессе пищеварения белки гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьем для синтеза белков, необходимых данному организму. Существуют аминокислоты, которые организм не в состоянии синтезировать сам и приобретает их только с пищей. Эти аминокислоты называются *незаменимыми*.

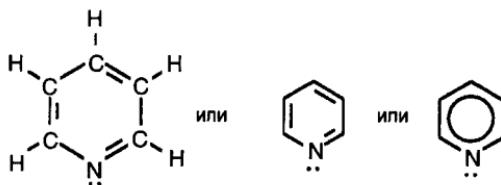
Глава 34

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 34.1. Шестичленные гетероциклы

Гетероциклические соединения — органические соединения, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых принимают участие неуглеродные атомы (гетероатомы). Гетероциклические соединения классифицируют по числу атомов в цикле и по типу гетероатома. В данной главе мы рассмотрим только некоторые азотсодержащие гетероциклы, производные которых имеют важное биохимическое значение.

Пиридин C_5H_5N — простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена на атом азота:



Строение. По электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Шесть электронов (по одному от каждого атома), находящихся на негибридных орбиталах, образуют π -электронную ароматическую систему. Из трех гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование σ -связей $C-N$, а третья содержит неподеленную пару электронов (рис. 34.1):

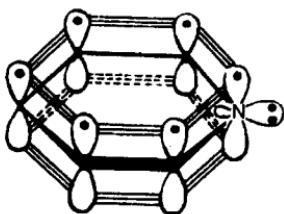


Рис. 34.1. Электронное строение молекулы пиридина

Физические свойства. Пиридин — бесцветная жидкость, немного легче воды, с характерным неприятным запахом; с водой смешивается в любых отношениях.

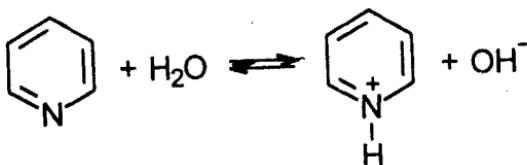
Получение. Пиридин выделяют из каменноугольной смолы.

В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена:

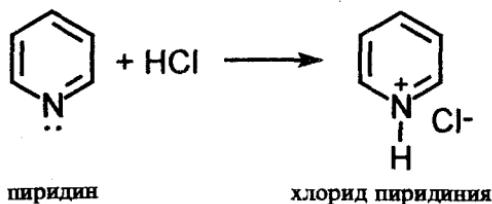


Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподеленной электронной парой.

1. **Основные свойства.** Пиридин — слабое основание (слабее, чем алифатические амины). Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет:



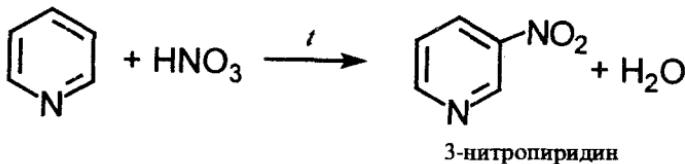
При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:



пиридин

хлорид пиридиния

2. **Ароматические свойства.** Подобно бензолу, пиридин вступает в реакции электрофильного замещения, однако его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, из-за большой электропротивительности атома азота. Пиридин нитруется при 300°C с низким выходом:

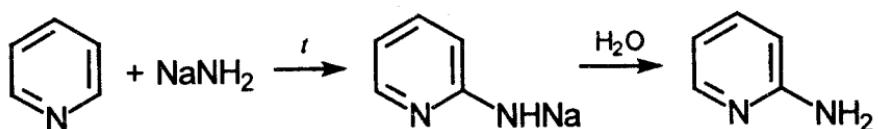


3-нитропиридин

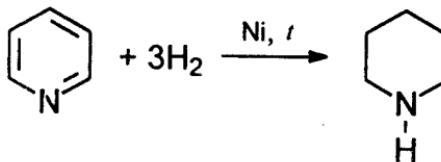
Атом азота в реакциях электрофильного замещения ведет себя как заместитель 2-го рода, поэтому электрофильное замещение происходит в *мета*-положении.

В отличие от бензола, пиридин способен вступать в реакции

нуклеофильного замещения, поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы, и *ортопара*-положения по отношению к атому азота обеднены электронами. Так, пиридин может реагировать с амидом натрия, образуя смесь *ортопара*-аминопиридинов (реакция Чичибабина):

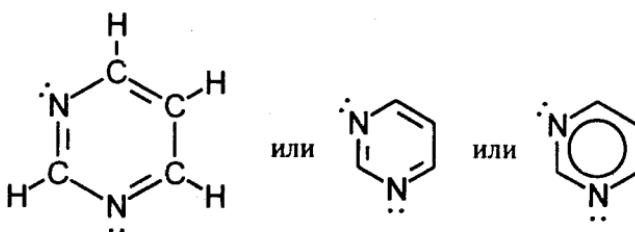


3. При гидрировании пиридина образуется *пиперидин*, который представляет собой циклический вторичный амин и является гораздо более сильным основанием, чем пиридин:



пиперидин

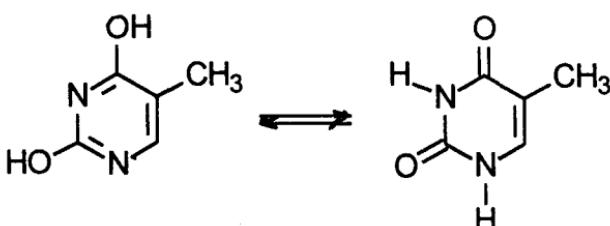
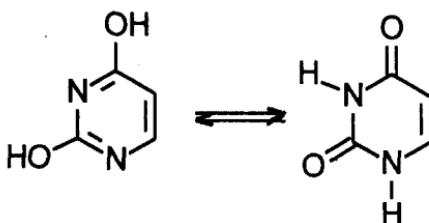
Пиримидин $C_4H_4N_2$ — шестичленный гетероцикл с двумя атмосами азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы CH заменены на атомы азота:



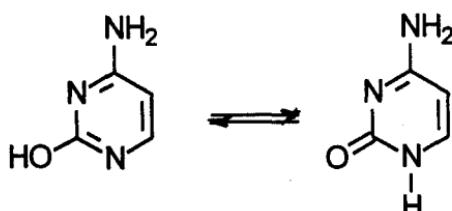
Благодаря наличию в кольце двух электроотрицательных атомов азота пиримидин еще менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Его основные свойства также выражены слабее, чем у пиридина.

Основное значение пиримидина состоит в том, что он является родоначальником класса пиримидиновых оснований.

Пиримидиновые основания — производные пиримидина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: урацил $C_4H_4N_2O_2$, тимин $C_6H_6N_2O_2$, цитозин $C_4H_5N_3O$.



тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиридин)

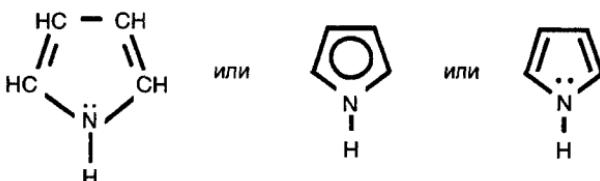


цитозин (4-амино-2-гидроксипиридин)

Каждое из этих оснований может существовать в двух формах. В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.

§ 34.2. Соединения с пятичленным циклом

Пиррол C_4H_5NH — пятичленный гетероцикл с одним атомом азота:



Строение. Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. 4 электрона, находящиеся на негибридных орбиталах атомов углерода, и 2 электрона на негибридной орбите атома азота.

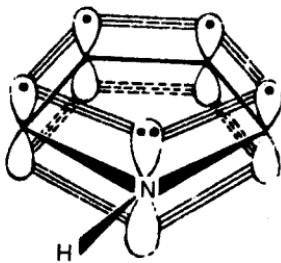


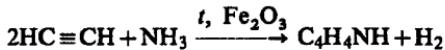
Рис. 34.2. Электронное строение молекулы пиррола

битали атома азота образуют π -электронную ароматическую систему (рис. 34.2).

В отличие от пиридина, электронная пара атома азота в пирроле входит в состав ароматической системы, поэтому пиррол практически лишен основных свойств.

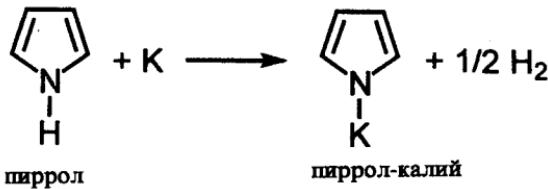
Физические свойства. Пиррол — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Пиррол слабо растворим в воде, но растворим в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и темнеет.

Получение. Пиррол получают конденсацией ацетилена с аммиаком:



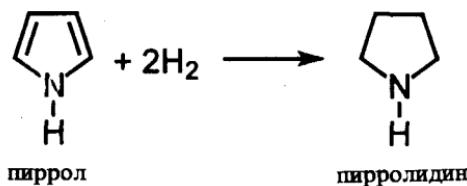
Химические свойства. 1. Сильные минеральные кислоты могут вытягивать электронную пару атома азота из ароматической системы, при этом ароматичность нарушается, и пиррол превращается в неустойчивое соединение, которое сразу полимеризуется. Неустойчивость пиррола в кислой среде называют «ацидофобностью».

2. Пиррол проявляет *свойства очень слабой кислоты*. Он реагирует с калием, образуя пиррол-калий:

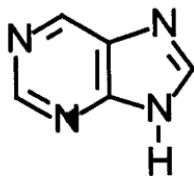


3. Пиррол как ароматическое соединение склонен к реакциям электрофильного замещения, которые протекают преимущественно у α -атома углерода (соседнего с атомом азота). Поскольку пиррол под действием кислот полимеризуется, то для проведения замещения используют реагенты, не содержащие протонов.

4. При гидрировании пиррола образуется пирролидин — циклический вторичный амин, проявляющий значительные основные свойства:



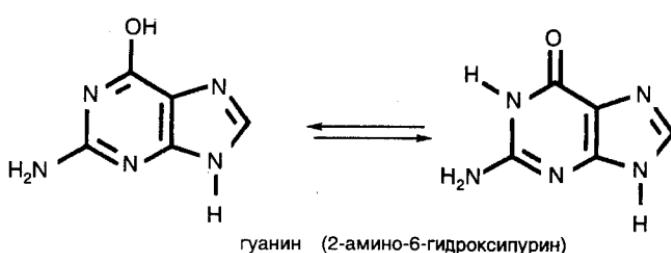
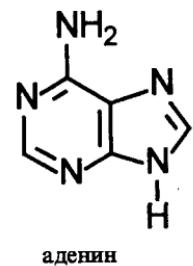
Пурин — гетероциклический соединение, включающее два сочлененных цикла: шестичленный (пиримидиновый) и пятичленный:



Ароматическая система пурина включает 10 π-электронов (8 электронов двойных связей и неподеленная электронная пара пиррольного атома азота). Пурин — амфотерное соединение. Слабые основные свойства пурина связаны с атомами азота шестичлененного цикла, а слабые кислотные свойства — с группой NH пятичлененного цикла.

Основное значение пурина состоит в том, что он является родоначальником класса пуриновых оснований.

Пуриновые основания — производные пурина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: аденин C₅H₅N₅, гуанин C₅H₅N₅O:



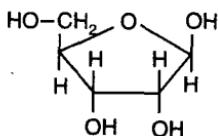
Глава 35

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

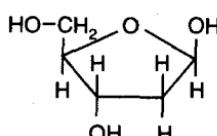
§ 35.1. Нуклеотиды и нуклеозиды

Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения (**полинуклеотиды**), которые играют главную роль в хранении и передаче наследственной информации в живых организмах. Молекулярная масса нуклеиновых кислот может меняться от 100 тыс. до 60 млрд. Они были открыты и выделены из клеточных ядер еще в XIX в., однако их биологическая роль была выяснена только во второй половине XX в.

Строение нуклеиновых кислот можно установить, анализируя продукты их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пуриновых и пиримидиновых оснований, моносахарид (β -рибоза или β -дезоксирибоза)



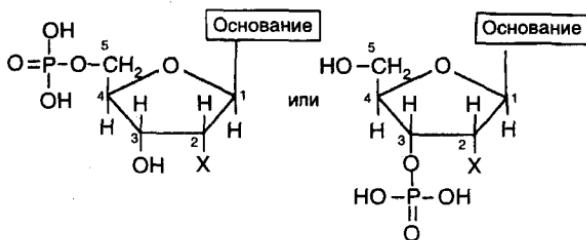
β -рибоза
($C_5H_{10}O_5$)



β -дезоксирибоза
($C_5H_{10}O_4$)

и фосфорная кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.

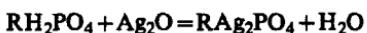
При частичном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь **нуклеотидов**, молекулы которых построены из остатков фосфорной кислоты, моносахарида (рибозы или дезоксирибозы) и азотистого основания (пуринового или пиримидинового). Остаток фосфорной кислоты связан с 3-м или 5-м атомом углерода моносахарида, а остаток основания — с первым атомом углерода моносахарида. Общие формулы нуклеотидов:



где $X = \text{OH}$ для **рибонуклеотидов**, построенных на основе рибозы, и $X = \text{H}$ для **дезоксирибонуклеотидов**, построенных на основе дезоксирибозы. В зависимости от типа азотистого основания, различают пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды.

Нуклеотид — основная структурная единица нуклеиновых кислот, их мономерное звено. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называют *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК). Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называют *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (ДНК). В состав молекул РНК входят нуклеотиды, содержащие основания аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав молекул ДНК входят нуклеотиды, содержащие аденин, гуанин, цитозин и тимин. Для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — А, гуанин — Г, тимин — Т, цитозин — С, урацил — У.

Химические свойства нуклеотидов. 1. Нуклеотиды проявляют *кислотные свойства* за счет остатка фосфорной кислоты H_2PO_4^- . Так, они реагируют с основными оксидами:

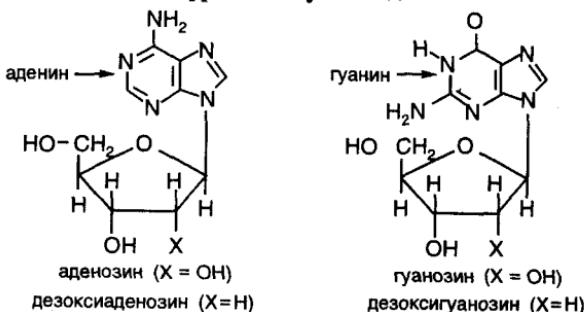


с основаниями и с раствором гидрокарбоната натрия:

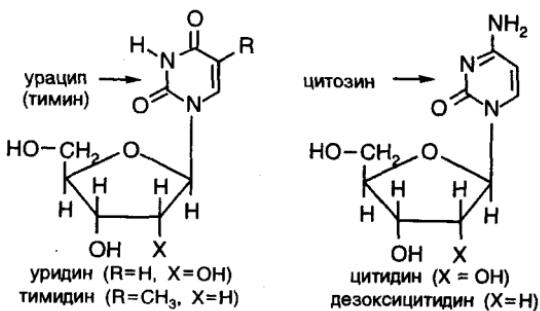


2. Нуклеотиды способны к *гидролизу* в щелочной и кислой среде. В щелочной среде происходит частичный гидролиз: отщепляется остаток фосфорной кислоты и образуются *нуклеозиды*, молекулы которых состоят из остатка пуринового или пиримидинового основания, связанного с остатком моносахарида — рибозы или дезоксирибозы. Ниже приведены структурные формулы основных пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов:

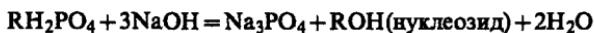
Пуриновые нуклеозиды:



Пиримидиновые нуклеозиды:



Уравнение частичного гидролиза нуклеотидов можно записать в виде:

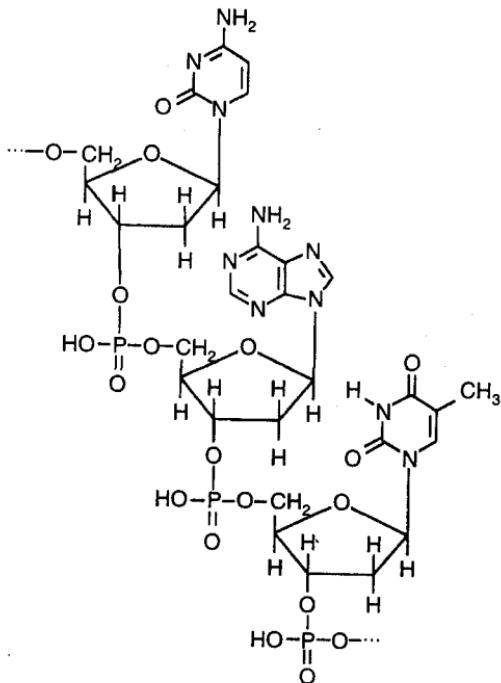


В кислой среде может происходить полный гидролиз нуклеотидов по схеме:



§ 35.2. Строение нуклеиновых кислот

В молекулах ДНК и РНК отдельные нуклеотиды связаны в единую полимерную цепь за счет образования сложноэфирных связей между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при 3-м и 5-м атомах углерода моносахарида. Фрагмент структуры ДНК, содержащий остатки тимина, аденина и цитозина, представлен ниже:



Свойства ДНК и РНК определяются последовательностью оснований в полинуклеотидной цепи и пространственным строением цепи (см. выше). Последовательность оснований содержит генетическую информацию, а остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (носители оснований).

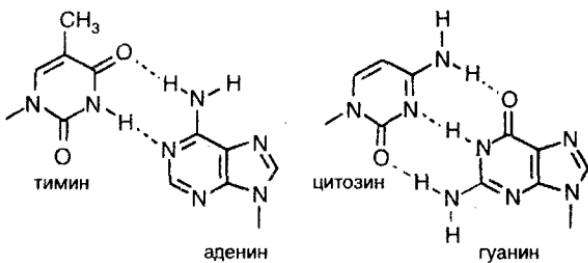
Пространственная структура полинуклеотидных цепей ДНК и РНК была определена методом рентгеноструктурного анализа. Одним из самых крупных открытий биохимии XX в. оказалась модель трехмерной структуры ДНК, которую предложили в 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик. Эта модель состоит в следующем.

1. Молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных в противоположные стороны вокруг общей оси.

2. Пуриновые и пиридиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфата и дезоксирибозы — снаружи.

3. Диаметр спирали — 2 нм, расстояние между соседними основаниями вдоль оси спирали 0,34 нм, они повернуты относительно друг друга на 36° . Таким образом, на полный виток спирали (360°) приходится 10 нуклеотидов, что соответствует длине спирали по оси 3,4 нм.

4. Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (*комплементарность*). Размеры оснований и двойной спирали подобраны в природе таким образом, что тимин (T) образует водородные связи только с аденином (A), а цитозин (C) — только с гуанином (G):



Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной из спиралей однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой спирали.

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований — пуриновое, а другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что общее число остатков пуриновых оснований в молекуле ДНК равно числу остатков пиримидиновых оснований.

Двухспиральная структура ДНК с комплементарными полинуклеотидными цепями обеспечивает возможность самоудвоения (репликации) этой молекулы. Этот сложный процесс можно упрощенно представить следующим образом.

Перед удвоением водородные связи разрываются, и две цепи

раскручиваются и расходятся. Каждая цепь затем служит матрицей для образования на ней комплементарной цепи.

Таким образом, после репликации образуется две дочерние молекулы ДНК, в каждой из которых одна спираль взята из родительской ДНК, а другая (комплементарная) спираль синтезирована заново. Синтез новых цепей происходит с участием фермента ДНК-полимеразы.

Длина полинуклеотидных цепей ДНК практически неограничена. Число пар оснований в двойной спирали может меняться от нескольких тысяч у простейших вирусов до сотен миллионов у человека (табл. 35.1). Каждой тысяче пар оснований соответствует длина оси спирали (называемая контурной длиной) 340 нм и молекулярная масса примерно 660 тыс.

Таблица 35.1. Параметры некоторых молекул ДНК

Организм	Число пар оснований	Контурная длина, см	Молекулярная масса, млн.
Вирус SV40	5 100	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,4
Бактериофаг T4	110 000	$3,7 \cdot 10^{-3}$	73
Бактерия <i>E.coli</i>	4 000 000	0,14	2600
Дрозофилы	165 000 000	5,6	$1,1 \cdot 10^5$
Человек	2 900 000 000	100	$1,9 \cdot 10^6$

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов в цепи колеблется от 75 до нескольких тысяч, а молекулярная масса РНК может изменяться в пределах от 2500 до нескольких миллионов (табл. 35.2).

Таблица 35.2. Параметры молекул РНК бактерии *E.coli*

Тип РНК	Число оснований	Молекулярная масса, тыс.
Рибосомная		
23S	3700	1200
16S	1700	550
5S	120	36
Транспортная	75	25
Информационная	1200 (средн.)	390 (средн.)

Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры. Она может складываться сама на себя и образовывать отдельные двухцепочечные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.

Водородные связи в РНК не подчиняются таким строгим правилам, как в ДНК. Так, гуанин (G) может образовывать

водородные связи как с урацилом (U), так и с цитозином (C). Поэтому двухцепочные участки РНК некомплементарны, и нуклеотидный состав РНК может меняться в широких пределах.

§ 35.3. Биологическая роль нуклеиновых кислот

ДНК — главная молекула в живом организме. Она хранит генетическую информацию, которую передает от одного поколения к другому. В молекулах ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в ДНК, т. е. некоторая последовательность азотистых оснований.

ДНК содержит всю генетическую информацию, но непосредственно в синтезе белков не участвует. Роль посредника между ДНК и местом синтеза белка выполняет РНК. Процесс синтеза белка на основе генетической информации схематично можно разбить на две основные стадии: считывание информации (*транскрипция*) и синтез белка (*трансляция*):



Клетки содержат три типа РНК (см. табл. 35.2), которые выполняют различные функции.

1. *Информационная, или матричная, РНК* (ее обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию от ДНК, содержащейся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот.

Молекула мРНК под действием фермента РНК-полимеразы синтезируется на отдельном участке одной из двух цепей ДНК, причем последовательность оснований в РНК строго комплементарна последовательности оснований ДНК по схеме:

ДНК	мРНК
аденин	урацил
тимин	аденин
гуанин	цитозин
цитозин	гуанин

Таким образом, информация, содержащаяся в ДНК, как бы перепечатывается в мРНК, а последняя доставляет ее в рибосомы.

2. *Транспортная РНК* (тРНК) переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидной связью в определенной последовательности, которую задает мРНК.

3. Рибосомная РНК (рРНК) непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах. Рибосомы — это сложные надмолекулярные структуры, которые состоят из четырех рРНК и нескольких десятков белков. Фактически рибосомы — это фабрики по производству белков.

Все виды РНК синтезируются на двойной спирали ДНК.

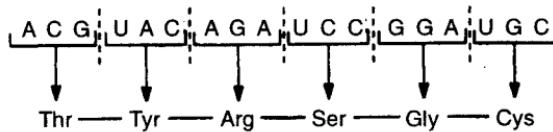
Последовательность оснований в мРНК — это генетический код, управляющий последовательностью аминокислот в белках. Он был расшифрован в 1961 — 1966 гг. Замечательная особенность генетического кода состоит в том, что он универсален для всех живых организмов. Однаковым основаниям в разных РНК (будь то РНК человека или вириуса) соответствуют одинаковые аминокислоты.

При расшифровке генетического кода были получены следующие важные результаты:

1. Каждой аминокислоте соответствует своя последовательность из *трех* оснований, называемая кодоном.

2. Каждый кодон соответствует единственной аминокислоте, однако некоторые аминокислоты кодируются несколькими кодонами. Это означает, что генетический код *вырожден*. Так, лейцину, серину и аргинину соответствует по шесть кодонов, пяти аминокислотам — по четыре кодона, изолейцину — три кодона, девятыи аминокислотам — по два кодона, а метионину и триптофану — по одному. Таким образом, 20 аминокислотам соответствует 61 кодон. Еще три кодона являются сигналами для прекращения синтеза полипептидной цепи и называются кодонами-терминаторами.

3. Генетический код не перекрываетяется. Это означает, что каждое основание в РНК принадлежит только одному кодону. Последовательность оснований в РНК с определенного места разбивается на идущие подряд неперекрывающиеся триплеты, каждому из которых соответствует одна из 20 аминокислот, например:



Эти результаты, которые привели к расшифровке генетического кода, позволяют в перспективе управлять химическими процессами в живых организмах, поскольку к настоящему времени разработаны химические методы синтеза нуклеиновых кислот с заданной последовательностью нуклеотидов.

Глава 36

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ)

§ 36.1. Общая характеристика

Полимеры — соединения с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся фрагментов. В гл. 31, 33, 35 мы рассмотрели строение и свойства природных полимеров — полисахаридов, белков (полипептидов) и нуклеиновых кислот (полинуклеотидов). Данная глава посвящена главным образом синтетическим полимерам, которые играют огромную роль в современной промышленности.

Довольно часто общую формулу полимеров можно записать в виде

$$(-X-)_n,$$

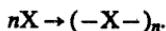
где фрагмент $-X-$ называется *элементарным звеном*, а число n — *степень полимеризации*. Это число для разных полимеров может изменяться в широком диапазоне, от сотен до десятков тысяч. В отличие от низкомолекулярных веществ, содержащих молекулы только одного состава, разные молекулы одного и того же полимера могут иметь разное значение n и разную молекулярную массу, поэтому для характеристики полимеров используют понятия *средней степени полимеризации* и *средней молекулярной массы*.

В зависимости от строения углеродной цепи, различают *линейные* (неразветвленные), *разветвленные* и *сетчатые* (спиральные) полимеры. Линейные и разветвленные полимеры способны образовывать прочные волокна и пленки. Они эластичны и могут плавиться и растворяться в различных растворителях. Пример линейного полимера — полиэтилен, разветвленного — натуральный каучук. В сетчатых полимерах различные углеродные цепи «сплести» между собой, и вещество представляет собой одну гигантскую молекулу. Примером могут служить фенолоформальдегидные смолы. Такие вещества неэластичны и нерастворимы.

Полимеры могут иметь *регулярное* и *нерегулярное* строение. Если все элементарные звенья в молекуле характеризуются одинаковым пространственным расположением атомов (например, в натуральном каучуке), то говорят о регулярном строении, в противном случае — о нерегулярном. Полимеры с регулярным строением имеют особо ценные физико-химические и механические свойства.

Полимеры получают с помощью реакций двух основных типов — *полимеризации* и *поликонденсации*.

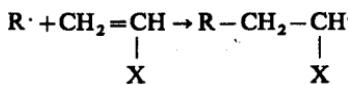
Полимеризация (полиприсоединение) протекает по общему уравнению:



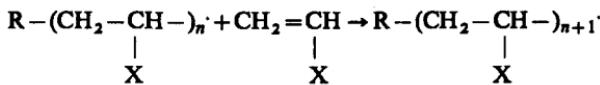
Молекула X называется *мономером*. Реакции полимеризации идут в результате присоединения по кратным связям или за счет раскрытия циклов. В зависимости от заряда частицы, которая инициирует процесс присоединения, различают *катионную*, *анионную* и *радикальную* полимеризацию.

Основные стадии процесса полимеризации можно рассмотреть на примере радикального механизма.

Первая стадия — *начало цепи*. На этой стадии в реакционной смеси образуется свободный радикал, который присоединяется к молекуле мономера:



Образовавшаяся частица также является свободным радикалом и способна последовательно присоединять другие молекулы мономера, вызывая *рост цепи*:

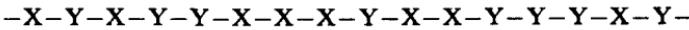


Последняя стадия — *обрыв цепи* — может произойти за счет присоединения свободного радикала R к концу цепи или за счет рекомбинации двух растущих цепей.

Реакция полимеризации, в которую вступает несколько мономеров одновременно, называется *сополимеризацией* (т. е. совместной полимеризацией). Образующийся при этом сополимер может иметь регулярное строение, при котором элементарные звенья строго чередуются:



или нерегулярное строение с беспорядочно чередующимися звеньями:



Примером данной реакции может служить сополимеризация бутадиена и стирола с образованием бутадиенстирольного каучука.

В реакциях *поликонденсации* участвуют мономеры, имеющие две или более функциональные группы, которые могут реагировать друг с другом с выделением простой молекулы (обычно воды). При реакции поликонденсации из *n* молекул мономера выделяется (*n* - 1) молекула воды (см. гл. 33).

§ 36.2. Пластмассы

Пластмассами называют материалы на основе полимеров, способные изменять свою форму при нагревании и сохранять новую форму после охлаждения. Благодаря этому свойству пластмассы легко поддаются механической обработке и используются для производства изделий с заданной формой.

Пластмассы бывают двух основных типов: *термопластичные* и *термореактивные*. Термопластичные пластмассы могут много-кратно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении. К ним относятся полимеры с линейными цепями. Способность таких полимеров размягчаться при нагревании связана с отсутствием прочных связей между различными цепями.

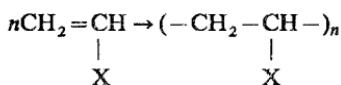
Термореактивные пластмассы при нагревании также изменяют свою форму, но при этом теряют эластичность, становятся твердыми и последующей обработке уже не поддаются. Это связано с тем, что различные полимерные цепи при нагревании прочно связываются друг с другом.

Рассмотрим некоторые основные типы пластмасс.

Полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n — один из простейших полимеров. Его молекулярная масса колеблется от 20 тыс. до 3 млн. в зависимости от способа получения. Полиэтилен с низкой молекулярной массой и разветвленной структурой получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении (120—150 МПа) в присутствии кислорода или органических пероксидов. Если процесс полимеризации проходит при низком давлении в присутствии металлоорганических катализаторов, то получается полиэтилен с высокой молекулярной массой и строго линейной структурой. Этот процесс протекает по ионному механизму.

Полиэтилен — прозрачный, термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий теплоту и электричество. Его применяют для изоляции электрических проводов, изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов.

Монозамещенные производные этилена полимеризуются по общему уравнению



где X — заместитель. В результате полимеризации в главной цепи появляются асимметрические атомы углерода, которые отличаются положением связанной с ними группы X относительно главной цепи. Различают *изотактические*, *синдиотактические* и *атактические* полимеры. В изотактических полимерах заместители находятся строго по одну сторону от главной цепи, в синдиотактических полимерах — поочередно по разные стороны от

цепи и в атактических — хаотично по ту или другую сторону от цепи.

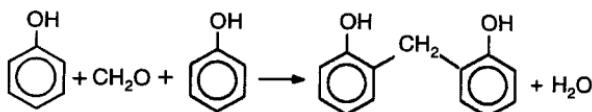
В первых двух случаях говорят, что полимер имеет стереорегулярное строение. Изотактические полимеры отличаются особенно ценными физико-механическими свойствами.

Полипропилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)_n получают полимеризацией пропилена под давлением в присутствии металлоорганических катализаторов. При этом образуется стереорегулярный полимер. Полипропилен по свойствам похож на полиэтилен, однако отличается от него более высокой температурой размягчения (160 — 170 °С против 100 — 130 °С). Полипропилен используют для изготовления изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры, канатов.

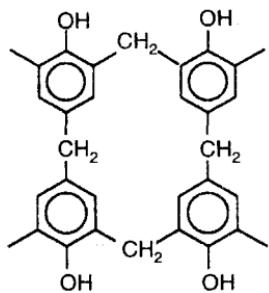
Полистирол ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$)_n — термопластичный полимер, имеющий линейную структуру и молекулярную массу от 50 до 300 тыс. По свойствам он похож на полиэтилен. Температура размягчения атактического полистирола 85 °С, а изотактического полимера — 230 °С. Полистирол используют для изготовления деталей радиоаппаратуры, облицовочных плит, посуды, игрушек и других изделий. Широко применяются сополимеры стирола с акрилонитрилом и другими мономерами. Эти сополимеры имеют более ценные механические свойства, чем полистирол.

Поливинилхлорид ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n — термопластичный полимер с молекулярной массой от 300 до 400 тыс. Он отличается хорошей прочностью и высокой химической стойкостью, поэтому из него изготавливают детали химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах.

Фенолоформальдегидная смола — термореактивный полимер, который получают по реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислот. Начало процесса поликонденсации можно представить следующим образом:



Образующаяся молекула может через молекулу формальдегида соединяться с другими молекулами фенола. Если процесс соединения происходит только в *ортого*-положениях к OH-группе, то образуется линейный термопластичный полимер. При нагревании этого полимера возможно соединение различных линейных цепей через *пара*-положение с образованием пространственных структур типа:

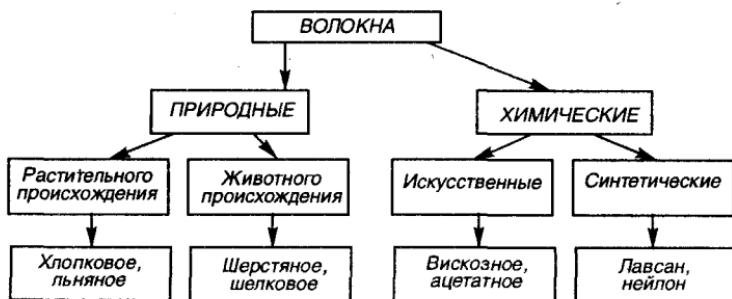


Данный материал проявляет термореактивные свойства.

Фенолоформальдегидные смолы используют как основу различных композиционных материалов, в состав которых входят также наполнители, отвердители и другие компоненты. Изделия из таких материалов отличаются прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

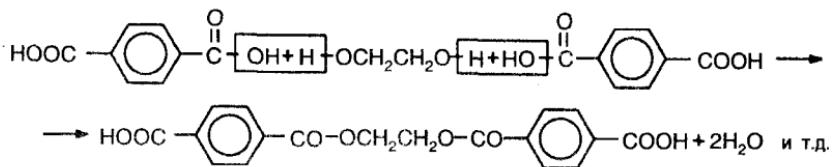
§ 36.3. Волокна

Одна из важных областей применения полимеров — изготовление волокон и тканей. Классификация волокон приведена ниже.

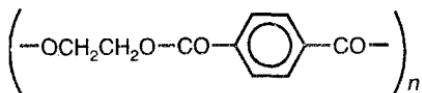


Волокна, для производства которых используют химические методы, составляют группу химических волокон. Они делятся на *искусственные* и *синтетические*. Искусственные волокна получают химической модификацией природных материалов (хлопка, шерсти), тогда как для производства синтетических волокон используются только синтетические материалы — полимеры. Мы рассмотрим два важнейших синтетических волокна — *лавсан* и *нейлон*.

Лавсан получают поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты:

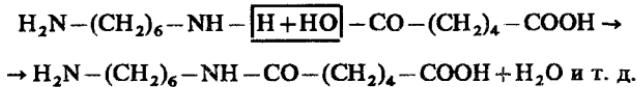


Образующийся линейный полимер представляет собой *полиэфир*, элементарное звено которого выглядит следующим образом:



Волокно, изготовленное из лавсана (другие названия этого полизефира — терилен, дакрон), обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

Найлон — полiamидное волокно, которое получают поликонденсацией гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$:



Элементарное звено найлона имеет вид:



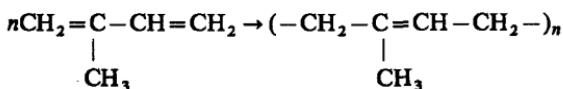
Найлон и другие полiamидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Недостатками их являются высокая электризаемость и неустойчивость при нагревании. Поэтому одежду из найлона нельзя гладить горячим утюгом.

§ 36.4. Каучуки

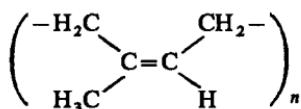
Каучуки — продукты полимеризации диенов и их производных.

Натуральный каучук получают из латекса — сока некоторых тропических растений. Его строение можно установить по химическим свойствам: каучук присоединяет бром, бромоводород и водород, а при нагревании без доступа воздуха распадается

с образованием изопрена (2-метилбутадиена). Это означает, что каучук представляет собой непредельный полимер — полиизопрен. При более детальном изучении строения натурального каучука выяснилось, что каучук — линейный полимер, продукт 1,4-полиприсоединения изопрена:



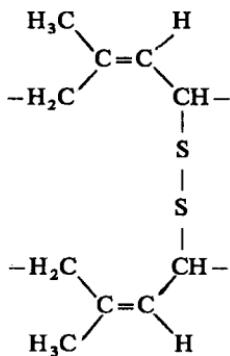
Молекулярная масса каучука изменяется от 100 тыс. до 3 млн. Каждое элементарное звено в полиизопрене может существовать в *цикло*- и *транс*-формах. В натуральном каучуке почти все звенья имеют *цикло*-конфигурацию:



Это означает, что натуральный каучук имеет стереорегулярное строение, которое обуславливает его ценные свойства.

Важнейшее физическое свойство каучука — эластичность, т. е. способность обратимо растягиваться под действием даже небольшой силы. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов. Основной недостаток каучука — чувствительность к высоким и низким температурам. При нагревании каучук размягчается и теряет эластичность, а при охлаждении становится хрупким и также теряет эластичность.

Эти недостатки можно преодолеть, если нагреть каучук вместе с серой. Этот процесс называется *вулканизацией* каучука и приводит к спшиванию полиизопреновых цепей за счет образования между ними дисульфидных мостиков:

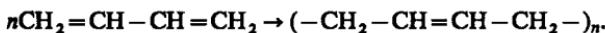


Полученный продукт называется резиной. Он имеет разветвленную пространственную структуру и поэтому менее эластичен,

чем натуральный каучук, однако обладает значительно большей прочностью.

Синтетические каучуки. Промышленный спрос на каучук значительно превосходит возможности его природных источников, поэтому химикам пришлось решать проблему синтеза каучука, не уступающего по свойствам натуральному продукту.

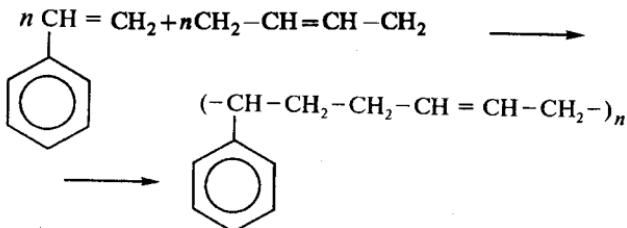
Первый промышленный синтетический каучук был получен в России в 1931 г. Профессор С. В. Лебедев открыл экономичный способ производства бутадиена из этилового спирта и осуществил полимеризацию бутадиена по радикальному механизму в присутствии металлического натрия:



Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение. В его цепи *цикло* и *транс*-звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, при этом образуется полимер с разветвленной структурой.

В 50-х годах была разработана технология производства синтетического бутадиенового каучука с линейной стереорегулярной структурой (такой каучук называют *дивиниловым*). Для этого используют металлоорганические катализаторы — алкилпроизводные алюминия с добавками солей титана, циркония и других веществ. Аналогичным образом получают синтетический изопреновый каучук со стереорегулярной структурой.

Некоторые синтетические каучуки получают, используя процесс сополимеризации. Например, бутадиенстирольный каучук синтезируют по реакции:



Преимущество метода сополимеризации состоит в том, что, варьируя соотношение между компонентами, можно управлять свойствами каучука.

В настоящее время производство синтетических каучуков в несколько раз превосходит производство натурального каучука. Из синтетических каучуков изготавливают более 50 тыс. различных изделий. Основные области их применения: шины, обувь, электроизоляция.

Периодическая система химических

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Г Р У П П Ы					
		I	II	III	IV	V	
I	1	1 H Водород 1,00797					
II	2	3 Li Литий 6,939	4 Be Бериллий 9,0122	5 B Бор 10,811	6 C Углерод 12,01115	7 N Азот 14,0067	
III	3	11 Na Натрий 22,9898	12 Mg Магний 24,312	13 Al Алюминий 26,9815	14 Si Кремний 28,086	15 P Фосфор 30,9738	
IV	4	19 K Калий 39,102	20 Ca Кальций 40,08	21 Ti Скандий 44,956	22 V Титан 47,90	23 W Ванадий 50,942	
	5	29 Cu Медь 63,546	30 Zn Цинк 65,37	31 Ga Галлий 69,72	32 Ge Германий 72,59	33 As Мышьяк 74,9216	
V	6	37 Rb Рубидий 85,47	38 Sr Стронций 87,62	39 Y Иттрий 88,905	40 Zr Цирконий 91,22	41 Nb Ниобий 92,906	
	7	47 Ag Серебро 107,868	48 Cd Кадмий 112,40	49 In Индий 114,82	50 Sn Олово 118,69	51 Sb Сурьма 121,75	
VI	8	55 Cs Цезий 132,905	56 Ba Барий 137,34	57 Hf Лантан 138,81	72 Ta Гафний 178,49	73 Ta Тантал 180,948	
	9	79 Au Золото 196,967	80 Hg Ртуть 200,59	81 Pt Таллий 204,37	82 Pb Свинец 207,19	83 Bi Висмут 208,980	
VII	10	87 Fr Франций [223]	88 Ra Радий [226]	89 Ac** Актиний [227]	104 Dy Дубний [261]	105 Jl Жолиотий [262]	
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH₄	RH₃	
ЛАНТАНОИДЫ*		Се 58 Церий 140,12	Pr 59 Празеодим 140,907	Nd 60 Неодим 144,24	Pm 61 Прометий [145]	Sm 62 Самарий 150,35	Eu 63 Европий 151,96
АКТИНОИДЫ**		Tb 90 Торий 232,038	Pa 91 Протактиний [231]	U 92 Уран 238,03	Np 93 Нептуний [237]	Pu 94 Плутоний [242]	Am 95 Америций [243]

Элементов Д.И.Менделеева

Э Л Е М Е Н Т О В

VI	VII	VIII							
						2 He Гелий 4,00226			
8 O Кислород 15,9994	9 F Фтор 18,9984					10 Ne Неон 20,183			
16 S Сера 32,064	17 Cl Хлор 35,453					18 Ar Аргон 39,948			
Cr 24 Хром 51,996	Mn 25 Марганец 54,938	Fe 26 Железо 55,847	Co 27 Кобальт 58,9332	Ni 28 Никель 58,71					
34 Se Селен 78,96	35 Br Бром 79,904					36 Kr Криптон 83,80			
Mo 42 Молибден 95,94	Tc 43 Технеций [99]	Ru 44 Рутений 101,07	Rh 45 Родий 102,905	Pd 46 Палладий 106,4					
52 Te Теллур 127,60	53 I Иод 126,9044					54 Xe Ксенон 131,30			
W 74 Вольфрам 183,85	Re 75 Рений 186,2	Os 76 Осмий 190,2	Ir 77 Иридий 192,2	Pt 78 Платина 195,09					
84 Po Полоний [210]	85 At Астат 210					86 Rn Радон [222]			
Rf 106 Резерфордий [263]	Bh 107 Борий [262]	Hn 108 Ганий [265]	Mt 109 Мейтнерий [266]						
RO₃	R₂O₇	RO₄							
H₂R	HR								
Gd 64 Гадолиний 157,25	Tb 65 Тербий 158,924	Dy 66 Диспрозий 162,50	No 67 Гольмий 164,930	Er 68 Эрбий 167,26	Tm 69 Тулий 168,934	Yb 70 Иттербий 173,04			
Cu 96 Кюрий [247]	Bk 97 Берклий [247]	Cf 98 Калифорний [249]	Es 99 Эйнштейний [254]	Fm 100 Фермий [253]	Md 101 Менделевий [256]	No 102 Нобелий [255]			
						Lr 103 Лоуренсий [257]			

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Понков В. А. Химия для школьников старших классов и поступающих в вузы.— М.: Дрофа, 1995, 1997, 1999.

Пособие является одновременно руководством и справочником по химии. По каждой теме дается необходимый теоретический материал, подробные решения основных типов задач, а также современные вопросы и задачи с ответами. Диапазон сложности задач широк — от стандартных до сверхсложных.

2. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Понков В. А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы.— М.: 1-я Федеративная Книготорговая Компания, 1997, 1998, 1999.

Самое подробное и универсальное пособие по химии для поступающих в вузы. Содержит обширный теоретический материал, изложенный на самом современном уровне, и большое число задач, вопросов и упражнений.

3. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В. 2400 задач по химии для школьников и поступающих в вузы.— М.: Дрофа, 1999.

Универсальный задачник, который охватывает все разделы школьной программы, а также многие аспекты современной химии. В нем можно найти задачи на любой вкус: школьные, экзаменационные, олимпиадные. Ко всем задачам даны краткие ответы и указания.

4. Пузаков С. А., Понков В. А. Пособие по химии для поступающих в вузы. Программы. Вопросы, упражнения, задачи. Образцы экзаменационных билетов.— М.: Высшая школа, 1999.

В пособие включены программы по химии для поступающих в вузы, образцы экзаменационных билетов, которые предлагались абитуриентам в 1997—1998 годах, а также около 3700 вопросов, оригинальных ситуационных и расчетных задач. Разобрано решение 83 расчетных задач.

Каждый из разделов пособия содержит краткое теоретическое введение и справочный материал, необходимый для самостоятельной работы в процессе подготовки к конкурсным испытаниям. Включен дополнительный материал для учащихся специализированных медико-биологических классов.

5. Бабков В. А., Понков В. А. Общая и неорганическая химия. Пособие для старшеклассников и абитуриентов.— М.: Изд-во МГУ, ЧеРо, 1998.

Пособие предназначено в основном для подготовки к вступительным экзаменам в университеты, медицинские, сельскохозяйственные и другие вузы. Для активизации познавательного процесса в тексте приведены многочисленные примеры решения задач и задания для самостоятельного выполнения. При написании книги использованы новейшие данные периодических изданий (журнал «Химия в школе» и др.). Особое внимание удалено вопросам начального курса химии, недостаточно ясно освещенных в школьных учебниках и пособиях.

6. Химия. Пособие-репетитор / Под ред. А. С. Егорова.— Ростов-на-Дону: Феникс, 1996.

Данное пособие составлено в соответствии с программой по химии для поступающих в вузы Российской Федерации.

Пособие содержит подробное теоретическое изложение курса химии, а также решение типовых задач и большое число заданий для самостоятельной работы (в том числе элективные тесты).

7. Химия: большой справочник для школьников и поступающих в вузы / Е. А. Алферова, Н. С. Ахметов, Н. В. Богомолова и др.— М.: Дрофа, 1999.

Справочник является уникальным учебным пособием по химии, содержащим как теоретический материал, так и практические задания, контрольные и прове-

рочные работы, тесты, разнообразные справочные материалы, а также примерные билеты и ответы для подготовки к выпускным экзаменам в 9 и 11 классах. Его своеобразие том, что, охватывая все разделы школьного курса, он представляет возможность быстро и компактно изучить или повторить основные сведения по теоретической, неорганической и органической химии.

Книга поможет старшеклассникам и абитуриентам успешно подготовиться к выпускным экзаменам в общеобразовательной школе, а также к вступительным экзаменам в вуз. Преподаватели найдут в ней задания различной сложности, позволяющие определить степень усвоения знаний учащимися.

8. Еремина Е. А., Еремин В. В., Кузьменко Н. Е. Справочник школьника по химии: 8 — 11 классы.— М.: Дрофа, 1996, 1997, 1999.

Книга содержит более 90% химических реакций, предлагаемых на экзаменах по химии в школах и вступительных экзаменах в вузах. Незаменима как справочное пособие для тех, кто не очень уверен в знании химии.

9. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В. Химия. 1000 вопросов и ответов. Учебное пособие для поступающих в вузы.— М.: Книжный Дом «Университет», 1999.

Настоящая книга принципиальным образом отличается от всех предыдущих, написанных нами и другими авторами для школьников и абитуриентов. Она предназначена, в первую очередь, для самостоятельного контроля знаний по химии. Книга содержит 32 главы, написанных в виде тестов, охватывающих все разделы школьной программы по химии, а также программы для поступающих в вузы.

10. Фельдман Ф. Г., Рудзитис Г. Е. Химия. Учебник по химии для 8 — 11 классов средней школы.— М.: Просвещение, 1989 — 1995.

Эти книги — лучшие учебники по химии. От многих учебников, появившихся в последние годы, их отличает химическая грамотность, последовательность, простота и ясность изложения.

11. Ахметов Н. С. Неорганическая химия.— М.: Просвещение, 1992.

Школьный учебник высокого уровня, предназначенный для углубленного изучения химии.

12. а) Бердоносов С. С., Жиров А. И. Справочник школьника по общей химии.— М.: Аквариум, 1997.

б) Бердоносов С. С., Жиров А. И. Справочник школьника по неорганической химии.— М.: Аквариум, 1997.

Два справочных пособия, которые содержат научно выверенную информацию. Все реакции в этих книгах описаны так, как они идут на самом деле; химия здесь — реальная, а не «бумажная». Книги предназначены, главным образом, для юных химиков.

13. Органическая химия / Под ред. Тюкавкиной Н. А.— М.: Медицина, 1998.

Очень грамотный учебник по органической химии. Уровень книги заметно превышает школьный, однако простота и ясность изложения позволяет рекомендовать ее школьникам старших классов для дополнительных занятий по химии.

14. Фримангл М. Химия в действии.— М.: Мир, 1991, 1998.

Лучшая книга для всех, кто увлекается химией. Она из тех книг, которые читают «для души». Автор умеет показать читателю, что химия — интересная и необычная наука, с которой так или иначе связаны все стороны жизни.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
ГЛАВА 1. Основные понятия и законы химии	5
§ 1.1. Предмет химии	5
§ 1.2. Атомно-молекулярная теория	7
§ 1.3. Закон сохранения массы и энергии	10
§ 1.4. Периодический закон	12
§ 1.5. Основные понятия химии	14
§ 1.6. Стехиометрические соотношения в химии	18
§ 1.7. Газовые законы	19
ГЛАВА 2. Строение атома	22
§ 2.1. Развитие представлений о сложном строении атома	22
§ 2.2. Квантовые числа электронов	25
§ 2.3. Распределение электронов в атомах	28
§ 2.4. Радиоактивные превращения	33
§ 2.5. Периодичность свойств атомов элементов	37
ГЛАВА 3. Химическая связь и строение молекул	41
§ 3.1. Природа химической связи	41
§ 3.2. Ковалентная связь	44
§ 3.3. Ионная связь	48
§ 3.4. Металлическая связь	50
§ 3.5. Межмолекулярные химические связи	51
§ 3.6. Валентность и степень окисления	55
§ 3.7. Пространственное строение молекул	58
ГЛАВА 4. Состояния вещества	63
§ 4.1. Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел	63
§ 4.2. Фазовые диаграммы веществ	66
§ 4.3. Газы	68
§ 4.4. Жидкости	70
§ 4.5. Кристаллические вещества	73
§ 4.6. Различные формы существования веществ	80
ГЛАВА 5. Энергетические эффекты химических реакций	81
§ 5.1. Выделение и поглощение энергии в химических реакциях	81
§ 5.2. Экзотермические и эндотермические реакции. Термохимический закон Гесса	87
ГЛАВА 6. Кинетика химических реакций	93
§ 6.1. Основные понятия и постулаты химической кинетики	93
§ 6.2. Влияние температуры на скорость реакции	97
§ 6.3. Катализ	99
ГЛАВА 7. Химическое равновесие	103
§ 7.1. Определение состояния равновесия	103
§ 7.2. Константа химического равновесия	105
§ 7.3. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	108
§ 7.4. Об оптимальных условиях получения веществ в промышленных масштабах	111
ГЛАВА 8. Растворы	114
§ 8.1. Растворение как физико-химический процесс	114
§ 8.2. Факторы, влияющие на растворимость веществ	117

§ 8.3. Способы выражения концентрации растворов	121
ГЛАВА 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах	122
§ 9.1. Электролиты и электролитическая диссоциация	122
§ 9.2. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации	123
§ 9.3. Ионные уравнения реакций	126
§ 9.4. Гидролиз солей	128
ГЛАВА 10. Основные типы химических реакций	129
§ 10.1. Символика и классификационные признаки реакций	129
§ 10.2. Классификация по числу и составу реагентов и продуктов реакции	131
§ 10.3. Классификация реакций по фазовым признакам	136
§ 10.4. Классификация реакций по типу переносимых частиц	137
§ 10.5. Обратимые и необратимые химические реакции	138
ГЛАВА 11. Окислительно-восстановительные процессы	140
§ 11.1. Окислительно-восстановительные реакции	140
§ 11.2. Подбор стехиометрических коэффициентов в ОВР	144
§ 11.3. Стандартные потенциалы ОВР	148
§ 11.4. Электролиз растворов и расплавов электролитов	152
ЧАСТЬ II. НЕООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	154
ГЛАВА 12. Общая характеристика неорганических соединений, их классификация и номенклатура	154
§ 12.1. Оксиды	155
§ 12.2. Основания (гидроксиды металлов)	158
§ 12.3. Кислоты	160
§ 12.4. Соли	165
ГЛАВА 13. Водород	168
§ 13.1. Строение атома и положение в периодической системе Д. И. Менделеева	168
§ 13.2. Химические свойства водорода	171
§ 13.3. Получение водорода и его применение	173
§ 13.4. Оксиды водорода	174
ГЛАВА 14. Галогены	178
§ 14.1. Физические свойства галогенов	178
§ 14.2. Химические свойства и получение галогенов	180
§ 14.3. Галогеноводороды, галогеноводородные кислоты и их соли	185
§ 14.4. Кислородсодержащие соединения галогенов	187
ГЛАВА 15. Халькогены	190
§ 15.1. Общая характеристика	190
§ 15.2. Простые вещества	191
§ 15.3. Соединения серы	196
ГЛАВА 16. Подгруппа азота	204
§ 16.1. Общая характеристика	204
§ 16.2. Свойства простых веществ	205
§ 16.3. Аммиак. Фосфин. Галогениды фосфора	207
§ 16.4. Оксиды азота. Азотная и азотистая кислоты	210
§ 16.5. Оксиды и кислоты фосфора	214
ГЛАВА 17. Подгруппа углерода	218
§ 17.1. Общая характеристика	218
§ 17.2. Углерод	219

§ 17.3. Оксиды углерода	223
§ 17.4. Угольная кислота и ее соли	226
§ 17.5. Кремний	228
§ 17.6. Соединения кремния со степенью окисления +4	230
§ 17.7. Соединения кремния со степенью окисления -4	233
ГЛАВА 18. Свойства s-металлов и их соединений	234
§ 18.1. Общая характеристика	234
§ 18.2. Химические свойства металлов	236
§ 18.3. Соединения s-металлов	239
ГЛАВА 19. Алюминий и бор	240
§ 19.1. Общая характеристика	240
§ 19.2. Свойства и получение простых веществ	242
§ 19.3. Соединения бора и алюминия	247
ГЛАВА 20. Главные переходные металлы	249
§ 20.1. Общая характеристика	249
§ 20.2. Хром и его соединения	251
§ 20.3. Марганец и его соединения	253
§ 20.4. Триада железа	255
§ 20.5. Производство чугуна и стали	258
§ 20.6. Медь и ее соединения	261
§ 20.7. Цинк и его соединения	263
§ 20.8. Серебро и его соединения	264
ГЛАВА 21. Благородные газы	265
§ 21.1. Общая характеристика	265
§ 21.2. Химические соединения благородных газов	267
§ 21.3. Применение благородных газов	269
ЧАСТЬ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	271
ГЛАВА 22. Основные понятия и закономерности в органической химии	271
§ 22.1. Предмет органической химии	271
§ 22.2. Классификация органических соединений	272
§ 22.3. Номенклатура органических соединений	274
§ 22.4. Изомерия органических соединений	278
§ 22.5. Электронные эффекты и реакционная способность органических соединений	279
§ 22.6. Общая характеристика	281
ГЛАВА 23. Насыщенные углеводороды	283
§ 23.1. Алканы	283
§ 23.2. Циклоалканы	286
ГЛАВА 24. Алкены и алкадиены	289
§ 24.1. Алкены	289
§ 24.2. Диеновые углеводороды	293
ГЛАВА 25. Алкины	295
§ 25.1. Общая характеристика	295
§ 25.2. Получение и химические свойства	296
ГЛАВА 26. Арены	300
§ 26.1. Общая характеристика	300
§ 26.2. Получение и химические свойства	303
§ 26.3. Ориентанты (заместители) первого и второго рода	308

ГЛАВА 27. Спирты и фенолы	310
§ 27.1. Общая характеристика	310
§ 27.2. Одноатомные спирты	311
§ 27.3. Многоатомные спирты	315
§ 27.4. Фенолы	316
ГЛАВА 28. Альдегиды и кетоны	321
§ 28.1. Общая характеристика	321
§ 28.2. Способы получения	323
§ 28.3. Химические свойства	324
ГЛАВА 29. Карбоновые кислоты	327
§ 29.1. Классификация, номенклатура и изомерия	327
§ 29.2. Одноосновные предельные карбоновые кислоты	334
§ 29.3. Одноосновные непредельные карбоновые кислоты	339
§ 29.4. Ароматические карбоновые кислоты	342
§ 29.5. Двухосновные карбоновые кислоты	343
ГЛАВА 30. Функциональные производные карбоновых кислот	345
§ 30.1. Классификация функциональных производных	345
§ 30.2. Ангидриды карбоновых кислот	346
§ 30.3. Галогенангидриды карбоновых кислот	348
§ 30.4. Амиды карбоновых кислот	350
§ 30.5. Сложные эфиры	352
§ 30.6. Жиры	353
ГЛАВА 31. Углеводы (сахара)	357
§ 31.1. Моносахариды	357
§ 31.2. Отдельные представители моносахаридов	363
§ 31.3. Олигосахариды	366
§ 31.4. Полисахариды	368
ГЛАВА 32. Амины	371
§ 32.1. Предельные алифатические амины	371
§ 32.2. Анилин	375
ГЛАВА 33. Аминокислоты. Пептиды. Белки	377
§ 33.1. Аминокислоты	377
§ 33.2. Пептиды	381
§ 33.3. Белки	383
ГЛАВА 34. Азотсодержащие гетероциклические соединения	387
§ 34.1. Шестичленные гетероциклы	387
§ 34.2. Соединения с пятичленным циклом	390
ГЛАВА 35. Нуклеиновые кислоты	393
§ 35.1. Нуклеотиды и нуклеозиды	393
§ 35.2. Строение нуклеиновых кислот	395
§ 35.3. Биологическая роль нуклеиновых кислот	398
ГЛАВА 36. Синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры)	400
§ 36.1. Общая характеристика	400
§ 36.2. Пластмассы	402
§ 36.3. Волокна	404
§ 36.4. Каучуки	405
Рекомендуемая литература	410

Учебное издание

**Кузьменко Николай Егорович
Еремин Вадим Владимирович
Пошков Владимир Андреевич**

**КРАТКИЙ КУРС ХИМИИ
Пособие для поступающих в вузы**

Редактор *В. Н. Бораненкова*

Художник *В. Ю. Соколова*

Художественный редактор *Ю. Э. Иванова*

Технический редактор *Н. В. Быкова*

Компьютерная верстка *Н. С. Михайлова*

Оператор *В. Н. Новоселова*

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.

Изд. № Х/Е-214. Подп. в печать 27.05.02. Формат 60×88¹/₁₆. Бум. газетн.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Объем 25,48 усл. печ. л.
25,78 усл. кр.-отт. 23,67 уч.-изд. л. Тираж 8000 экз. Заказ № 124.

ФГУП «Издательство «Высшая школа». 127994, Москва, ГСП-4,
Наглинная ул., 29/14.

Тел.: (095) 200-04-56

E-mail: info@v-shkola.ru <http://www.v-shkola.ru>

Отдел реализации: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс: (095) 200-03-01.
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел «Книга-почтой»: (095) 200-33-36

E-mail: bookpost@v-shkola.ru

Отпечатано в ОАО «Оригинал», 101990, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.