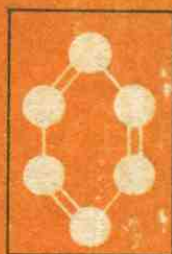


ХИМИЯ



*Справочные
материалы*

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1	1 H ВОДОРОД 1,00797										(H)		2 He ГЕЛИЙ 4,0026	
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	8 O КИСЛОРОД 15,9994	9 F ФТОР 18,9984						10 Ne НЕОН 20,183	
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	16 S СЕРА 32,064	17 Cl ХЛОР 35,453						18 Ar АРГОН 39,948	
IV	4	19 K КАЛИЙ 39,102	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc 21 СКАНДИЙ 44,956	Ti 22 ТИТАН 47,90	V 23 ВАНАДИЙ 50,942	Cr 24 КРОМ 51,996	Mn 25 МАРГАНЕЦ 54,938	Fe 26 ЖЕЛЕЗО 55,847	Co 27 КОБАЛЬТ 58,9332	Ni 28 НИКЕЛЬ 58,71				
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,37	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,72	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,59	33 As АРСЕН 74,9216	34 Se СЕЛЕН 78,96	35 Br БРОМ 79,904						36 Kr КРИПТОН 83,80	
V	6	37 Rb РУБИДИЙ 85,47	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	Y 39 ИТРИЙ 88,906	Zr 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb 41 НИОБИЙ 92,906	Mo 42 МОЛИБДЕН 95,94	Tc 43 ТЕХНЕЦИЙ (99)	Ru 44 РУТЕНИЙ 101,07	Rh 45 РОДИЙ 102,905	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4				
	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	52 Te ТЕЛЛУР 127,60	53 I ИОД 126,9044						54 Xe КСЕНОН 131,30	
VI	8	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905	56 Ba БАРИЙ 137,34	La* 57 ЛАНТАН 138,81	Hf 72 ГАФНИЙ 178,49	Ta 73 ТАНТАЛ 180,948	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				
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,967	80 Hg РУТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,37	82 Pb СВИНЕЦ 207,19	83 Bi ВИСМУТ 208,980	84 Po ПОЛОНИЙ [210]	85 At АСТАТ 210						86 Rn РАДОН [222]	
VII	10	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	Ac** 89 АКТИНИЙ [227]	Ku 104 КУРЧАТОВИЙ [260]	Ns 105 НИЛЬСБОРИЙ [261]									
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄						
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ				RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR								
* ЛАНТАНОИДЫ		Ce 58 ЦЕЗИЙ 140,12	Pr 59 ПРАЗМОДИЙ 140,907	Nd 60 НЕОДИМ 144,24	Pm 61 ПРОМЕТИЙ [145]	Sm 62 САМАРИЙ 150,35	Eu 63 ЕВРОПИЙ 151,96	Gd 64 ГАДОЛИНИЙ 157,25	Tb 65 ТЕРБИЙ 158,924	Dy 66 ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho 67 ГОЛЬМИЙ 164,930	Er 68 ЕРБИЙ 167,26	Tm 69 ТУЛЬМИЙ 168,934	Yb 70 ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu 71 ЛУТЦИЙ 174,967
** АКТИНОИДЫ		Th 90 ТОРИЙ [232,038]	Pa 91 ПРОТАКТИНИЙ [231]	U 92 УРАН 238,03	Np 93 НЕПТУНИЙ [237]	Pu 94 ПУЛТОНИЙ [242]	Am 95 АМЕРИЦИЙ [243]	Cm 96 КЮРИЙ [247]	Bk 97 БЕРКЛИЙ [247]	Cf 98 КАЛИФОРНИЙ [249]	Es 99 ЭЙЗЕНСТАДТОВИЙ [254]	Fm 100 ФЕРМИЙ [253]	Md 101 МЕНДЕЛЕВИЙ [266]	No 102 НОБЕЛИЙ [255]	Lr 103 ЛОРЕНЦИЙ [260]



ХИМИЯ

*Справочные
материалы*

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ УЧАЩИХСЯ

*Рекомендовано
Главным управлением школ
Министерства просвещения СССР*

Под редакцией Ю. Д. Третьякова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

**ХИМИЧЕСКОЕ
ПРОИЗВОДСТВО**

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1984

Ю. Д. Третьяков, В. И. Дайнеко, И. В. Казимирчик, Я. А. Кеслер, Н. Н. Олейников

Рецензенты: старший научный сотрудник Института органической химии АН СССР, профессор, доктор химических наук Веденяпин А. А., инспектор — методист МП РСФСР Заказнова С. А., старший научный сотрудник лаборатории обучения химии НИИ СиМО АПН СССР, кандидат педагогических наук Минченков Е. Е., директор школы № 7, учитель химии Самгина В. Ф.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие по химии призвано помочь учащимся общеобразовательных средних школ в повторении, закреплении и углублении химических знаний, полученных в VIII—X классах. Составленное в соответствии со школьной программой, пособие по форме изложения материала и по структуре не повторяет учебники, но опирается на полученные учащимися знания с целью обобщающего и систематического повторения основных сведений по общей, неорганической, органической химии и химическим производствам.

Пособие можно использовать по-разному, читая его подряд или выбирая в соответствии с подробным оглавлением конкретные разделы или темы. Основные химические понятия, обобщения и законы, на которые следует об-

ратить особое внимание, в тексте выделены.

Представленные в пособии рисунки и таблицы при ознакомлении с ними позволяют лучше понять смысл написанного.

Поскольку настоящее пособие концептивно излагает основные разделы современной химии, то в нем невозможно было дать детальное изложение отдельных тем. Читатели, заинтересованные в более глубоком ознакомлении с теми или иными разделами, могут обратиться к приведенной в конце книги литературе, которую они найдут в библиотеке.

Авторы разделов: «Общая химия» — Ю. Д. Третьяков и Н. Н. Олейников, «Неорганическая химия» — Я. А. Кеслер, «Органическая химия» — В. И. Дайнеко, «Химические производства» — И. В. Казимирчик.

Химия: Справ. материалы. Учеб. пособие для учащихся
Х46 ся / Ю. Д. Третьяков, В. И. Дайнеко, И. В. Казимирчик и др.; Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: Просвещение, 1984. — 239 с., ил.

Книга содержит основные сведения по общей, неорганической, органической химии и химическому производству, которые необходимы для систематизации и закрепления знаний школьного курса химии.

X 4306011400—395 инф. письмо—83, доп. № 1.
103(03)—84

ББК 24
54

ОБЩАЯ ХИМИЯ



- 4 Первоначальные химические понятия
- 7 Атомно-молекулярное учение в химии и основные химические законы
- 10 Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева
- 22 Химическая связь. Строение вещества
- 33 Химическая энергетика
- 39 Химическая кинетика и химическое равновесие
- 47 Химия растворов
- 54 Окислительно-восстановительные реакции

ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

Важнейшим разделом современного естествознания является химия — наука о веществах и превращениях их друг в друга.

Химия имеет огромное значение в жизни общества. Без использования достижений химии были бы невозможны такие завоевания человечества, как освоение космического пространства и использование атомной энергии в мирных целях. В Программе Коммунистической партии Советского Союза записано: «Одна из крупнейших задач — всемерное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможность роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления».

Химия играет большую роль в решении наиболее актуальных и перспективных проблем современного общества. К их числу относятся:

- 1) увеличение роста эффективности искусственных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственной продукции и проблема синтеза продуктов питания из несельскохозяйственного сырья;
- 2) освоение огромнейших океанических источников сырья;
- 3) разработка и создание новых источников энергии;
- 4) выяснение механизма важнейших биохимических процессов и их реализация в искусственных условиях;
- 5) синтез новых веществ и композиций, необходимых для решения технических задач будущего;
- 6) охрана окружающей среды.

Итак, одним из основных объектов химии являются вещества, из которых состоят все окружающие нас предметы. *Веществом* называется все то, что имеет массу и объем. Капли дождя, иней на ветках, туман над рекой состоят из одного вещества — воды.

В настоящее время известно более пяти миллионов веществ, и этот список чуть ли не ежедневно пополняется. Все вещества изучаются и получают свое название, поскольку, несмотря на наличие сходных, каждое вещество имеет свои индивидуальные свойства.

Изучая свойства веществ, химия не ограничивается только внешними качествами (прочность, цвет вещества, его устойчивость при нагревании и т. д.) или количественными (масса, температура плавления и кипения, плотность, значение разрушающей нагрузки и т. д.) наблюдениями. Химия также не ограничивается теми внутренними изменениями, которые происходят с веществами в результате *физических явлений* — явлений, не связанных с превращениями одних веществ в другие. Примером физических явлений служит переход вещества из одного агрегатного состояния в другое (превращение жидкой воды в пар при нагревании или в лед при охлаждении).

Главная задача химии — выявление и описание таких свойств веществ, благодаря которым становятся возможными превращения одних веществ в другие в результате *химических явлений*, или *химических реакций*.

Возможность протекания последних возникает благодаря особой *форме движения материи*, которая в классификации Ф. Энгельса занимает промежуточное положение среди пяти основных форм



движения материи, перечисляемых ниже в порядке увеличения сложности: механическое перемещение тел в пространстве, физические изменения, химические изменения, органические изменения и социальные процессы.

Чтобы иметь правильное представление о различных формах движения и способности к их взаимопревращениям, следует знать, что при возникновении более сложных или высших форм движения из более простых низшие формы не исчезают и высшие формы не возникают вместо них (например, многие химические изменения происходят под действием теплоты, а биологические изменения являются результатом ряда связанных химических изменений). Новая, более сложная форма движения материи существует как высшее единство прежних форм, включая их в себя, но обладает своими, только ей присущими особенностями, которых нет у породивших ее простых форм. В обратном процессе превращения высших форм в низшие последние не рождаются вновь, а лишь снимается высшее единство, которое обуславливало качественные особенности сложных форм движения.

Возникновение особой формы движения материи — химических превращений — связано с взаимодействием атомов, приводящих к образованию молекул. Движение последних лежит в основе физических процессов.

Атом (греч. *неделимый*) — наименьшая частица элемента, являющаяся носителем определенных химических свойств.

Химический элемент — составная часть вещества, построенная из одинаковых атомов.

С учетом современных представлений о строении атома (с. 14) химический элемент — составная часть вещества, построенная из атомов с одинаковыми зарядом ядра и электронными оболочками.

В настоящее время известно 105 химических элементов. Каждый химический элемент обозначается особым знаком (символом), представляющим собой первую букву или же первую и одну из последующих букв латинского названия элемента.

С понятием химического элемента тесно связано понятие *простого вещества*, т. е. вещества, состоящего из атомов одного и того же вида. В природе лишь некоторые вещества существуют в виде совокупности индивидуальных атомов одного вида (благородные газы). К простым веществам относятся также вещества, состоящие из молекул, возникающих при взаимодействии атомов одного и того же химического элемента (галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , кислород O_2 , азот N_2).

При взаимодействии атомов одного химического элемента с атомами другого образуются молекулы *химического соединения (сложного вещества)* — вещества, состоящего из атомов разных видов.

Наряду с химическими соединениями существуют смеси, которые, как и химические соединения, состоят из атомов разных видов. Существенное отличие химического соединения от смеси заключается в том, что взаимодействие различных атомов приводит в случае образования химического соединения к образованию молекул одного вида. Напротив, смеси состоят из молекул разного вида.

Итак, молекула — наименьшая частица простого вещества или химического соединения (сложного вещества), являющаяся носителем определенных химических свойств.

Химические свойства веществ существенно зависят от присут-



ствующих в них примесей. Поэтому для абсолютно чистых веществ — простых тел и химических соединений — вводится понятие *химического индивида*, состоящего только из атомов или молекул определенного вида. Очевидно, что получение абсолютно чистых веществ практически невозможно, хотя в настоящее время существуют методы, позволяющие снизить содержание примесей до нескольких атомов на 10^6 — 10^7 атомов основного элемента.

Наличие химической азбуки — знаков (символов) химических элементов — позволило ввести для всех химических индивидов химические формулы, отражающие их состав. Химическая формула простого вещества обозначается химическим знаком элемента с индексом, указывающим число атомов в молекуле (химические формулы галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , фосфора белого — P_4). Единичный индекс в химической формуле не указывается (благородные газы He, Ne, Ar, Kr).

Химическая формула сложного вещества отражает, помимо его элементного состава, количественные соотношения между числом атомов различных элементов в молекуле (например, вода H_2O , оксид фосфора (V) P_2O_5 , сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ и т. д.). Для твердых веществ, не имеющих молекулярного строения в химических формулах, учитывается простейшее сочетание их атомов (например, $NaCl$).

Наличие химических формул для всех химических веществ позволяет изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений*. В таблице 1 приведены основные типы химических реакций.

Т а б л и ц а 1. Типы химических реакций

Реакция ¹	Общая схема	Примеры уравнений реакций
Соединение	$A + B = AB$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $CaO + CO_2 = CaCO_3$ $C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$
Разложение	$AB = A + B$	$2H_2O = 2H_2 + O_2$ $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$
Замещение	$AB + C = AC + B$	$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$
Обмен (обменное разложение)	$AB + CD = AD + CB$	$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$

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

Наиболее общим признаком химической реакции является изменение количества исходного вещества (или продукта реакции) по сравнению с количествами соответствующих веществ в момент образования реакционной смеси.

¹ Об окислительно-восстановительных реакциях см. с. 54.



АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ В ХИМИИ И ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Период с 1200 по 1700 г. в истории химии принято называть алхимическим. Движущей силой алхимии в течение пяти веков являлся бесплодный поиск некоего философского камня, превращающего благородные металлы в золото. Однако, несмотря на всю абсурдность основной идеи, алхимия накопила богатейший арсенал определенных знаний и практических приемов, позволяющих осуществлять многообразные химические превращения. В начале XVIII в. накопленные знания приобретают практическую важность, что связано с началом интенсивного развития металлургии и с необходимостью объяснить сопутствующие процессы горения, окисления и восстановления. Перенесение интересов в актуальную практическую сферу человеческой деятельности позволило ставить и решать задачи, приведшие к открытию основных законов химии, и способствовало становлению химии как науки.

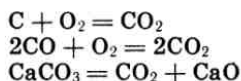
Исключительное значение для развития химии имела научная теория горения, созданная М. В. Ломоносовым в результате опытов по прокаливанию металлов в запаянных стеклянных сосудах (ретортах). Русский ученый установил, что если сосуд, содержащий металл, взвесить до и после прокаливания, не вскрывая его, то масса остается без изменений. При нагревании же металла во вскрытой реторте масса увеличивается за счет его соединения с воздухом, проникающим в сосуд. Эти наблюдения позволили сделать вывод, который в настоящее время формулируется следующим образом:

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

Это положение, получившее название *закона сохранения массы*, является следствием всеобщего естественного *закона сохранения материи и движения*, сформулированного М. В. Ломоносовым как всеобщий естественный закон: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присоединится к другому: так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения»¹. При этом под материей М. В. Ломоносов фактически понимал вещество, а под мерой его количества — массу.

Следующим шагом в развитии химии явилось установление положения о *постоянстве состава веществ*:

Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав (Ж. Пруст, 1801 г.). Например, оксид углерода (IV) можно получить по любой из указанных ниже реакций:



В химически чистом образце этого оксида всегда содержится 27,29% С и 72,71% О. Отклонение от указанного состава свиде-

¹ Ломоносов М. В. Труды по физике и химии. М., 1951, т. II, с. 183.



тельствует о присутствии примесей. Утверждение, обратное положению о постоянстве состава веществ: каждому определенному составу отвечает только одно химическое соединение, неверно. Действительно, диметилловый эфир и этиловый спирт имеют одинаковый химический состав — C_2H_6O , но отличаются друг от друга структурой молекул, т. е. порядком соединения в них атомов (изомеры).

Установление закона сохранения массы и положения о постоянстве состава позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Значения масс атомов, выраженные в обычно используемых единицах массы (*абсолютная атомная масса* m_a), очень малы, поэтому применять их в повседневной практике крайне неудобно. Например, масса атома углерода равна:

$$m_a(C) = 2,0 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 2,0 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

В связи с этим была введена особая единица — *атомная единица массы* (*а. е. м.*):

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m_a(C) = 1,667 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Тогда значение атомной массы любого элемента может быть выражено в а. е. м.

Одновременно в химии пользуются относительными атомными массами. *Относительной атомной массой* элемента называется отношение массы атома к $(1/12)$ массе атома углерода. Обозначается относительная атомная масса элемента символом A_r , где r — начальная буква слова *relative* — относительный. Важно, что в отличие от величины m_a величина A_r безразмерна. Связь между величинами m_a и A_r дается соотношением:

$$m_a = A_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$$

По аналогии для однозначной характеристики молекул вводится понятие абсолютной m_M и относительной M_r молекулярной массы.

Относительной молекулярной массой вещества называется отношение массы молекулы вещества к $1/12$ массы атома углерода.

Значение *абсолютной молекулярной массы* определяется соотношением:

$$m_M = M_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$$

Кроме рассмотренных величин (m_a , A_r , m_M и M_r) в химии применяют особую величину — *количество вещества* ν , которое определяется числом структурных частиц (атомов, молекул или других частиц) этого вещества и выражается в молях (моль).

Моль равен количеству вещества, содержащего столько же структурных частиц данного вещества, сколько атомов содержится в углероде массой 12 г.

Физико-химический смысл понятия «моль» может быть уточнен после введения представлений об *изотопах* (с. 15).

Для удобства расчетов, проводимых на основании химических реакций и учитывающих количества исходных реагентов и продуктов взаимодействия в молях, вводится молярная масса вещества.



Молярная масса M вещества представляет собой отношение его массы к количеству вещества:

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

где m — масса в граммах, ν — количество вещества в молях, M — молярная масса в г/моль — постоянная величина для каждого данного вещества.

Значение молярной массы численно совпадает с относительной молекулярной массой вещества или относительной атомной массой элемента.

Определение, данное молю, опирается на число структурных частиц, содержащихся в 12 г углерода. Было установлено, что указанная масса углерода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов этого элемента. Следовательно, любой химический индивид количеством 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных частиц (атомов или молекул).

Число $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ было определено в начале XIX в. итальянским ученым А. Авогадро и носит название *постоянной Авогадро*. Оценка величины N_A стала возможной после установления закона Авогадро (1811 г.).

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро следует, что два газа одинаковых объемов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число молекул, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т. е. плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{(M_r)_1}{(M_r)_2} = D_1,$$

где ρ — плотность газа (г/л), M_r — относительная молекулярная масса, D_i — относительная плотность одного газа по другому, i — индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение. Например, D_{H_2} — относительная плотность газа по водороду, $D_{\text{возд}}$ — относительная плотность газа по воздуху (в этом случае говорят о средней относительной молекулярной массе смеси газов — воздуха; она равна 29).

С помощью значения относительной плотности газа D_i была определена относительная молекулярная масса и уточнен состав молекул многих веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Независимая оценка значения молярной массы M может быть проведена на основании обобщенного уравнения Клапейрона — Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где p — давление газа в замкнутой системе, V — объем системы, m — масса газа, R — молярная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$, T — абсолютная температура.

Итак, почти через полвека представления М. В. Ломоносова о молекулах (корпускулах) как о наименьших частицах простых и



сложных веществ вновь возрождаются в трудах А. Авогадро. Однако в начале XIX в. эти воззрения не получили должного признания: даже крупные химики того времени Д. Дальтон и И. Берцелиус отрицали возможность существования молекул, состоящих из нескольких одинаковых атомов. Прошло еще полвека, прежде чем на I Международном съезде химиков, состоявшемся в Карлсруэ (Германия) в сентябре 1860 г., были окончательно приняты основные химические представления (понятия об атомах и молекулах), зародившиеся в виде философского учения в Древней Греции (Левкипп, Демокрит, Эпикур), впервые развитые в виде научной концепции М. В. Ломоносовым, подтвержденные опытами Ж. Пруста, Д. Дальтона, Ж. Гей-Люссака и окончательно сформулированные в трудах А. Авогадро и его ученика С. Канниццаро.

Таким образом, основные положения *атомно-молекулярного учения* можно сформулировать следующим образом:

1. Все вещества состоят из молекул.
2. При физических явлениях молекулы сохраняются, при химических разрушаются.
3. Молекулы веществ состоят из атомов; при химических реакциях атомы в отличие от молекул сохраняются.
4. Атомы каждого вида (элемента) одинаковы между собой, но отличаются от атомов любого другого вида (элемента).
5. Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состоят первоначальные вещества.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

К середине XIX в. — периода завершения второго химико-аналитического этапа развития химии — было открыто уже более 60 элементов, у большинства которых были изучены физические и химические свойства (некоторые из элементов к этому времени не были выделены еще в чистом виде).

Открытие новых элементов и изучение свойств элементов и их соединений, с одной стороны, позволили накопить большой фактический материал, а с другой — выявили необходимость его систематизации. Первыми попытками систематизации элементов следует, по-видимому, считать установление их общих групповых свойств. Так, наиболее резко выраженный основной характер был обнаружен у соединений элементов, названных щелочными металлами, а способность к проявлению кислотных свойств — у соединений галогенов. Кроме того, для многих элементов были получены количественные характеристики, определяющие их свойства. Среди них наибольший интерес представляли относительная атомная масса элементов и их валентность, т. е. способность к образованию различных форм соединений.

Ни одна из попыток классифицировать химические элементы не



выявила основной закономерности в их расположении и, следовательно, не могла привести к созданию естественной системы, охватывающей все химические элементы и отражающей природу их сходства и различия. Решение этой задачи оказалось доступно лишь нашему соотечественнику Д. И. Менделееву.

Д. И. Менделеев исходил из убеждения, что в основу классификации должна быть положена фундаментальная количественная характеристика элементов — атомная масса, от которой «должны находиться в зависимости все остальные свойства». Но найти эту зависимость было крайне трудно по двум причинам: 1) далеко не все химические элементы были известны к началу работы Д. И. Менделеева; 2) атомные массы некоторых элементов были установлены неточно, и их формальное сопоставление приводило к недоразумениям.

В отличие от всех своих предшественников русский ученый сопоставил между собой несходные элементы, расположив все известные элементы в порядке возрастания атомных масс. Ниже приведены первые 14 элементов этой последовательности:

Li—Be—B—C—N—O—F—Na—Mg—Al—Si—P—S—Cl—...

При переходе от лития Li к фтору F происходит закономерное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических с одновременным увеличением валентности. Переход от фтора F к следующему по значению атомной массы элементу натрию Na сопровождается скачкообразным изменением свойств и валентности, причем натрий во многом повторяет свойства лития, будучи типичным одновалентным металлом, хотя и более активным. Следующий за натрием магний Mg во многом сходен с бериллием Be (оба двухвалентны, проявляют металлические свойства, но химическая активность обоих выражена слабее, чем у пары Li—Na). Алюминий Al, следующий за магнием, напоминает бор B (валентность равна 3). Как близкие родственники похожи кремний Si и углерод C, фосфор P и азот N, сера S и кислород O, хлор Cl и фтор F. При переходе к следующему за хлором в последовательности увеличению атомной массы элементу калию K опять происходит скачок в изменении валентности и химических свойств. Калий, подобно литию и натрию, открывает ряд элементов (третий по счету), представители которого показывают глубокую аналогию с элементами первых двух рядов.

Итак, в естественном ряду элементов (т.е. элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы) их химические свойства изменяются не монотонно, а периодически. Закономерное изменение свойств элементов в пределах одного отрезка естественного ряда (Li—F) повторяются и у других (Na—Cl, K—Br). Иначе говоря, сходные в химическом отношении элементы встречаются в естественном ряду через правильные интервалы и, следовательно, повторяются периодически. Эта замечательная закономерность, обнаруженная Д. И. Менделеевым и названная им *законом периодичности*, была сформулирована следующим образом:

Свойства простых тел, а также форма и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов¹ элементов.

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 4.



Открытый закон периодичности Д. И. Менделеев использовал для создания периодической системы элементов. «Днем рождения» системы Д. И. Менделеева обычно считают 18 февраля 1869 г., когда был составлен первый вариант таблицы. В этой таблице 63 известных Д. И. Менделееву элемента были расположены в порядке возрастания атомных масс. Это расположение отражало также периодичность изменения свойств элементов. В таблице были оставлены пустые места для четырех еще не открытых элементов с атомными массами 45, 68, 70 и 180. Существование их было предсказано Д. И. Менделеевым.

Закон периодичности и периодическая система элементов сыграли важную конструктивную роль при проверке и уточнении свойств многих элементов. Однако настоящий триумф периодической системы Д. И. Менделеева был связан с открытием предсказанных им элементов. В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран, исследуя цинковые руды методами спектрального анализа, обнаружил следы неизвестного элемента. Открытие этого элемента, названного галлием, быть может, прошло бы незаметным, если бы некоторое время спустя автор не получил письмо от русского ученого, в котором утверждалось, что плотность нового элемента должна быть равна не $4,7 \text{ г/см}^3$, как сообщал П. Лекок де Буабодран, а $5,9\text{—}6,0 \text{ г/см}^3$. Повторные измерения плотности очищенного от примеси галлия дали значение $5,904 \text{ г/см}^3$.

Предсказывая свойства неизвестных элементов, Д. И. Менделеев использовал вытекавшее из периодического закона правило звездности, в соответствии с которым свойства любого химического элемента (например, Mg) находятся в закономерной связи со свойствами соседних элементов, расположенных по горизонтали (Na, Al), вертикали (Be, Ca) и диагонали (Li, Sc и K, V) 1.

Спустя несколько лет шведский ученый Л. Нильсон открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экабор, назвав его скандием. Наконец, в 1886 г. немецкий химик К. Винклер открыл новый элемент — германий, свойства которого полностью совпали со свойствами, указанными Д. И. Менделеевым для экасилиция. После этого периодический закон получил всемирное признание, а периодическая система стала неотъемлемой частью любого учебника по химии.

В настоящее время существует несколько вариантов графического построения периодической системы. Рассмотрим один из них — короткопериодный (см. первый форзац). Эта таблица состоит из 10 горизонтальных рядов и 8 вертикальных столбцов, называемых *группами*. В первом горизонтальном ряду только два элемента — водород H и гелий He. Второй и третий ряды образуют *периоды* по 8 элементов, причем каждый из периодов начинается щелочным металлом и кончается инертным элементом. Четвертый ряд также начинается щелочным металлом (калий), но в отличие от предыдущих рядов он не заканчивается инертным элементом. В пятом ряду продолжается последовательное изменение свойств, начавшееся в четвертом ряду, так что эти два ряда образуют один так называемый *большой период из 18 элементов*. Как и предыдущие два, этот период начинается щелочным металлом K и кончается инертным элементом криптоном Kr. Один большой период составляют и следующие два ряда — шестой и седьмой (от рублидия Rb до ксенона Xe).



В восьмом ряду дополнительное осложнение связано с тем, что после лантана La идут 14 элементов, чрезвычайно сходные с ним по свойствам, названные *лананоидами*. В приведенной таблице они размещены в виде отдельного ряда. Таким образом, восьмой и девятый ряды образуют *большой период, содержащий 32 элемента* (от цезия Cs до радона Rn). Наконец, десятый ряд элементов составляет незавершенный VII период. Он содержит лишь 21 элемент, из которых 14, очень сходные по свойствам с актинием Ac, выделены в самостоятельный ряд *актиноидов*. Как мы теперь знаем, такая структура таблицы является отражением фундаментальных свойств химических элементов, связанных с особенностями строения их атомов.

В вертикальных столбцах таблицы — *группах* располагаются элементы, обладающие одинаковой валентностью в высших солеобразующих оксидах (она указана римской цифрой). Каждая группа разделена на две *подгруппы*, одна из которых (*главная*) включает элементы малых периодов и четных рядов больших периодов, а другая (*побочная*) образована элементами нечетных рядов больших периодов. Различия между главными и побочными подгруппами ярко проявляются в крайних группах таблицы (исключая VIII). Так, главная подгруппа I группы включает очень активные щелочные металлы, энергично разлагающие воду, тогда как побочная подгруппа состоит из меди Cu, серебра Ag и золота Au, малоактивных в химическом отношении. В VII группе главную подгруппу составляют активные неметаллы: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, тогда как у элементов побочной подгруппы — марганца Mn, технеция Tc и рения Re — преобладают металлические свойства. VIII группа элементов, занимающая особое положение, состоит из девяти элементов, разделенных на три триады очень сходных друг с другом элементов, и подгруппы инертных элементов.

У элементов главных подгрупп при увеличении атомной массы наблюдается усиление металлических свойств и ослабление неметаллических.

Согласно формулировке закона Д. И. Менделеева периодичность изменения свойств касается не только химических элементов, но и образуемых ими простых и сложных веществ. Периодичность изменения обнаружена для молярных объемов, температур плавления и кипения, для магнитных и электрических свойств, для теплот образования, теплоемкости и многих других физико-химических свойств, характеризующих простые и сложные вещества.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для всего естествознания в целом. Открытие Д. И. Менделеева обогатило человеческое знание одной из фундаментальных закономерностей природы. Оценивая значение открытия Д. И. Менделеева, Ф. Энгельс писал: «Менделеев, применив... закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, кото-

Li	Be	B
Na	Mg	Al
K	Ca	Sc

1



рый смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще не известной планеты — Нептуна»¹.

Периодический закон и периодическая система элементов оказали огромное влияние на развитие науки и техники: они послужили теоретическим фундаментом направленного поиска и открытия за истекшее столетие 44 новых элементов из 105 известных в настоящее время. Кроме того, закон Д. И. Менделеева послужил толчком к исследованиям строения атома, которые изменили наши представления о законах микромира и привели к практическому воплощению идеи использования ядерной энергии.

Однако к моменту открытия периодического закона только лишь стали утверждаться представления о молекулах и атомах. Причем атом считался не только наименьшей, но и элементарной (т. е. неделимой) частицей. Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное радиоактивностью. В 1896 г. французский физик А. Беккерель обнаружил, что материалы, содержащие уран, засвечивают в темноте фотопластинку, ионизируют газы, вызывают свечение флюоресцирующих веществ. В дальнейшем выяснилось, что этой способностью обладает не только уран. Титанические усилия, связанные с переработкой огромных масс урановой смоляной руды, позволили П. Кюри и М. Склодовской открыть два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Последовавшее за этим установление природы α -, β - и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899—1903 гг.), обнаружение ядер атомов диаметром 10^{-6} нм, занимающих незначительную долю объема атома (диаметр 10^{-1} нм) (Э. Резерфорд, 1909—1911 гг.), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909—1914 гг.) и доказательство дискретности его энергии в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912 г.), установление заряда ядра, равного номеру элемента (Г. Мозли, 1913 г.), и, наконец, открытие протона (Э. Резерфорд, 1920 г.) и нейтрона (Дж. Чедвик, 1932 г.) позволили предложить следующую модель строения атома:

1. В центре атома находится положительно заряженное *ядро*, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома (радиус атома водорода 0,046 нм, радиус протона — ядра атома водорода $6,5 \cdot 10^{-7}$ нм).

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна $1/1836$ а.е.м.).

3. 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.

4. Вокруг ядра по *замкнутым орбитам* вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра.

В таблице 2 приведены свойства элементарных частиц, образующих атомы.

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A — массовое число, Z — заряд ядра,

¹ Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 389.



равный числу протонов, и N — число нейтронов в ядре, тогда как третье определяется соотношениями:

$$Z = A - N, \quad N = A - Z, \quad A = Z + N$$

Т а б л и ц а 2. Свойства элементарных частиц, образующих атомы

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	условн. ед.	г	а.е.м.
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,007825
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,008665

Нуклиды с одинаковым Z , но различными A и N называются *изотопами*, нуклиды с одинаковым A и различными Z и N — *изобарами*, а нуклиды с одинаковыми N и различными Z и A — *изотонами* (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Примеры изотопов, изобаров и изотонов среди природных нуклидов

Изотопы				Изобары				Изотоны			
Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N
$^{20}_{10}\text{Ne}$	10	20	10	$^{40}_{18}\text{Ar}$	18	40	22	$^{14}_6\text{C}$	6	14	8
$^{21}_{10}\text{Ne}$	10	21	11	$^{40}_{19}\text{K}$	19	40	21	$^{15}_7\text{N}$	7	15	8
$^{22}_{10}\text{Ne}$	10	22	12	$^{40}_{20}\text{Ca}$	20	40	20	$^{16}_8\text{O}$	8	16	8
$^{234}_{92}\text{U}$	92	234	142	$^{234}_{90}\text{Th}$	90	234	144	$^{228}_{88}\text{Ra}$	88	228	140
$^{235}_{92}\text{U}$	92	235	143	$^{234}_{91}\text{Pa}$	91	234	143	$^{230}_{90}\text{Th}$	90	230	140
$^{238}_{92}\text{U}$	92	238	146	$^{234}_{92}\text{U}$	92	234	142	$^{231}_{91}\text{Pa}$	91	231	140

Существование изотопов позволяет уточнить смысл важного понятия — *моль*. Очевидно, что *моль* — количество вещества, содержащее определенное число структурных единиц, — представляет собой величину, постоянную только для веществ, характеризующихся фиксированным *изотопным составом* (чаще всего в химии рассматривают вещества, состоящие из *природной смеси изотопов*).

Атомные массы элементов в периодической таблице, например, являются средним значением из массовых чисел природных смесей изотопов. Поэтому они не могут, как предлагал Д. И. Менделеев, служить главной характеристикой атома, а следовательно, и элемента. Такой характеристикой, как мы теперь знаем, является заряд ядра. Он определяет число электронов в нейтральном атоме, которые распределяются вполне определенным образом вокруг ядра. Характер же распределения электронов определяет химические свойства атомов. Указанные соображения позволили дать новое определение химического элемента и уточнить формулировку периодического закона:



Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома элемента.

Ввиду отсутствия представлений о точном характере сил, действующих в атомном ядре, для предсказания его свойств используют две модели ядра — капельную и оболочечную. Капельная модель ядра, описывающая взаимодействие нуклонов в ядре по аналогии со взаимодействием молекул в капле жидкости, наилучшим образом предсказывает поведение возбужденных ядер. Оболочечная модель ядра рассматривает поведение ядер, находящихся в основном (невозбужденном) состоянии. В оболочечной модели предполагается, что существуют две системы нуклонных энергетических уровней: одна для нейтронов, другая для протонов, каждая из которых заполняется нуклонами независимо друг от друга. Ядра, имеющие только полностью заполненные нуклонные оболочки, должны обладать повышенной устойчивостью (так же как и атомы, имеющие только полностью заполненные электронные оболочки, с. 22). Такими наиболее устойчивыми по сравнению с соседними ядрами являются ядра со значениями N и Z , равными 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 и 152. Эти числа называются *магическими*. Распространенность таких ядер в природе наиболее велика. Другим примером повышенной стабильности ядер, характеризующихся магическими числами, являются значительно большие периоды полураспада радиоактивных ядер с $N = 126$ по сравнению с $N = 128$.

Дважды *магическими* называются ядра, у которых значения N и Z одновременно принадлежат к магическим. Дважды магические ядра (${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$) обладают особой устойчивостью; они являются наиболее распространенными в природе изотопами этих элементов.

Оболочечная модель также предсказывает существование повышенной устойчивости у ядер, состоящих из четного числа протонов и четного числа нейтронов. Меньшей стабильности следует ожидать у ядер с одним четным значением (Z или N) и, наконец, минимальной устойчивости у ядер, характеризующихся нечетными значениями N и Z .

273 стабильных изотопа, встречающиеся в природе, распределяются в соответствии с правилом четности и нечетности числа протонов и нейтронов следующим образом:

Z	N	Число изотопов
четное	четное	166
четное	нечетное	47
нечетное	четное	55
нечетное	нечетное	5

Открытое А. Беккерелем явление радиоактивности было первым примером *ядерных реакций* — превращений ядер одного элемента в ядра другого элемента. Сейчас известно очень много ядерных реакций; все они относятся к физическим явлениям и поэтому рассматриваются в курсе физики.



Перейдем к рассмотрению закономерностей поведения электронов в атоме. Согласно современным представлениям, периодичность изменения свойств элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра (порядкового номера элемента), обусловлена периодичностью изменения в строении электронной оболочки атомов. Поэтому изучение строения этих оболочек — одна из важнейших задач химии. В модели, предложенной Э. Резерфордом, электроны рассматривались как частицы, движущиеся по плоским орбитам вокруг ядра. В дальнейшем было доказано, что такая картина не отвечает действительности. Оказалось, что движение электронов, как и других элементарных частиц, не может быть отражено законами классической механики. Самой характерной особенностью электронов является двойственность их поведения, заключающаяся в способности проявлять одновременно как свойства частиц, так и свойства волн: подобно частице, электроны обладают определенной массой и зарядом; движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например характеризуется способностью к дифракции. В отличие от обычных тел для электрона нельзя одновременно определить его координаты в атоме и скорость. Электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова.

Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называется *орбиталью*.

В современной модели атома состояние в нем электрона определяется четырьмя параметрами — *квантовыми числами*.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра; оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$). Исторически энергетическим уровням атомов были приписаны обозначения *K, L, M, N, O, P*. Эти обозначения используются и в настоящее время параллельно с указанием значений главного квантового числа n . Так, *K*-оболочкой называют энергетический уровень, для которого $n = 1$, *L*-оболочкой — энергетический уровень с $n = 2$ и т. д.

Побочное (орбитальное или азимутальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, \dots, n - 1$). Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. При $l = 0$ атомная орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (*s*-орбиталь). Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (*p*-орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям l , равным 2, 3 и 4 (*d*-, *f*-, *g*-орбитали).

Магнитное квантовое число m определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число изменяется не произвольным образом, а скачком и связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь от $+l$ до $-l$, включая 0. Следовательно, каждому значению l соответствует $2l + 1$ значений магнитного квантового числа.

Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.



Схема распределения электронов по квантовым уровням представлена в таблице 4.

Т а б л и ц а 4. Распределение электронов по квантовым уровням

Оболочка	Энергетический уровень n	Энергетический подуровень l	Орбиталь m	Суммарное число орбиталей n^2	Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях $2n^2$
K	1	0s	0	1	2	2
L	2	0s	0	1 } 3 } ⁴	2 } 6 }	8
		1p	+1, 0, -1			
M	3	0s	0	1 } 3 } 5 } ⁹	2 } 6 } 10 }	18
		1p	+1, 0, -1			
		2d	+2, +1, 0, -1, -2			
N	4	0s	0	1 } 3 } 5 } 7 } ¹⁶	2 } 6 } 10 } 14 }	32
		1p	+1, 0, -1			
		2d	+2, +1, 0, -1, -2			
		3f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3			

Подобно любой системе, атомы стремятся к минимуму энергии. Это достигается при определенном состоянии электронов, т.е. при определенном распределении электронов по орбиталям, которое можно оценить на основе следующих закономерностей:

1. **Принцип Паули:** в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

2. **Правило Хунда:** электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимален.

3. **Правило Клечковского:** порядок заполнения энергетических состояний определяется стремлением атома к минимальному значению суммы главного и побочного квантовых чисел, причем в пределах фиксированного значения $n + l$ в первую очередь заполняются состояния, отвечающие минимальным значениям n .

Пример. Рассмотрим применение правила Клечковского для определения распределения электронов по орбиталям для калия ($Z = 19$) и скандия ($Z = 21$).

1) Предшествующий калию элемент аргон ($Z = 18$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

При распределении электронов по орбиталям в атоме K в соответствии с правилом Клечковского предпочтение отдается орбитали 4s (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $4 + 0 = 4$) по сравнению с орбиталью 3d (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $3 + 2 = 5$), как орбитали, имеющей минимальное значение $n + l$.

Следовательно, для атома K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2) Предшествующий скандию элемент кальций ($Z = 20$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Из орбиталей 3d ($n + l$ равно $3 + 2 = 5$) и 4p ($n + l$ равно $4 + 1 = 5$) при распределении электронов в атоме Sc по орбиталям предпочтение следует отдать орбитали 3d, как орбитали, имеющей ми-



нимальное значение $n = 3$ при одинаковых суммах квантовых чисел $n + l$, равных 5.

Скандий характеризуется следующим распределением электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

В таблице 5 представлены электронные конфигурации атомов первых двадцати элементов периодической системы Д. И. Менделеева.

Т а б л и ц а 5. Электронные конфигурации атомов первых двадцати элементов периодической системы Д. И. Менделеева

Порядковый номер элемента	Слой	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
	<i>n</i>	1	2	3	4
	<i>l</i>	0	0 1	0 1 2	0 1
	подуровень	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p
число электронов на данном подуровне					
1	H	1			
2	He	2			
3	Li	2	1		
4	Be	2	2		
5	B	2	2 1		
6	C	2	2 2		
7	N	2	2 3		
8	O	2	2 4		
9	F	2	2 5		
10	Ne	2	2 6		
11	Na	2	2 6	1	
12	Mg	2	2 6	2	
13	Al	2	2 6	2 1	
14	Si	2	2 6	2 2	
15	P	2	2 6	2 3	
16	S	2	2 6	2 4	
17	Cl	2	2 6	2 5	
18	Ar	2	2 6	2 6	
19	K	2	2 6	2 6	1
20	Ca	2	2 6	2 6	2

Данные о строении ядра (с. 14) и о распределении электронов в атомах (табл. 5) позволяют рассмотреть периодическую систему Д. И. Менделеева с фундаментальных физических позиций.

Из данных о строении ядра следует, что однозначным признаком химического элемента является заряд ядра Z , определяемый числом протонов в ядре и равный порядковому номеру элемента в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева. Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической таблице, представляют собой усредненные значения из относительных атомных масс изотопов, составляющих естественную, природную смесь.



Общее число электронов в электронейтральных атомах равно числу протонов в ядре, т. е. порядковому номеру элемента Z . Число энергетических уровней, на которых располагаются электроны в атоме, определяется номером периода. Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем больше внешние энергетические уровни удалены от ядра.

Число элементов в периоде определяется формулами:
для нечетных периодов:

$$L_n = \frac{(n+1)^2}{2},$$

для четных периодов:

$$L_n = \frac{(n+2)^2}{2},$$

где L_n — число элементов в периоде, n — номер периода.

Приведенные формулы позволяют легко определить, что в первом периоде должно содержаться 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в незавершенном седьмом периоде также должно быть 32 элемента. Итак, число элементов в периодах совпадает с максимальным числом электронов на энергетических уровнях 2—8—18—32 (табл. 4).

Число *главных подгрупп* также определяется максимальным числом электронов на энергетическом уровне — 8. Число *переходных элементов* в четвертом (от ${}_{21}\text{Sc}$ до ${}_{30}\text{Zn}$), пятом (от ${}_{39}\text{Y}$ до ${}_{48}\text{Cd}$) и шестом (${}_{57}\text{La}$ и от ${}_{72}\text{Hf}$ до ${}_{80}\text{Hg}$) периодах равно 10 и определяется разностью между максимальными числами электронов на M и L энергетических уровнях: $18 - 8 = 10$, т. е. равно максимальному числу электронов на d -подуровне (табл. 4).

Поскольку в периодической системе Д. И. Менделеева одна из *побочных подгрупп* содержит сразу три переходных элемента (для каждого из больших периодов), близких по химическим свойствам:

IV период	Fe — Co — Ni
V период	Ru — Rh — Pd
VI период	Os — Ir — 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, должно быть равно разности между максимальными числами электронов на N и M энергетических уровнях: $32 - 18 = 14$, т. е. равно максимальному числу электронов на f -подуровне (табл. 4).

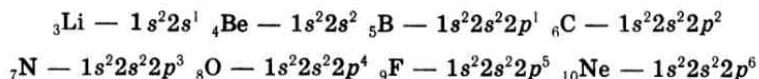
Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней. Закономерности изменения электронной структуры элементов, впервые предсказанные Н. Бором, еще более укрепили позиции периодического закона. Поводом для этого послужило предсказание свойств 72-го элемента на основании его электронной структуры. В то время этот элемент не был открыт и химики искали его среди



минералов, содержащих редкоземельные элементы, исходя из неправильной предпосылки, что к лантаноидам следует отнести пятнадцать элементов. Однако закономерности изменения электронной структуры элементов свидетельствовали о том, что лантаноидов может быть только четырнадцать, а элемент с $Z = 72$ является аналогом циркония. Этот элемент — гафний — к торжеству теории Бора и периодического закона был обнаружен в циркониевых рудах.

Следующим важнейшим выводом, который следует из анализа данных, приведенных в таблице 5, является вывод о периодическом изменении характера заполнения электронами внешних энергетических уровней, что и вызывает периодические изменения химических свойств элементов и их соединений.

Так, второй период состоит из следующих восьми элементов:



При переходе от лития к неону заряд ядра постепенно увеличивается (от $Z = 3$ до $Z = 10$), что вызывает увеличение сил притяжения электронов к ядру. В результате радиусы атомов уменьшаются:

элемент	Li	Be	B	C	N	O	F
радиус атома, нм	0,156	0,111	0,083	0,065	0,055	0,047	0,042

Поэтому способность атомов отдавать электроны (типично металлические свойства), ярко выраженная у атомов лития, постепенно ослабевает при переходе от лития к фтору. Последний является уже типичным неметаллом, т. е. элементом, способным присоединять электроны.

Начиная со следующего элемента — натрия ($Z = 11$) — электронные структуры элементов повторяются. Поэтому внешние электронные орбитали могут быть представлены в общем виде:

для лития и натрия — ns^1 (n — номер периода).

для бериллия и магния — ns^2

для бора и алюминия — $ns^2 np^1$

для углерода и кремния — $ns^2 np^2$ и т. д.

В четвертом периоде появляются переходные элементы, которые принадлежат побочным подгруппам.

Элементы, принадлежащие одной и той же подгруппе, имеют идентичный характер расположения электронов на внешних электронных уровнях, а принадлежащие разным подгруппам одной и той же группы — сходный. Например, галогены (главная подгруппа VII группы) имеют идентичную электронную конфигурацию $ns^2 np^5$, а элементы побочной подгруппы — $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^5 ns^2$.

Сходство указанных элементов заключается в наличии у атомов как главной, так и побочной подгруппы семи валентных электронов, но их расположение по подуровням существенно различается.

Таким образом, наиболее важным выводом, следующим из сопоставления данных, приведенных в таблице 5, с периодической системой Д. И. Менделеева, является вывод о строгой периодичности изменения электронных конфигураций атомов элементов в их естественном ряду, что отвечает периодичности изменения их свойств.

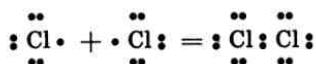


ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в природных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Свободные атомы остальных элементов образуют более сложные системы — молекулы, имеющие более стабильные электронные конфигурации. Это явление носит название образования *химической связи*.

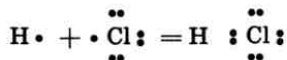
Современная теория химической связи дает удовлетворительные ответы на следующие основные вопросы: 1) Почему и каким образом из свободных атомов образуются молекулы? 2) Почему атомы соединяются друг с другом в определенных соотношениях? 3) Каковы эти соотношения для различных химических элементов? 4) Какова геометрическая форма молекул и как она связана с электронной структурой составляющих ее атомов?

Итак, среди свободных атомов различных химических элементов наиболее стабильной электронной конфигурацией обладают атомы гелия ($1s^2$) и атомы остальных благородных газов (ns^2np^6). Можно ожидать, что атомы других химических элементов стремятся приобрести электронную конфигурацию ближайшего благородного газа как отвечающую минимуму энергии и, следовательно, наиболее стабильную. Например, это становится возможным при образовании электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих соединяющимся атомам и взаимодополняющих их электронные орбитали до устойчивой конфигурации типа $1s^2$ или ns^2np^6 . Так образуются, например, все двухатомные молекулы простых веществ (на схеме точками изображают электроны наружных слоев):



Связь атомов посредством электронных пар называется *ковалентной связью*.

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Например, на одной из стадий реакции между молекулами хлора и водорода происходит взаимодействие их атомов с образованием ковалентной связи:



В этом случае образовавшаяся электронная пара испытывает более сильное притяжение со стороны атома хлора. При образовании же молекулы Cl_2 электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам хлора. Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называется *неполярной*, а образованной двумя разными атомами — *полярной* или *поляризованной*.

Полярность молекулы количественно оценивается дипольным моментом μ , который является произведением длины диполя, т. е. расстояния между центрами тяжести электрических зарядов, на значение этих зарядов. В таблице 6 представлены дипольные моменты некоторых двухатомных молекул. Наблюдаемые изменения дипольных моментов обусловлены увеличением сродства к электрону у атомов галогенов при переходе от иода к фтору.



Т а б л и ц а 6. Дипольные моменты молекул галогеноводородов, Кл·м

NF	HCl	HBr	HI
$6,4 \cdot 10^{-30}$	$3,5 \cdot 10^{-30}$	$2,6 \cdot 10^{-30}$	$1,3 \cdot 10^{-30}$

Молекулы, состоящие из трех и более атомов, различаются полярностью связи и полярностью молекулы. Например, в молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна ($\mu = 9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как связи C=O расположены на одной прямой и компенсируют дипольные моменты друг друга (2) (а). Наличие дипольного момента в молекуле воды ($\mu = 6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) означает, что она нелинейна, т.е. связи O—H расположены под углом, не равным 180° (2) (б).

Значение дипольного момента связи дает ценную информацию о поведении молекул. Как правило, чем больше дипольный момент, (т.е. степень ионности связи), тем выше реакционная способность молекул. Для оценки степени ионности связи используют такую характеристику, как *электроотрицательность* (ЭО). Электроотрицательность — это свойство атомов оттягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами.

В таблице 7 приведены значения ЭО для всех элементов периодической системы элементов. Как видно из данных таблицы 7, наибольшей способностью притягивать электроны обладает фтор (ЭО = 4,0), а наименьшей — цезий и франций (ЭО = 0,7). Важно подчеркнуть, что у элементов, расположенных в порядке возрастания порядкового номера, значение ЭО изменяется периодически (табл. 7).

Степень полярности связи может быть определена разностью ЭО составляющих молекулу элементов: чем больше разность ЭО, тем более полярна связь (табл. 8).

Следовательно, в ряду молекул, образованных фтором с другими элементами второго периода (F_2 , OF_2 , NF_3 , BF_3 , BeF_2 , LiF), полярность связи возрастает, т.е. происходит постепенный переход от ковалентной связи (F_2) к ионной (LiF).

Ионной называется химическая связь между ионами — заряженными частицами, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов. Вещества, образованные из ионов, называются ионными соединениями.

Из приведенного в таблице 8 примера следует, что ионную связь можно рассматривать как частный случай ковалентной связи.

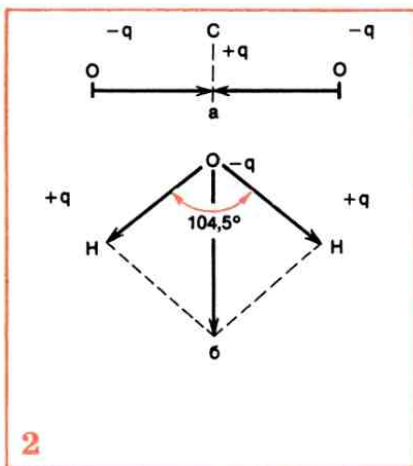




Таблица 7

Периоды	Электроотрицательность элементов по подгруппам														
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ia	IIa	IIIa	IVa	Ve	VIa	VIIa
1	H 2,1														
2	Li 1,0	Be 1,5												O 3,4	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2												S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	B 2,0		As 2,0	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	Al 1,5	Ge 1,8	Se 2,4	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	Ia—Lu 1,1—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	In 1,7	Sn 1,8	Te 2,1	At 2,5
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np— No 1,3	Pb 2,2	Pt 2,2	Po 2,0	Pb 1,8	Tl 1,8	Pb 1,8	Po 2,0	At 2,2



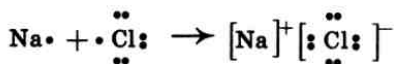
Т а б л и ц а 8

Разность ЭО	Степень ионности связи, %	Разность ЭО	Степень ионности связи, %
0	0	2,0	63
0,5	6	2,5	79
1,0	22	3,0	89
1,5	44		

Ионная связь образуется только между атомами таких элементов, которые значительно отличаются по своей электроотрицательности (разность ЭО $\geq 2,0$).

Рассмотрим механизм образования ионной связи. При взаимодействии атомов натрия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) с атомами хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) происходит переход электрона с $3s$ -орбитали атома натрия на $3p$ -орбиталь атома хлора. При этом атом натрия превращается в положительно заряженную частицу — ион со стабильной конфигурацией ближайшего благородного газа — неона ($1s^2 2s^2 2p^6$). Атом же хлора принимает этот электрон на $3p$ -орбиталь, превращаясь в отрицательно заряженный ион с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, характерной для аргона. Образовавшиеся в результате перехода электронов противоположно заряженные ионы натрия и хлора прочно удерживаются силами электростатического притяжения.

Этот процесс обозначают схемой:



Процесс образования ионной связи можно представить как совокупность трех элементарных стадий:

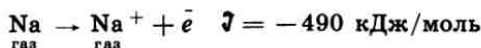
1. Потеря атомами натрия электрона, занимающего $3s$ -орбиталь ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$).

2. Присоединение атомом хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) электрона, размещающегося на орбитали $3p$.

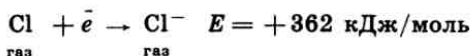
3. Электростатическое притяжение образующихся ионов натрия и хлора.

Энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома натрия, называется *энергией ионизации* (I).

Например, для атома натрия:



Энергия, выделяемая в результате присоединения атомом электрона, называется его *средством к электрону* (E). Например, для атома хлора:

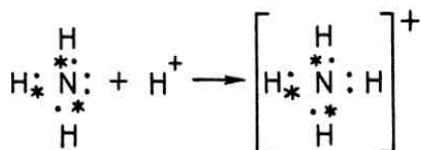


Следовательно, на образование ионной пары Na^+ и Cl^- следует затратить энергию, равную 128 кДж/моль ($I_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}}$). Самопроизвольное образование соединения $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ объясняется тем, что эта затрата энергии компенсируется энергией электростатического притяжения ионов Na^+ и Cl^- .



Межионное расстояние, определяемое равновесием сил притяжения и отталкивания в кристаллах, рассматривают как сумму радиусов аниона и катиона. Размер ионного радиуса связан с положением элемента в периодической системе элементов. В пределах главных подгрупп ионный радиус возрастает при переходе сверху вниз. У изоэлектронных ионов, т. е. ионов с одинаковой электронной конфигурацией, радиус уменьшается с увеличением заряда ядра, все больше сжимающего электронную орбиталь (для ионов K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} ионный радиус равен 0,133, 0,104 и 0,083 нм соответственно).

Помимо рассмотренного механизма образования ковалентной связи, согласно которому общая электронная пара возникает при взаимодействии двух электронов, существует также особый *донорно-акцепторный механизм*. Он заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары донора (поставщика электронов) в общее пользование донора и акцептора. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония (точками обозначены электроны наружного уровня атома азота):



В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что связи Н—N, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах (например, в энергии связи, дипольном моменте связей и т. д.) не имеют, т. е. независимо от механизма образования возникающие ковалентные связи равноценны. Указанное явление 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. Поскольку форма этих новых орбиталей есть нечто среднее между формами s - и p -орбиталей, то эти новые орбитали принято называть *гибридными*, а процесс их возникновения — *гибридизацией атомных орбиталей* (3).



Существуют различные способы гибридации в зависимости от характера взаимодействующих орбиталей. Так, при образовании молекулы аммиака одна s -орбиталь и три p -орбитали превращаются в четыре одинаковые гибридные орбитали. Это sp^3 -гибридизация. При этом в молекуле аммиака в образовании связи участвуют три орбитали из четырех равноценных гибридных орбиталей, которые

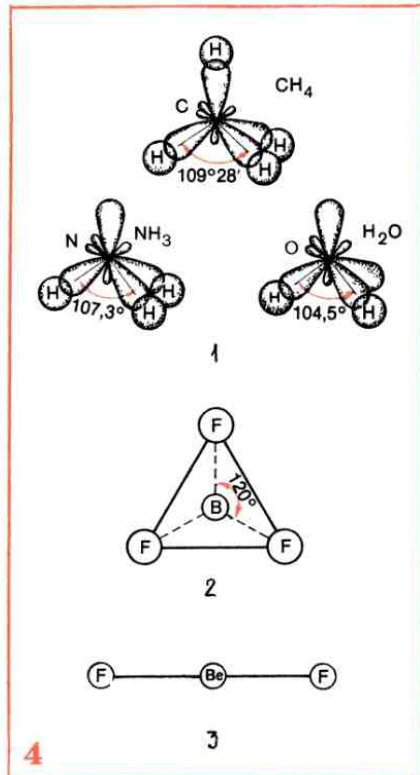


перекрываются с s -орбиталями атомов водорода, а в ионе аммония в образовании связи участвуют все четыре орбитали.

Наличие в молекуле аммиака или в ионе аммония, а также в молекулах метана и воды четырех равноценных гибридных орбиталей (sp^3 -гибридизация) предопределяет их равномерное взаимное расположение в пространстве по направлениям от центра молекулы к вершинам описанного тетраэдра независимо от соотношения между участвующими в образовании связи занятыми орбиталями. Из-за слабого отталкивания, существующего между орбиталями, участвующими в образовании связи, и незанятыми орбиталями, валентный угол изменяется от $109^\circ 28'$ в молекуле метана (все четыре гибридные орбитали участвуют в образовании связи) до $107^\circ 18'$ в молекуле аммиака (одна орбиталь из четырех не занята) и до $104^\circ 30'$ в молекуле воды (не заняты две орбитали из четырех) 4 (1).

Другие возможные типы гибридизации характерны для молекул фторида бериллия и фторида бора. Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^1$. При взаимодействии этого атома с атомами фтора одна $2s$ - и одна $2p$ -орбиталь превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -гибридизация), направленные под углом 180° друг к другу. Поэтому молекула BeF_2 является линейной 4 (2). При взаимодействии атома бора в возбужденном состоянии ($1s^2 2s^1 2p^2$) с атомами фтора происходит sp^2 -гибридизация. При этом образуются три равноценные орбитали, которые в результате взаимного отталкивания располагаются под углом 120° , и молекула BF_3 имеет плоское строение 4 (3).

Помимо рассмотренных типов связи, особо выделяют *металлическую связь*, которая проявляется при взаимодействии атомов элементов, имеющих избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных электронов. При сближении таких атомов, например в результате конденсации пара, электроны приобретают способность свободно перемещаться между ядрами в пространстве именно благодаря относительно высокой «концентрации» свободных орбиталей. В результате этого в решетке металлов возникают свободные электроны (электронный газ), которые непрерывно перемещаются между положительными ионами, электростатически их притягивают и обеспечивают стабильность решетки металлов. Таков механизм образования металлической связи у непереходных металлов.





У переходных металлов механизм ее образования несколько усложняется: часть валентных электронов оказывается локализованной, осуществляя направленные ковалентные связи между соседними атомами. Поскольку ковалентная связь более прочная, чем металлическая, у переходных металлов температуры плавления и кипения выше, чем у щелочных и щелочноземельных металлов, а также у переходных металлов с электронными оболочками, близкими к завершению. Это наглядно иллюстрируется на примере температур плавления и кипения металлов шестого периода (табл. 9).

Т а б л и ц а 9. Температура плавления и кипения металлов VI периода

Металл	Температура, °С		Металл	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Cs	29	670	Re	3180	5640
Ba	710	1634	Os	3000	5000
La	920	3450	Ir	2450	4500
Hf	2220	5690	Pt	1773	3800
Ta	3000	5300	Au	1063	2850
W	3380	5370	Hg	-39	357

Образование рассмотренных выше типов химической связи (ионной, ковалентной и металлической) сопровождается перестройкой электронных оболочек взаимодействующих атомов. Кроме этих связей, существуют молекулярная и водородная связи, при образовании которых перестройка электронных оболочек не происходит.

Молекулярная связь действует между молекулами газообразных и жидких тел. Так как межмолекулярная связь в большинстве случаев слабее обычной химической связи, молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах и имеют высокую летучесть. Температуры плавления и кипения повышаются по мере перехода к более тяжелым элементам (табл. 10).

Т а б л и ц а 10. Температура плавления и кипения галогенов и благородных газов

Галогены	Температура, °С		Благородные газы	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
F ₂	-220	-188	He	-272	-269
Cl ₂	-101	-34	Ne	-248,6	-246,3
Br ₂	-7	59	Ar	-189	-185,8
I ₂	114	186	Kr	-157,1	-153
			Xe	-111	-108,5

Аналогичный эффект повышения температуры плавления молекулярных кристаллов и температуры кипения молекулярных жидкостей наблюдается по мере увеличения числа атомов, составляющих молекулы. Например, в ряду метан CH₄ — этан C₂H₆ — про-



надлежащим диполю $H^{\delta+} - O_A^{\delta-}$, значительно меньше суммы орбитальных радиусов свободных атомов водорода и кислорода ($r_O + r_H = 0,26$ нм). Водородная связь по своей природе занимает промежуточное положение между другими видами связи и ковалентной связью. Она является довольно прочной и требует для разрыва от 40 до 120 кДж/моль.

Жидкое состояние вещества характеризуется достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием, распространяющимся, однако, внутри небольших агрегатов, которые в свою очередь сохраняют заметную подвижность относительно друг друга. «Мгновенное» охлаждение жидкости приводит к заметному изменению ее свойств: высокая подвижность агрегатов молекул друг относительно друга исчезает и вещество приобретает твердость. Вместе с тем такое охлаждение жидкости обеспечивает переход многих веществ в метастабильное, *аморфное* состояние, которое характеризуется беспорядочной ориентацией в пространстве отдельных агрегатов молекул. Вещества, находящиеся в аморфном состоянии, стремятся к *упорядочению*, т. е. к образованию *пространственных структур*, в которых расположение атомов (молекул) соответствует периодическому повторению «узора» в трех измерениях. Такие твердые тела называются *кристаллами*, а расположение атомов в них — *кристаллической структурой* (или *кристаллической решеткой*).

В зависимости от природы частиц, образующих кристаллические структуры (решетки), различают три их вида: 1) ионные решетки (состоящие из ионов); 2) молекулярные решетки (состоящие из молекул); 3) атомные решетки (состоящие из атомов).

Примером ионной кристаллической решетки являются кристаллы поваренной соли, возникающие при конденсации молекул NaCl, в свою очередь образованных в результате взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- . Если в качестве элементарного фрагмента кристаллической решетки выбрать какую-либо простейшую геометрическую фигуру, то кристаллическую структуру NaCl можно изобразить в виде куба, вершины которого (узлы кристаллической решетки) заняты ионами Na^+ и Cl^- . При этом перемещение по кристаллической решетке в одном из трех направлений, совпадающем с ребрами куба, фиксирует регулярное расположение ионов Na^+ и Cl^- , т. е. чередование положительных и отрицательных зарядов. Сильное взаимное притяжение разноименных ионов обеспечивает высокую прочность ионных кристаллов и объясняет их сравнительно высокие температуры плавления и кипения (табл. 11).

Т а б л и ц а 11. Температура плавления некоторых галогенидов щелочных металлов

Вещество	Температура плавления, °С	Вещество	Температура плавления, °С	Вещество	Температура плавления, °С	Вещество	Температура плавления, °С
NaF	1040	KF	857	RbF	760	CsF	682
NaCl	801	KCl	770	RbCl	715	CsCl	640
NaBr	750	KBr	730	RbBr	682	CsBr	730
NaI	680	KI	652	RbI	640	CsI	620



Данные таблицы 11 являются также хорошей иллюстрацией периодичности изменения свойств соединений элементов: в вертикальных рядах у соединений с фиксированным катионом (или в горизонтальных с фиксированным анионом) наблюдается закономерное понижение температур плавления.

Примером вещества с атомной решеткой является алмаз. Его кристаллическая решетка состоит из атомов углерода, каждый из которых связан ковалентными связями с четырьмя соседними атомами, размещающимися вокруг него в вершинах правильной трехгранной пирамиды — тетраэдра. Поскольку ковалентная связь образуется в результате перекрывания орбиталей соединяющихся атомов, которые имеют вполне определенную форму и ориентацию в пространстве, то ковалентная связь является строго направленной (в отличие от ионной связи). Этим, а также высокой прочностью ковалентной связи объясняется тот факт, что кристаллы, образованные атомами, имеют высокую твердость и совершенно непластичны, так как любая деформация вызывает разрушение ковалентной связи (например, у алмаза). Учитывая, что любые изменения, связанные с разрушением ковалентной связи в кристаллах (плавление, испарение), совершаются с большой затратой энергии, можно ожидать, что у таких кристаллов температуры плавления и кипения высоки, а летучесть очень мала (например, у алмаза температура плавления составляет 3500°C , а температура кипения — 4200°C).

Межмолекулярное взаимодействие в молекулярных кристаллах значительно слабее, чем в ионных и атомных кристаллах. Поэтому, как указывалось выше (с. 28), молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах и имеют высокую летучесть. Примером веществ с молекулярной решеткой являются иод, сахароза, камфара и т. д.

Итак, рассмотренные типы химической связи дают представление о характере взаимодействия, сопровождающего образование молекул.

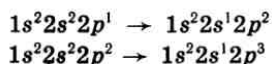
Другой важной количественной характеристикой, показывающей число взаимодействующих между собой атомов в образовавшейся молекуле, является валентность. Понятие о валентности элементов возникло в химии свыше ста лет назад. *Валентность* — свойство атомов одного элемента присоединять определенное число атомов других элементов. Количественно валентность определяется числом атомов водорода, которое данный элемент может присоединять или замещать. Так, например, в плавиковой кислоте HF фтор одновалентен, в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, в кремневодороде SiH_4 кремний четырехвалентен и т. д.

Позже, с развитием представлений о строении атомов, валентность элементов стали связывать с числом неспаренных электронов, благодаря которым осуществляется связь между атомами.

Рассматривая электронное строение атомов различных элементов в порядке возрастания их порядкового номера, мы убедились (с. 19), что атом водорода ($1s^1$) одновалентен, тогда как валентность атома гелия ($1s^2$) равна нулю. Валентность атома лития ($1s^2 2s^1$) во всех соединениях равна единице, тогда как бериллий ($1s^2 2s^2$) становится двухвалентным благодаря переходу атома в возбужденное состояние ($1s^2 2s^1 2p^1$). Это объясняется тем, что энергия, затрачиваемая на возбуждение атома, с избытком компенсируется при образовании связи.



То же самое происходит и с атомами бора и углерода, которые становятся трех- и четырехвалентными:



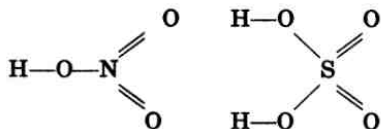
Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что энергетически выгодное распаривание электронов происходит лишь в пределах одного энергетического уровня. Поэтому получение, например, четырехвалентного кислорода, трехвалентного лития, двухвалентного гелия практически невозможно, так как затрата энергии при переходах $2p \rightarrow 3s$ (кислород), $1s \rightarrow 2p$ (литий), $1s \rightarrow 2s$ (гелий) настолько велика (переход на другой энергетический уровень), что не может быть компенсирована энергией, выделяющейся при образовании химических связей.

Таким образом, валентность атомов определяется числом неспаренных электронов в атоме, принимающих участие в образовании химической связи (в основном или возбужденном состоянии).

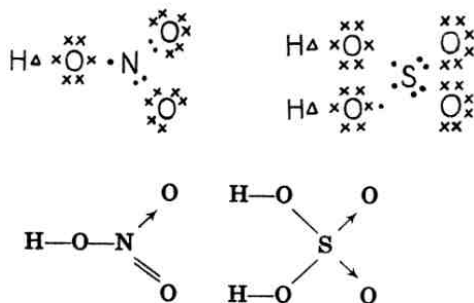
Приведенное определение необходимо дополнить: в случае образования химической связи по донорно-акцепторному механизму каждая электронная пара донора отождествляется с одним неспаренным электроном.

Поэтому в общем случае валентность равна числу электронных пар, связывающих данный атом с атомами других элементов.

Поскольку у атомов любых элементов в молекуле не может быть более четырех электронных пар (октет электронов), то и их валентность не может превышать четырех. Поэтому приведенные ниже структурные формулы азотной и серной кислот, изображаемые символами, не соответствуют действительности:



Формальный подсчет числа электронов, осуществляющих связь атомов азота и серы в их кислотах, приводит к 10 и 12 соответственно. В действительности в указанных соединениях валентности азота и серы равны четырем, и структурные формулы следует изображать так:





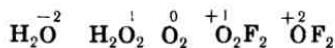
Стрелками обозначены связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

Трудности определения валентности в сложных молекулах привели к необходимости ввести понятие о *степени окисления* — величины формальной, но легко рассчитываемой.

Степень окисления — это тот заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, связывающие его с другими элементами в молекуле, были смещены к более отрицательным атомам, а электронные пары, связывающие атомы одного и того же элемента, были поделены поровну между ними.

Учитывая, что фтор — самый электроотрицательный элемент, приходим к выводу, что во всех соединениях он имеет отрицательную степень окисления, равную -1 . Так как кислород по значению электроотрицательности уступает лишь фтору, то во всех соединениях, кроме фторидов, он имеет отрицательную степень окисления, равную -2 , за исключением пероксидов (H_2O_2 , Me_2O_2 , MeO_2), в которых степень окисления кислорода равна -1 .

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле любого вещества всегда равна нулю, а в сложном ионе — его заряду. Степень окисления атомов в молекуле может быть равна нулю или выражена отрицательным или положительным числом. Более того, атом одного и того же элемента может находиться в различных степенях окисления. Ниже показаны возможные степени окисления кислорода в образуемых им соединениях:



Так как кислород стремится перейти в более устойчивые для него формы, а ими являются молекулы O_2 и H_2O , то молекулы O_2F_2 и OF_2 — сильные окислители. Вместе с тем молекула H_2O_2 , занимающая промежуточное положение между наиболее устойчивыми формами кислорода, является как окислителем, так и восстановителем.

Вернемся к рассмотренным формулам азотной и серной кислот. Степень окисления в них азота равна $+5$, а серы $+6$. Таким образом, степень окисления в общем случае не всегда совпадает с валентностью.

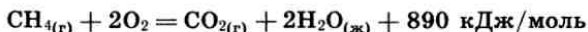
ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты, сопровождающее химические превращения одних веществ в другие. Реакции, протекающие с выделением теплоты, носят название *экзотермических реакций*, а сопровождающиеся поглощением теплоты — *эндотермическими*. К реакциям первого типа относятся, как правило, все реакции соединения, а типичными реакциями второго типа являются реакции разложения (с. 6, табл. 1).

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химической реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Обычно тепловые эффекты выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) реагента или продукта реакции. Известно, например,

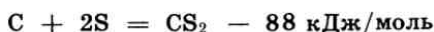


что при полном сгорании метана в кислороде с образованием оксида углерода (IV) и воды на каждый моль метана выделяется 890 кДж:

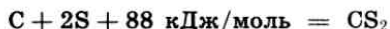


Строго говоря, теплота, выделяемая или поглощаемая в результате химического превращения, является своеобразным «реагентом» или «продуктом» химической реакции. Поэтому для соблюдения закона сохранения и превращения энергии, количество теплоты, сопровождающее химическую реакцию, должно быть включено в ее уравнение. Уравнения химических реакций, в которых приводятся значения тепловых эффектов, называются *термохимическими*.

Знак «+» перед значением теплового эффекта в правой части уравнения означает, что теплота выделяется. Для эндотермических реакций тепловой эффект должен быть взят со знаком «-», если он записан в правой части уравнения:

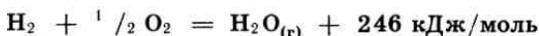


Иногда в литературе можно встретить и такие термохимические уравнения, в которых тепловой эффект введен в левую часть:



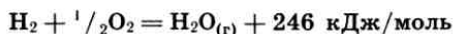
Легко заметить, что переход от одного типа термохимического уравнения к другому является простой алгебраической операцией.

В термохимических уравнениях, помимо символов химических элементов и теплового эффекта, часто приводят символы, указывающие агрегатное состояние реагентов и продуктов. О необходимости такой записи можно судить из сопоставления двух термохимических уравнений:

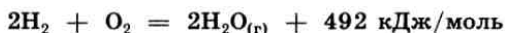


Разность тепловых эффектов этих реакций соответствует теплоте, выделяющейся при конденсации одного моля воды: $286 - 246 = 40$ (кДж).

Обратите внимание на то, что значение теплового эффекта в термохимическом уравнении строго соответствует таким молярным количествам реагентов и продуктов, которые определяются стехиометрическими коэффициентами. Наиболее часто встречающейся формой записи термохимических уравнений является такая, согласно которой образуется один моль продукта реакции (поэтому в термохимических уравнениях используются нецелочисленные стехиометрические коэффициенты). Тогда тепловой эффект реакции взаимодействия водорода с кислородом



должен быть удвоен для реакции, в которой используются удвоенные (для получения целочисленных значений) коэффициенты:





Откуда же берется теплота при химических превращениях? Чтобы ответить на этот вопрос, следует вспомнить из курса физики, что каждое тело имеет определенный запас внутренней энергии. Внутренняя энергия включает все виды энергии, характеризующие тело: энергию движения молекул относительно друг друга, энергию движения электронов и атомов в молекуле и т. д. Запас внутренней энергии каждого тела зависит от природы этого тела, его массы и от условий, в которых оно находится.

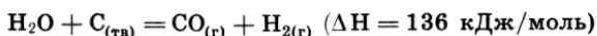
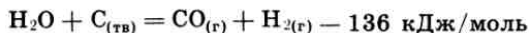
Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции в общем случае отличается от суммарной внутренней энергии реагентов, так как в процессе реакции происходит изменение молекулярного состава вещества, а следовательно, и изменение межатомных расстояний в продуктах реакции по сравнению с исходными реагентами. Одновременно происходит и перестройка электронных оболочек атомов взаимодействующих молекул. Эта суммарная разница как раз и соответствует тепловому эффекту реакции. Очевидно, что он, подобно внутренней энергии, должен зависеть от условий, в которых находятся реагенты и продукты.

Многие химические процессы осуществляются при постоянном давлении (чаще всего атмосферном). В этом случае тепловой эффект реакции постоянен ($Q_{\text{реакц}} = \text{const}$) и равен по абсолютному значению изменению теплосодержания $\Delta H_{\text{реакц}}$ — значению, характеризующему изменение энергии, накопленной продуктами реакции по сравнению с исходными веществами. Абсолютное значение теплосодержания не всегда известно, но для большинства задач важно не оно, а его изменение. Если теплосодержание реагирующих веществ больше, чем у продуктов реакции

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Sigma H_{\text{прод}} - \Sigma H_{\text{реак}} < 0,$$

то при реакции выделяется теплота ($+Q$). Если же $\Delta H_{\text{реакц}} > 0$ (в случае, если теплосодержание реагирующих веществ меньше, чем у продуктов реакции, т. е. при химической реакции происходит накопление энергии ее продуктами), то химическое взаимодействие сопровождается поглощением теплоты ($-Q$).

Итак, знак ΔH противоположен знаку теплового эффекта в термохимических уравнениях. Следовательно, эндотермическим процессам ($-Q$) соответствует положительное значение изменения теплосодержания ($\Delta H_{\text{реакц}}$), а экзотермическим ($+Q$) его отрицательное значение ($-\Delta H_{\text{реакц}}$). Например, эндотермическая реакция паров воды с углем с учетом теплового эффекта может быть выражена двумя способами:



Оба способа записи термохимического уравнения химической реакции эквивалентны и отражают тот факт, что при взаимодействии паров воды с углем происходит поглощение теплоты (в явном виде это отражено в первом варианте записи реакции), что приводит к увеличению теплосодержания в продуктах реакции — оксиде углерода (II) и водороде по сравнению с исходными веществами (отражено во втором варианте).



Рассмотрим основные законы термохимии, которые являются частными проявлениями закона сохранения и превращения энергии.

Первый закон термохимии обычно формулируют следующим образом:

Тепловой эффект прямой реакции равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Иначе говоря, осуществив в системе какой-либо химический процесс, а затем ему противоположный, мы возвращаем систему в первоначальное состояние с той же внутренней энергией, какую она имела.

При термохимических расчетах особенно важным является один из видов тепловых эффектов — *теплота образования*.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Например, теплота образования силиката кальция есть тепловой эффект реакции, равный 1575 кДж на 1 моль продукта:



Чтобы иметь возможность сравнивать различные химические реакции и производить термохимические расчеты, необходимо относить значения тепловых эффектов к одному и тому же состоянию исходных продуктов и реагентов. В качестве такого состояния, называемого стандартным, обычно выбирают температуру 298 К (25°C) и давление 10^5 Па (а также концентрацию 1 моль/л для растворов). Тепловой эффект реакции при стандартных условиях обозначают символом ΔH_{298}^0 (табл. 12).

Т а б л и ц а 12. Тепловые эффекты реакции образования некоторых веществ при стандартных условиях

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
Al_2O_3	-1670	Fe_2O_3	-820
CO	-110	$\text{H}_2\text{O(ж)}$	-286
CO_2	-394	$\text{H}_2\text{O(г)}$	-246
CH_4	-75	MgO	-600
C_6H_{14}	-167	MgSiO_3	-1490
C_7H_{16}	-187	NO	+90
CS_2	+88	NO_2	+33,5
CaO	-635	N_2O_4	+9,6
CaCO_3	-1200	NH_3	-46
CaSiO_3	-1575	NaCl	-412
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-4110	SiO_2	-880

Первый закон термохимии может быть использован для определения теплот образования соединений, полученных косвенным путем. Например, оксиды хлора Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 не могут быть получены непосредственным взаимодействием хлора с кислородом. Но эти оксиды легко разлагаются на простые вещества, позволяя измерить тепловой эффект реакции разложения. Очевидно, что теплота обра-



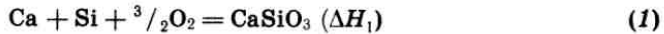
зования этих оксидов равна тепловому эффекту реакций разложения, взятому с обратным знаком.

Второй и важнейший термохимический закон, открытый в 1840 г. известным русским химиком Г. И. Гессом, формулируется следующим образом:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Например, силикат кальция можно получить двумя путями:

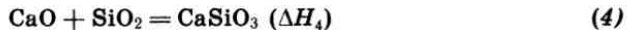
1) из простых веществ, сжигая эквимольные количества кальция и кремния совместно в кислороде:



2) из простых веществ, предварительно превращенных в оксиды:



с последующим взаимодействием оксидов:



В соответствии с законом Гесса получается:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Закон Гесса часто используют для определения тепловых эффектов, которые трудно или невозможно измерить непосредственно. Например, зная тепловые эффекты сгорания алмаза и графита в кислороде, можно рассчитать тепловой эффект превращения:



который невозможно непосредственно измерить из-за низкой скорости реакции ($\Delta H_5 = 2$ кДж/моль).

Важным следствием закона Гесса является правило, согласно которому тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ.

Разумеется, суммирование следует производить с учетом числа молей, участвующих в реакции веществ, т. е. с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, например:



$$\Delta H_6^0 = 3\Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta H_{\text{CO}}^0$$

В уравнении отсутствует ΔH_{Fe}^0 , поскольку железо — простое вещество, а изменение теплосодержания при образовании простых веществ равно нулю.



Используя значения $\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -394$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{CO}}^0 = -110$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -820$ кДж/моль (табл. 12), получаем для теплового эффекта реакции (6):

$$\Delta H_6^0 = 3(-394) - (-820) - 3(-110) = -32 \text{ (кДж/моль)}$$

Знание теплот образования веществ и тепловых эффектов реакций позволяет делать приближенные, но очень важные выводы. Во-первых, чем больше по абсолютному значению экзотермический эффект образования соединения, тем оно термически устойчивее. Так, оксид алюминия ($\Delta H_{298}^0 = -1600$ кДж/моль) более устойчив, чем оксид железа (III) ($\Delta H_{298}^0 = -820$ кДж/моль). Отметим, что при сопоставлении термической стабильности соединений, молекулы которых состоят из разного числа атомов, тепловой эффект образования соединения следует пересчитать на один моль атомов, составляющих молекулу. В соответствии с этим оксид магния оказывается несколько прочнее ($\frac{(\Delta H_{298}^0)_{\text{MgO}}}{2} = -300$ кДж/моль), чем оксид кремния (IV) ($\frac{(\Delta H_{298}^0)_{\text{SiO}_2}}{3} = -293$ кДж/моль).

Во-вторых, эндотермические и слабоэкзотермические соединения являются, как правило, химически малоустойчивыми и обладают более высокой реакционной способностью, чем сильно экзотермические вещества.

Из анализа энергетики химических взаимодействий непосредственно следует еще более важный вывод о принципиальной возможности прогнозирования многих химических реакций. Свыше 100 лет назад основой для таких прогнозов служил принцип Бертло — Томсена, согласно которому химический процесс осуществляется лишь в том случае, если он сопровождается выделением теплоты, т. е. является экзотермическим. Однако на практике оказалось, что многие эндотермические реакции довольно легко осуществляются при повышенных температурах.

Кроме того, принцип Бертло — Томсена противоречил факту существования обратимых химических превращений, а таких превращений большинство. Например, при определенных условиях многие металлы окисляются до оксидов, а при высоких температурах оксиды диссоциируют с выделением кислорода и образованием металла. Процессы растворения многих твердых веществ в жидкостях сопровождаются поглощением теплоты, но они все же протекают самопроизвольно. Вместе с тем обратный процесс разделения компонентов раствора на чистые вещества сам по себе осуществляться не может.

Очевидно, что принцип Бертло — Томсена не в состоянии объяснить указанные явления. Теперь известно, что, помимо стремления к минимуму энергии, в физико-химических системах существует еще одна тенденция — стремление к увеличению беспорядка. Действительно, любые два газа, например аргон и кислород, смешиваются самопроизвольно без изменения энергии в системе (*атермический процесс*). Однако обратный процесс — разделение газовой смеси на простые вещества — самопроизвольно не идет. Он требует затраты энергии. Можно утверждать, что состояние, при котором два газа не смешиваются друг с другом, маловероятно, а состояние



смеси с равномерным распределением газовых молекул наиболее вероятно. Нельзя также представить себе, чтобы кристаллы поваренной соли, помещенные в воду, остались неизменными. Более вероятно состояние с равномерным распределением ионов натрия и хлора в воде.

Стремление к переходу в наиболее вероятное состояние характерно и для более простых систем, состоящих не из разных, а из одинаковых молекул. Так, вода может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном. Однако наиболее вероятным, наиболее выгодным состоянием молекул воды является газообразное (вспомните стремление льда сублимироваться, а воды — испаряться). Причина этого заключается в том, что именно в газообразном состоянии каждая молекула воды может осуществлять непрерывное, хаотическое, беспорядочное перемещение относительно других молекул. В обоих конденсированных состояниях (жидком и твердом) такая способность у молекул воды уже в значительной мере утрачена. Переход в газообразное состояние из жидкого или твердого сопровождается значительным расходом теплоты (т. е. является эндотермическим процессом). Однако такой переход самопроизвольно происходит в случае, когда газообразное состояние является при данных условиях (например, при высоких температурах) единственно возможным агрегатным состоянием (так, при $t > 100^\circ\text{C}$ и $p < 10^5$ Па вода существует только в газообразном состоянии).

Итак, если в результате химической реакции образуется хотя бы одно газообразное вещество, эндотермическую реакцию гипотетически можно рассматривать как суммарный процесс, включающий экзотермическую реакцию образования продуктов в конденсированном состоянии и сублимацию или испарение одного из продуктов (этот эндотермический процесс и определяет знак теплового эффекта реакции в целом). Например реакция



несмотря на эндотермичность, протекает при высоких температурах, поскольку один из продуктов реакции — газ.

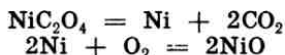
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Раздел химии, изучающий скорость химических процессов и влияние на нее различных факторов, называется *химической кинетикой*.

То, что скорость химических реакций изменяется в широких пределах, вам хорошо известно. Одни реакции происходят практически мгновенно, например взаимодействие водорода с кислородом при нагревании или в присутствии платины. Другие реакции происходят настолько медленно, что для их исследования требуются специальные методы и высокочувствительная аппаратура, например коррозия некоторых металлов. Впрочем, одна и та же химическая реакция протекает по-разному в зависимости от условий ее осуществления.



С повышением температуры скорость большинства химических превращений сильно возрастает. Реакции с участием твердых веществ во многом зависят от состояния их кристаллической решетки. Монокристаллы никеля, например, окисляются крайне медленно, а порошкообразный никель, полученный в результате термического разложения оксалата, пирофорен, т. е. сгорает на воздухе даже при комнатной температуре:

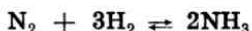


Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции*: скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна:

$$v = - \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

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 « $-$ ».

Обратите внимание на то, что скорость реакции можно измерять по изменению концентрации любого из реагентов или продуктов, но численное значение скорости зависит от этого выбора, например:



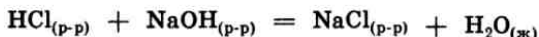
Для этой реакции связывание 1 моль N_2 с 3 моль H_2 сопровождается появлением 2 моль NH_3 . Поэтому значения скорости реакции, рассчитанные на изменение концентраций N_2 , H_2 или NH_3 , неодинаковы, но связаны между собой соотношением 1:3:2.

Отметим, что для реакций, протекающих в растворах, концентрации реагентов выражают в молях на 1 л (моль/л), а скорость реакции — в молях на 1 л за 1 с (моль/л·с).

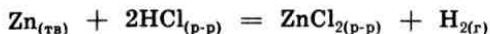
Рассматривая кинетику химических реакций, следует иметь в виду, что характер взаимодействия зависит от агрегатного состояния продуктов и реагентов. Продукты и реагенты, вместе взятые, образуют так называемую *физико-химическую систему*. Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковыми химическими составом и свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела, называют *фазой*. Например, если в стакан с водой внести кристаллы поваренной соли, то в первый момент образуется двухфазная система, которая превратится в однофазную после растворения соли. Смеси газов при нормальных условиях однофазны независимо от их природы. Жидкие системы могут быть однофазны (вода и спирт) или многофазны (вода и бензол, вода и ртуть). Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными*,



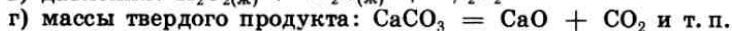
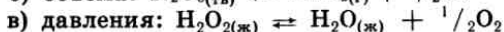
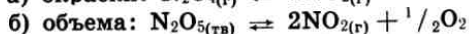
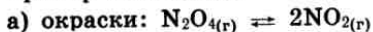
а системы, содержащие несколько фаз, — *гетерогенными*. Соответственно этому в химии введено понятие о *гомогенных* и *гетерогенных реакциях*. Реакцию называют гомогенной, если реагенты и продукты составляют одну фазу:



При гетерогенной реакции реагенты и продукты находятся в различных фазах:

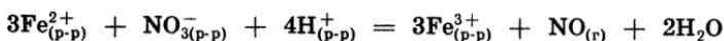


Как же можно проследить за скоростью протекания реакции? В простейшем случае для реакции, протекающей в растворе, это можно сделать непосредственно, измеряя концентрацию реагентов или продуктов через определенные промежутки времени. Иногда о скорости взаимодействия судят по изменению других свойств системы, если эти свойства изменяются пропорционально концентрации, например изменение:



Как указывалось выше (с. 39), скорость химической реакции зависит от многих факторов, включая природу реагентов, концентрацию реагирующих веществ и температуру, наличие катализаторов, состояние кристаллической решетки твердых реагентов и продуктов, если такие имеются в системе. Рассмотрим эти факторы.

Влияние природы реагентов на скорость взаимодействия можно иллюстрировать, сравнивая две реакции:



Первая реакция протекает очень быстро, тогда как вторая имеет более низкую скорость. Это и неудивительно, если учесть, что в первом случае во взаимодействии участвуют только два иона, которые обмениваются электроном, а во втором случае в реакции участвуют три иона Fe^{2+} и ион NO_3^- , причем само взаимодействие приводит к разрыву связей в ионе NO_3^- .

Влияние концентрации реагентов может быть объяснено на основе представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц реагирующих веществ. Увеличение числа частиц в данном объеме приводит к более частым их столкновениям, т. е. к увеличению скорости реакции. Если при химическом взаимодействии сталкиваются частицы нескольких видов, то число таких столкновений пропорционально произведению концентраций этих частиц.

Влияние концентрации реагентов на скорость химического взаимодействия выражается основным законом химической кинетики:

Скорость химических реакций, протекающих в однородной среде, пропорциональна произведению концентраций реагирующих ве-



шество, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. Математически это положение можно выразить следующим образом:

$$aA + bB = dD$$
$$v = kc_A^a c_B^b,$$

где k — константа, называемая *константой скорости*. Это уравнение называют *кинетическим уравнением реакции*.

Физический смысл константы скорости можно установить, если принять, что $c_A = c_B = 1$ моль/л. Тогда $k = v$, т. е. константа скорости численно равна скорости, с которой реагируют вещества при их концентрации (или произведении концентраций), равной единице.

При составлении кинетического уравнения следует иметь в виду, что фигурирующие в нем стехиометрические коэффициенты не могут быть взяты непосредственно из уравнения химической реакции, описывающего превращение в целом. Такое уравнение свидетельствует только о том, какие вещества и в каких количествах вступают в реакцию, какие образуются, но ничего не говорит о механизме реакции. Между тем в большинстве случаев механизм очень сложен и реакция протекает в несколько стадий, из которых только одна — самая медленная — определяет скорость реакции. Строго говоря, в кинетическом уравнении реакции должны использоваться стехиометрические коэффициенты химического уравнения, описывающего именно эту стадию, но она зачастую неизвестна и сама по себе является предметом изучения. В дальнейшем, используя кинетические уравнения, мы, не зная истинного механизма реакций, будем полагать, что химическое превращение происходит в одну стадию.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, выражаемая основным законом химической кинетики, распространяется на газовые смеси и растворы, но она неприменима к реакциям с участием твердых фаз. В последнем случае реакция развивается не во всем объеме системы, а лишь на границе раздела реагентов. Для реакций с участием твердых веществ скорость взаимодействия очень чувствительна к степени смещения реагентов и состоянию их кристаллической решетки, так как любые нарушения в этой решетке вызывают увеличение реакционной способности твердых тел.

Многочисленные опыты показывают, что при повышении температуры скорость большинства химических реакций существенно увеличивается, причем для реакций в гомогенных системах при нагревании на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа). Иначе говоря, при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии. Как объяснить столь высокую температурную чувствительность скорости реакции? С первого взгляда может показаться, что она связана с увеличением числа молекулярных столкновений. Однако это не так. Согласно расчетам общее число столкновений молекул при увеличении температуры на десять градусов возрастает только на 1,6%, а число прореагировавших молекул возрастает на 200—400%.

Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения, С. Аррениус предположил, что влияние температуры сводится главным образом к увеличению числа активных молекул, т. е. молекул, столкновение которых приводит к образованию продукта (эффективные столкно-



вения). Согласно Аррениусу, доля эффективных столкновений, равная отношению их числа ($n_{\text{эфф}}$) к общему числу столкновений (n), изменяется с температурой:

$$\alpha = \frac{n_{\text{эфф}}}{n} = e^{-E/RT}$$

В этом уравнении фигурирует величина E , имеющая размерность энергии (Дж/моль) и названная *энергией активации*, R — молярная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К). Энергия активации — это та энергия, которой должны обладать молекулы для эффективного столкновения. Естественно, что она в большинстве случаев больше, чем средняя энергия молекул.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции $A + B = AB$ иллюстрируется схемой (6). Сама энергия активации обусловлена энергетическим барьером, который следует преодолеть сталкивающимся молекулам, прежде чем произойдет перераспределение связей.

Одно из наиболее эффективных средств воздействия на скорость химических реакций — использование катализаторов. Как вы уже знаете из школьного курса химии, *катализаторы* — это вещества, которые изменяют скорость реакции, а сами к концу процесса остаются неизменными как по составу, так и по массе. Иначе говоря, в момент самой реакции катализатор активно участвует в химическом процессе, как и реагенты. Но к концу реакции между ними возникает принципиальное отличие — реагенты изменяют свой химический состав, превращаясь в продукты, а катализатор выделяется в первоначальном виде. Чаще всего роль катализатора заключается в увеличении скорости реакции, хотя некоторые катализаторы не ускоряют, а замедляют процесс. Явление ускорения химических реакций благодаря присутствию катализаторов носит название *катализа*, а замедления — *ингибирования*.

Катализ — очень важный раздел химии и химической технологии. С некоторыми катализаторами вы ознакомитесь, изучая химию азота и серы (с. 209, 211). Здесь мы опишем лишь один очень эффективный опыт, иллюстрирующий роль катализатора.

Если в открытую колбу, содержащую концентрированный водный раствор аммиака, поместить предварительно нагретую платиновую проволоку, то она раскалется и длительное время находится в состоянии красного каления. Но откуда тогда берется энергия, поддерживающая высокую температуру платины? Все объясняется просто. В присутствии платины аммиак взаимодействует с кислородом воздуха,





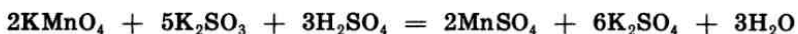
реакция является сильно экзотермической ($\Delta H = -900$ кДж/моль):



Пока идет реакция, инициированная платиной, выделяющаяся теплота поддерживает высокую температуру катализатора.

Существуют два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном катализе* реагенты, продукты и катализатор составляют одну фазу (газовую или жидкую). В этом случае отсутствует поверхность раздела между катализатором и реагентами.

Особым случаем катализа является так называемый *аутокатализ*. Смысл его заключается в том, что процесс ускоряется одним из продуктов реакции. Примером может служить следующий процесс, происходящий в водном растворе:



При смешении растворов перманганата калия и сульфита калия малиново-красная окраска смеси сначала остается неизменной и лишь потом начинает изменяться, причем со все нарастающей скоростью. Процесс ускоряется ионами Mn^{2+} . Если их ввести в систему с самого начала, реакция совершается намного быстрее и не с нарастающей, а с убывающей скоростью.

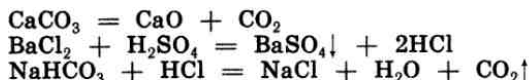
Многие реакции в растворах ускоряются ионами гидроксония H_3O^+ (в кислой среде) и ионами OH^- (в щелочной). К ним относятся гидролиз крахмала, омыление эфиров, гидролиз сахарозы и др. Иногда катализирующее действие в растворах оказывают ионы NH_4^+ , HCO_3^- , CH_3COO^- , сильно ускоряющие некоторые реакции с участием органических молекул.

Особенность *гетерогенного катализа* состоит в том, что катализаторы (обычно твердые вещества) находятся в ином фазовом состоянии, чем реагенты и продукты реакции. Реакция развивается на поверхности твердого тела, которая всегда имеет много дефектов, в том числе свободные электронные пары, не участвующие в образовании связи. Молекулы реагентов легко взаимодействуют с этими электронами и благодаря образующимся связям удерживаются на поверхности катализатора. В результате некоторые связи внутри адсорбированных молекул настолько ослабевают, что молекулы либо разрушаются, либо превращаются в активные радикалы. Каталитическая активность твердого вещества тем выше, чем лучше реагенты адсорбируются на его поверхности и чем слабее продукты реакции удерживаются ею. При этом важно, чтобы, изменяя энергетическое состояние молекул реагента, катализатор сам не образовывал с ними прочных химических связей.

Согласно современным воззрениям каталитическая активность твердого тела обусловлена не всей поверхностью, а лишь отдельными ее частями, называемыми *активными центрами*. Их природа пока точно не установлена. Как правило, твердый катализатор стремятся получать с максимально большой поверхностью. Однако площадь ее сама по себе еще не определяет эффективности катализатора. Более важно состояние поверхности, т. е. число активных центров на единицу поверхности.

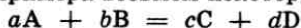


До сих пор мы рассматривали химические реакции, условно полагая, что они идут до конца, т. е. реагенты полностью превращаются в продукты реакции. В действительности же такое положение справедливо лишь для некоторых реакций, называемых *необратимыми*. Примером необратимых реакций могут служить реакции разложения известняка, реакции в растворах, сопровождающиеся образованием газообразного или труднорастворимого продукта, и др.:



Большинство химических процессов является *обратимыми*, и по мере их протекания в системе создаются условия для противоположных изменений. Например, если смесь водорода и иода нагревать при 410°C в закрытом сосуде, то лишь 78% исходных реагентов превращаются в иодоводород. При тех же условиях чистый иодоводород распадается на водород и иод, но не полностью, а лишь на 22%. Как в первом, так и во втором случае устанавливается состояние, которое при данной температуре характеризуется вполне определенным соотношением участников реакции. Строго говоря, необратимых реакций нет, и любой из процессов, рассмотренных как необратимый, может быть превращен в обратимый. Например, разложение карбоната кальция — реакция необратимая, если осуществляется в открытой системе, т. е. в системе, в которой возможно удаление оксида углерода (IV) из сферы реакции. Но при осуществлении той же реакции в замкнутой системе процесс диссоциации карбоната кальция идет не полностью, а лишь до тех пор, пока в системе не установится вполне определенное давление газа, препятствующее дальнейшей диссоциации. Абсолютное значение этого давления определяется температурой.

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие в обратимых системах. В качестве примера возьмем некоторую условную реакцию:



Если система первоначально состоит из чистых реагентов, то согласно основному закону химической кинетики (с. 42) скорость взаимодействия выражается соотношением:

$$v_1 = k_1 c_A^a c_B^b$$

По мере химического превращения концентрации веществ А и В уменьшаются и, следовательно, скорость прямой реакции понижается. Вместе с тем появление в системе продуктов означает возможность протекания обратной реакции, скорость которой

$$v_2 = k_2 c_C^c c_D^d$$

непрерывно возрастает.

Рано или поздно будет достигнуто состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций сравняются. Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*. Концентрации реагентов и продуктов, отвечающие состоянию равновесия, называются *равновесными* и обозначаются символами: [А], [В], [С] и [D].



Так как в состоянии равновесия $v_1 = v_2$, то $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$. Следовательно,

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{|C|^c|D|^d}{|A|^a|B|^b} \quad (7)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является также постоянной величиной, получившей название *константы химического равновесия*. Подобно константам скорости прямой и обратной реакций, константа химического равновесия тоже зависит от температуры. Уравнение (7) является математическим выражением *закона действующих масс* при химическом равновесии.

Отношение произведений равновесных концентраций веществ правой и левой частей уравнения, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, представляет постоянную величину независимо от тех условий, при которых осуществляется реакция, если только температура остается постоянной.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях может сохраняться сколь угодно долго. В действительности же реальные системы обычно испытывают различные воздействия (изменение температуры, давления или концентрации реагентов), выводящие систему из состояния равновесия. Как только в системе нарушается равновесие, скорости прямой и обратной реакций становятся неодинаковыми и в системе преимущественно протекает процесс, который опять приводит ее к состоянию равновесия, но уже отвечающему новым условиям. Изменения, происходящие в равновесной системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье*.

Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Итак, внешнее воздействие на систему изменяет соотношение между скоростями прямого и обратного процессов, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к чисто химическим процессам, но и к физико-химическим явлениям, таким, как кристаллизация, растворение, кипение, фазовые превращения в твердых телах. Рассмотрим применение принципа Ле Шателье к различным типам воздействий.

Влияние изменения температуры. При повышении температуры ускоряются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Как правило, эндотермический процесс ускоряется в большей степени, чем экзотермический. При понижении температуры в системе из двух реакций быстрее протекает экзотермическая. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак и величину теплового эффекта реакции. Чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее влияние температуры на смещение равновесия.

Влияние изменения давления. При повышении давления равновесие реакции смещается в направлении образования веществ, занимающих меньший объем, и, наоборот, понижение давления способствует процессу, сопровождающемуся увеличением объема.

В реакции синтеза аммиака из азота и водорода повышение



давления способствует накоплению аммиака, так как при реакции из каждых четырех молей газа (1 моль N_2 и 3 моль H_2) образуются два моля газа (NH_3). При этом объем газа уменьшается вдвое.

Влияние изменения концентрации. Если к системе, находящейся в состоянии равновесия, прибавлять дополнительные количества одного из веществ, участвующих в реакции, то скорости прямого и обратного процессов изменятся, но таким образом, что система снова придет в состояние равновесия. В этом новом состоянии концентрации всех веществ будут отличаться от первоначальных, но соотношение между ними (определяемое константой равновесия) останется прежним. Иначе говоря, в равновесной системе нельзя изменить концентрацию только одного из веществ, не вызывая изменений концентраций всех остальных. В соответствии с принципом Ле Шателье в системе развивается процесс, уменьшающий концентрацию дополнительно вводимого вещества.

ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Наиболее распространенными физико-химическими системами, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, являются *растворы*. Самая характерная особенность раствора, называемого *истинным*, состоит в том, что *растворенное вещество* находится в виде атомов, ионов или молекул, равномерно окруженных атомами, ионами или молекулами *растворителя*. Иначе говоря, истинные растворы однофазны, т. е. в них отсутствует граница раздела между растворителем и растворенным веществом. Растворы могут существовать в любом из агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Например, воздух можно рассматривать как раствор кислорода и других газов (углекислый газ, благородные газы) в азоте. Морская вода — это водный раствор различных солей в воде. Металлические сплавы — *твердые растворы* одних металлов в других. Итак, любой раствор состоит, как минимум, из двух индивидуальных веществ, одно из которых считают растворителем, а другое — растворенным веществом. Однако такое деление очень условно, а для веществ, смешивающихся в любых соотношениях (вода — спирт, золото — серебро), лишено смысла.

Способность к образованию растворов выражена в различной степени у различных индивидуальных веществ. Одни вещества способны растворяться друг в друге неограниченно (вода и спирт), другие — лишь в ограниченных количествах (поваренная соль в воде).

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворимым веществом, называется *насыщенным*, а раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества, — *ненасыщенным*.

Отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при данной температуре, к объему растворителя называется *растворимостью* этого вещества или *коэффициентом растворимости*.

Растворимость веществ существенно зависит от природы растворимого вещества и растворителя, температуры и давления. При-



чины различной растворимости веществ пока не выяснены, хотя их связывают с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Например, известно, что кристаллы с ковалентным типом связи (сера и др.) практически нерастворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решетки настолько велика, что не может быть компенсирована теплотой сольватации, которая очень мала.

Еще до возникновения теории растворов опытным путем было 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, в первую очередь в воде. Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. По мере дальнейшего увеличения углеводородного радикала в молекуле $R-OH$ происходит уменьшение полярности $O-H$ -связи и растворимость спиртов в воде и воды в спиртах понижается. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле на порядок выше, чем в воде, так как их молекулы (O_2 и C_6H_6) неполярны. Вместе с тем аммиак, молекулы которого полярны, намного лучше растворяется в воде, чем в неполярных органических растворителях. По растворимости веществ получен большой экспериментальный материал, который всегда можно найти в специальных справочниках.

Для подавляющего большинства твердых тел растворимость в воде увеличивается с повышением температуры. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить до комнатной температуры так, чтобы не выделялись кристаллы соли, то образуется *пересыщенный раствор*. Таким образом, пересыщенный называется раствор, в котором при данной температуре содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Пересыщенный раствор нестабилен, и при благоприятных условиях (например, энергичное встряхивание или внесение кристаллика соли — затравки для кристаллизации) образуется насыщенный раствор и кристаллы соли, содержащейся в избытке. Растворимость газов в отличие от большинства твердых тел с повышением температуры уменьшается, что обусловлено непрочностью связи между молекулами растворенного газа и растворителя.

Для количественной характеристики растворов используются различные способы выражения их концентрации. Самый простой способ выражения концентрации раствора связан с понятием массовой доли.

Отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора называется массовой долей растворенного вещества.

Массовую долю обычно выражают в долях единицы или в процентах. Не следует смешивать растворимость вещества и массовую долю растворенного вещества. Растворимость вещества показывает, сколько вещества в граммах может раствориться в воде объемом один литр. Единица растворимости — грамм на литр ($г/л$). Массовая доля растворенного вещества показывает долю этого вещества, содержащегося в растворе. Она выражается только числом.

В химии часто концентрацию растворов выражают мольными соотношениями, для чего используют понятие *мольной доли*. Мольная доля — отношение числа молей данного вещества в растворе к общему числу молей растворенного вещества и растворителя. На-



пример, для сплава меди с цинком, содержащего 0,8 моль Cu и 1,6 моль Zn, молярная доля последнего равна 0,67 (1,6:2,4).

Растворимость газов в жидкости очень чувствительна к изменению давления. В соответствии с законом Генри:

растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

Эта закономерность выражается формулой: $x = kp$, где x — молярная доля растворенного вещества, p — давление, k — постоянная величина.

Под молярностью понимают число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Например, раствор, содержащий 49 г серной кислоты в 1 л, является 0,5 м., так как моль этой кислоты равен 98 г.

Процесс образования растворов самопроизволен. Любое чистое вещество самопроизвольно загрязняется за счет поглощения примесей из окружающей среды. Есть несколько причин, объясняющих самопроизвольность процесса растворения. Одна из них — химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием так называемых сольватов (гидратов, если растворителем является вода). Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора входит в состав кристаллов, образуя *кристаллогидраты*.

Как правило, сольваты менее прочны, чем обычные химические соединения. Однако в ряде случаев тепловой эффект сольватации $\Delta H_{(c)}$ превышает теплоту разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества на отдельные частицы ($\Delta H_{(p)}$). Тогда растворение сопровождается выделением теплоты:

$$\Delta H_{(p-p)} = \Delta H_{(c)} + \Delta H_{(p)} < 0$$

Представления об определяющей роли явления сольватации при растворении веществ лежат в основе *химической теории растворов*, разработанной Д. И. Менделеевым.

Опыт показывает, что растворение многих веществ сопровождается не выделением, а поглощением теплоты, т. е. на разрушение кристаллической решетки затрачивается больше энергии, чем выделяется при образовании сольватов (с. 35). Главной причиной самопроизвольности процессов растворения является увеличение степени беспорядка системы при переходе от состояния чистых веществ к состоянию раствора.

Итак, вещества, находящиеся в чистом состоянии, самопроизвольно стремятся перейти в состояние раствора.

Обширные исследования свойств растворов, предпринятые около ста лет назад, привели к созданию так называемой *физической теории растворов*. В основу ее была положена аналогия между растворами и смесями газов. Иначе говоря, допускалось, что молекулы растворенного вещества и растворителя в известной мере индифферентны (безразличны) по отношению друг к другу. Такая ситуация возможна, если энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе мала и равна энергии взаимодействия однородных частиц. Физическая теория растворов является как бы антиподом химической теории Д. И. Менделеева. И хотя, как мы знаем, химическим взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества пренебрегать нельзя, количественные закономерности, лежащие в основе физической теории,

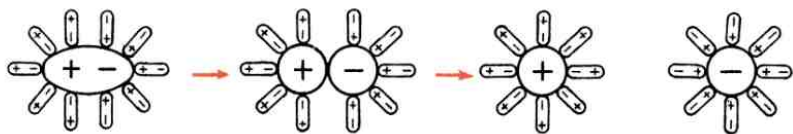


сыграли важную роль в химии растворов. Разработанная физическая теория хорошо описывала поведение растворов *неэлектролитов* — веществ, растворы которых не проводили электрический ток. Однако все попытки применения найденных количественных закономерностей для оценки поведения растворов *электролитов* — веществ, растворы которых проводят электрический ток, не увенчались успехом.

Согласно физической теории изменение таких важных характеристик растворов, как температура замерзания, температура кипения и давление пара, обусловлено исключительно числом частиц растворенного вещества. Значительные расхождения, существовавшие между экспериментальными и рассчитанными характеристиками для растворов электролитов, удалось устранить, допустив, что при их растворении образуется большее число частиц, чем при растворении эквивалентных количеств неэлектролитов. Эту смелую гипотезу, которая логически объясняла загадочное поведение растворов электролитов, выдвинул в 1883 г. молодой шведский ученый С. Аррениус. Так как при растворении электролитов раствор приобретает способность проводить электрический ток, то логично допустить, как это и сделал шведский ученый, что возникающие при растворении частицы несут электрический заряд. Все это дало С. Аррениусу основание предположить, что электролит переходит в раствор, образуя из каждой молекулы несколько (в простейшем случае две) заряженных частиц. Так как в целом раствор остается электронейтральным, то одни из этих частиц должны нести положительный, а другие — отрицательный заряд.

Идеи С. Аррениуса, составившие основу *теории электролитической диссоциации*, были встречены в штыки крупнейшими учеными того времени, и прошло немало лет, прежде чем они завоевали полное признание. За исследования в области электролитов С. Аррениус в 1903 г. был удостоен Нобелевской премии.

Механизм электролитической диссоциации — распада молекул или кристаллов растворяемого вещества на ионы под влиянием молекул растворителя — был понят несколько позднее, благодаря исследованиям различных ученых, в том числе русских В. А. Кистяковского и И. А. Каблукова. Согласно современным воззрениям, такой распад является результатом взаимодействия полярных молекул растворителя, например воды, с молекулами или кристаллической решеткой растворяемого вещества. Молекулы растворителя атакуют кристаллическую решетку, разрушая ее и переводя составные части решетки (ионы) в раствор в форме *сольватированных* (гидратиро-





ванных) заряженных частиц (7). Окружающие эти ионы полярные молекулы растворителя ориентированы в соответствии с зарядом ионов. Растворение электролита в известной мере упорядочивает молекулы растворителя. Естественно предположить, что эта способность к упорядочению молекул растворителя у многозарядных ионов выражена сильнее, чем в однозарядных. В этом и нужно искать причину того, что соли, содержащие многозарядные ионы, плохо растворимы (в ряде случаев практически нерастворимы) в воде. Например, хлорид бария растворим хорошо, а сульфат бария — очень плохо. Следовательно, влияние растворенного вещества и растворителя является обоюдным: полярные молекулы растворителя разрушают кристаллическую решетку растворяемого вещества на отдельные ионы, а эти ионы, переходя в раствор, вызывают изменение растворителя, заставляя его молекулы упорядочиваться. Кроме того, сольватированные ионы растворенного вещества не индифферентны по отношению друг к другу. Противоположно заряженные ионы имеют тенденцию притягиваться силами электростатического взаимодействия, образуя нейтральные молекулы или нейтральные группы молекул. Разумеется, в реальном растворе всегда присутствуют как отдельные сольватированные ионы, так и нейтральные молекулы.

Действие растворителя на растворенное вещество настолько велико, что может вызывать электролитическую диссоциацию веществ, не обладающих ионным типом связи. Например, полярные молекулы хлороводорода, растворяясь в воде, разрываются ее молекулами на ионы. При растворении хлороводорода в бензоле, являющемся менее полярным растворителем, чем вода, диссоциации молекул не происходит. Поэтому раствор хлороводорода (кислота) в воде проводит электрический ток, а в бензоле нет.

Все электролиты условно делят на две группы — сильные и слабые. К *сильным электролитам* относят вещества, которые практически полностью диссоциируют на ионы: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HI , KOH , NaOH и почти все соли. К *слабым электролитам* относят вещества, диссоциирующие на ионы в незначительной степени: H_3BO_3 , CH_3COOH , HCN , H_2S и некоторые другие. У слабых электролитов большая часть растворенного вещества находится в форме молекул.

Для характеристики состояния растворенного вещества в растворах вводится понятие о *степени диссоциации*.

Степень электролитической диссоциации — α -число, показывающее, какая часть молекул электролита находится в растворе в виде ионов.

Согласно этому определению

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

Очевидно, во всех растворах неэлектролитов, где диссоциация на ионы полностью отсутствует, $\alpha = 0$, а в растворах, в которых все растворенное вещество присутствует в форме ионов (полная диссоциация), $\alpha = 1$.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора. Для определения степени диссоциации можно использовать различные методы. Наиболее удобен метод, основанный на сопоставлении электрической про-



водимости данного раствора и бесконечно разбавленного раствора того же вещества.

Различные формы растворенного вещества (ионы, недиссоциированные молекулы) находятся в растворе в равновесии друг с другом: скорость диссоциации молекул на ионы равна скорости образования молекул из ионов. Рассмотрим это на примере раствора уксусной кислоты в воде. Процесс диссоциации и обратный ему процесс ассоциации выражаются уравнением:



Опыт показывает, что даже химически чистая вода проводит электрический ток, хотя и очень слабо. Эта проводимость возникает за счет диссоциации молекул воды:



В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

Измерения проводимости чистой воды показали, что при 22°C степень ее диссоциации $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Так как в 1 л воды содержится 55,5 моль H_2O (1000:18), то концентрация ионов будет равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,5 = 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Тогда произведение $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Очевидно, что при данной температуре величина K_w является постоянной и называется ионным произведением воды.

Постоянство величины K_w (при $t = \text{const}$) позволяет утверждать, что при увеличении в растворе концентрации ионов H^+ (растворение кислоты) происходит уменьшение концентрации ионов OH^- . Напротив, растворение в воде щелочи ведет к увеличению концентрации гидроксильных ионов и снижению концентрации ионов H^+ . Однако уменьшение концентрации ионов OH^- или H^+ в соответствующих случаях происходит до значений, отвечающих постоянству ионного произведения воды. Так, если в растворе $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л (при $t = 22^\circ\text{C}$), то концентрация ионов OH^- уменьшится до значений $10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

Итак, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л является условием нейтральности раствора, а выполнение условия $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л указывает на кислотность среды (при $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л среда щелочная).

Поскольку значения $[\text{H}^+]$ (или $[\text{OH}^-]$) в химии растворов используются очень часто, то для удобства введено представление о *водородном показателе* (символ — рН).

Водородный показатель — величина, характеризующая концентрацию водородных ионов и численно равная десятичному логарифму этой концентрации, выраженной в моль/л с обратным знаком. Например, при $[\text{H}^+] = 10$ моль/л $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-2} = 2$; при $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ моль/л $\text{pH} = 11$.

Таким образом, при $\text{pH} = 7$ среда нейтральная, при $\text{pH} < 7$ кислая и при $\text{pH} > 7$ щелочная.

Представление о кислотах и основаниях было введено в химию Р. Бойлем еще до появления флогистонной теории. Определения кислот и оснований в те времена основывались на непосредственных наблюдениях их свойств. *Кислотами* называли водородсодержащие



соединения, которые при взаимодействии с металлами выделяли водород, вызывали покраснение лакмуса и имели кислый вкус. К *основаниям* относили соединения, которые нейтрализовали кислоты, окрашивали лакмус в синий цвет, были горькими на вкус и мыльными на ощупь.

Открытие явления электролитической диссоциации, естественно, привело к необходимости пересмотреть эти определения. Новые определения кислот и оснований, учитывающие электролитическую диссоциацию соединений в растворе, были даны С. Аррениусом. Кислота — это вещество, образующее при диссоциации в растворе ион водорода. Основание — это вещество, диссоциирующее в воде с отщеплением иона OH^- . В соответствии с этим определением к числу кислот относятся следующие вещества: HCl , H_2SO_4 , HSO_4^- , HNO_3 , а к числу оснований: NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})^+$, NH_4OH .

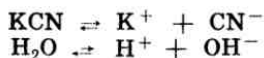
В заключение рассмотрим одно из важнейших понятий теории растворов — *гидролиз*.

Гидролизом называется химическое взаимодействие солей с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

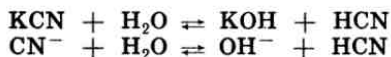
Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислот с основаниями, то в зависимости от их силы различают четыре типа солей: 1) соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием; 2) соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием; 3) соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием; 4) соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Соли первого типа не подвергаются гидролизу, так как не взаимодействуют с водой с образованием слабых электролитов.

Рассмотрим *гидролиз солей*, образованных сильным основанием и слабой кислотой на примере цианида калия. В системе, состоящей из KCN и H_2O , происходят следующие процессы диссоциации:

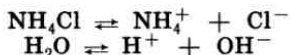


В результате диссоциации в растворе наряду с молекулами воды присутствуют ионы K^+ , OH^- , H^+ и CN^- . Последние взаимодействуют между собой, образуя малодиссоциированные молекулы HCN . Это означает, что соль подвергается гидролизу:

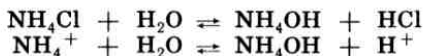


В результате гидролиза увеличивается концентрация ионов OH^- и рН раствора возрастает.

При растворении в воде соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например хлорида аммония, в системе происходят следующие процессы:



В растворе появляются ионы NH_4^+ , Cl^- , H^+ и OH^- . Ионы NH_4^+ и OH^- , взаимодействуя друг с другом, образуют слабодиссоциирующие молекулы NH_4OH . Это означает, что соль подвергается гидролизу:



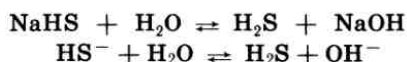
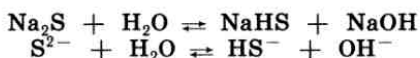
В результате гидролиза увеличивается концентрация ионов водорода H^+ и pH уменьшается.

Наиболее полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Так, в результате растворения цианида аммония в воде в растворе появляются четыре вида ионов: NH_4^+ , CN^- , H^+ и OH^- , которые попарно взаимодействуют с образованием слабой кислоты ($\text{H}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}$) и слабого основания ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$). Суммарный процесс гидролиза выражается уравнением:



В результате гидролиза солей, подобных цианиду аммония, в растворе образуются слабая кислота и слабое основание, а pH раствора остается близким к 7.

При растворении солей многоосновных кислот или оснований гидролиз протекает ступенчато. Например, при взаимодействии сульфида натрия с водой происходят процессы:



Степень гидролиза зависит от химической природы образующегося при гидролизе слабого электролита, и она тем выше, чем слабее этот электролит. Например, при прочих равных условиях ацетат натрия гидролизуеться слабее, чем цианид натрия, так как уксусная кислота сильнее синильной.

Так как гидролиз является обратимым процессом, то влияние на него различных факторов может быть выяснено на основании принципа Ле Шателье. Напомним, что в соответствии с этим принципом внешнее воздействие на систему, находящуюся в равновесии, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется. Так как гидролиз — процесс эндотермический, то повышение температуры (нагревание) должно увеличивать его интенсивность. Аналогичным образом разбавление водой способствует протеканию процесса, связанного с поглощением воды, т. е. усилению гидролиза.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими.



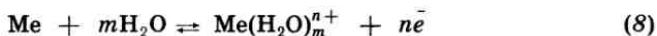
Рассмотрим такой опыт (8). В стаканы, один из которых содержит раствор сульфата цинка (II), а другой — раствор сульфата меди (II), погружены соответственно цинковая и медная пластинки, соединенные друг с другом металлическим проводником. Если растворы в свою очередь соединить друг с другом соляным мостиком (U-образная трубка с насыщенным раствором KCl), то через некоторое время в обоих стаканах можно наблюдать химические превращения: в первом стакане происходит растворение цинковой пластинки, а во втором — осаждение меди из раствора на медной пластинке.

Превращения легко подтвердить взвешиванием высушенных металлических пластинок. Указанные химические изменения являются результатом переноса электронов от одной части системы к другой. Это типичный электрохимический процесс.

Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к более простому случаю. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а в металле появляется избыток электронов. Чем дальше протекает процесс, тем больше становится заряд как металла, так и жидкой фазы. Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Естественно, что он тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец наступает момент, когда между раствором и металлом устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:



или с учетом гидратации ионов в растворе:



Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и давления.

При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево, и тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. Активные металлы, ионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут и в этом случае заряжаться отрицательно, хотя и в меньшей степени, чем в чистой воде.

Равновесие (8) можно сместить вправо, если тем или иным способом удалить электроны из металла. Это приведет к растворению металла.

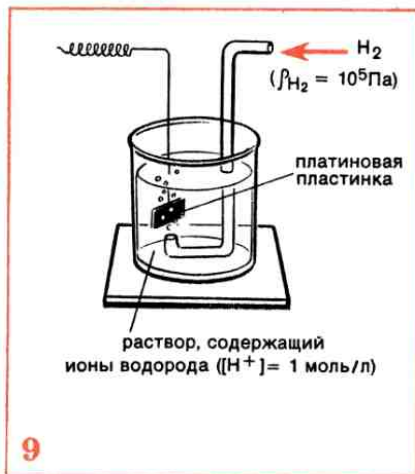




Наоборот, если к металлу подводить электроны извне, то на нем будет происходить осаждение ионов из раствора. На этом принципе основан, в частности, процесс получения чистой меди из загрязненной (рафинирование меди). В раствор медного купороса погружают пластины из очищенной и неочищенной меди. Пластины соединяют с источником постоянного тока таким образом, чтобы первая из них (очищенная медь) была отрицательным электродом (катод), а вторая (неочищенная медь) положительным (анод). В результате происходит растворение пластины из неочищенной меди и осаждение ионов меди из раствора на катоде, а примесь остается в растворе или осаждается на дно.

Как уже отмечалось, при погружении металла в раствор на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой средой, называется *электродным потенциалом*. Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы. Заметим, что у изолированного металлического атома (состояние одноатомного пара, возникающее при высоких температурах и высоких степенях разрежения) окислительно-восстановительные свойства характеризуются другой величиной, называемой *ионизационным потенциалом*. Ионизационный потенциал — это энергия, необходимая для отрыва электрона от изолированного атома.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар металл — раствор. Такие пары называются *полуэлементами*. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к так называемому *стандартному водородному электроду*, потенциал которого произвольно принят за нуль. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л и омываемой струей газообразного водорода под давлением 10^5 Па, при температуре 25°C (9).



Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомное состояние:



Между атомным водородом в платине и ионами водорода в растворе возникает динамическое равновесие:



Суммарный процесс выражается уравнением:





Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а является лишь носителем атомного водорода.

Если пластинку 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°C, и характеризует *стандартный электродный потенциал металла*.

В таблице 13 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Символом Me^+/Me обозначен металл Me , погруженный в раствор его соли. Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знаком «+» отмечены стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Т а б л и ц а 13. Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$H^+/1/2H_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{2+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	Hg_2^{2+}/Hg	+0,79
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Ag^+/Ag	+0,80
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Cd^{2+}/Cd	-0,40	Au^{3+}/Au	+1,42

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 после него.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснить его из растворов кислот.

Необходимо отметить, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре. Кроме того, нужно иметь в виду, что высокая электрохимическая активность металлов не всегда означает



его высокую химическую активность. Например, ряд напряжений начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

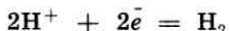
Зная стандартные электродные потенциалы (E^0) металлов, легко рассчитать ЭДС любого гальванического элемента. Для этого из потенциала электрода, имеющего большее алгебраическое значение, следует вычитать потенциал электрода, алгебраическое значение которого меньше. В качестве примера вычислим ЭДС элемента, составленного из железного и медного электродов, погруженных в 1 м. растворы их солей при стандартных условиях. Из таблицы 13 следует, что $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 0,44\text{В}$, а $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{ В}$. Следовательно, ЭДС = $= 0,34 - (-0,44) = 0,78\text{ (В)}$.

Чем больше стандартные электродные потенциалы металлических электродов отличаются друг от друга, тем выше значение ЭДС гальванического элемента, построенного из этих металлов.

Первый гальванический элемент был построен А. Вольта. Элемент состоял из медных и цинковых пластинок, между которыми помещались смоченные в уксусной кислоте прокладки из сукна. Возникновение электрического тока в нем сопровождается химическими превращениями на электродах. Так как электродный потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал меди, то цинк, отдавая электроны, окисляется:



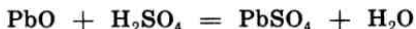
При этом избыточные электроны поступают по внешней цепи к медному электроду и восстанавливают на нем ионы H^+ из раствора:



Для получения высоких значений ЭДС отдельные гальванические элементы, соединяя последовательно, объединяют в батареи.

Гальванические элементы, в том числе и рассмотренные выше, не могут служить источниками электрического тока в течение длительного срока. Электрическая энергия в элементе возникает за счет энергии химических процессов, а запас последней, естественно, ограничен массой веществ, подвергающихся в данной системе превращению. Однако способность системы выступать в качестве источника электрического тока можно восстановить, если через разряженную батарею пропускать ток от внешнего источника. Такие гальванические батареи обратимого действия называют *аккумуляторами*.

Рассмотрим принцип работы аккумуляторов на примере наиболее распространенного — свинцового. В простейшем случае такой аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин, похожих на соты благодаря наличию многочисленных мелких пор. Эти поры заполнены пастой из оксида свинца (II) PbO , а сами пластины погружены в 30-процентный раствор серной кислоты. В результате взаимодействия оксида с кислотой на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сульфата свинца:



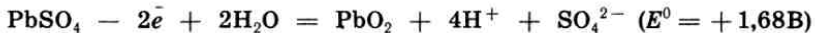
При соединении пластин с внешним источником напряжения на



одной из них — катоде — происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} до металлического свинца:



а на другой — аноде — процесс окисления ионов Pb^{2+} до оксида свинца (IV):

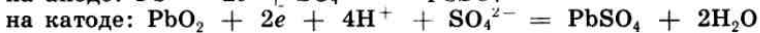
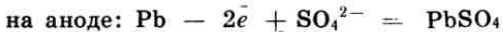


Суммарный химический процесс выражается уравнением:



Этот процесс, называемый *зарядкой аккумулятора*, приводит к тому, что одинаковые первоначально электроды становятся химически различными и между ними появляется разность потенциалов.

Если пластины заряженного аккумулятора соединить проводником, то от пластины, покрытой свинцом, к пластине с оксидом свинца (IV) будут перемещаться электроны, т. е. появится электрический ток. Иначе говоря, при разрядке аккумулятора работает как гальванический элемент. Происходящие на электродах процессы можно выразить уравнениями:



в суммарном виде:



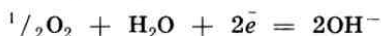
Часто используют и другие аккумуляторы, например железоникелевые и кадмий-никелевые. Особенно перспективен разрабатываемый в последнее время натрий-серный аккумулятор, применение которого делает возможным создание достаточно экономичного электромобиля.

В последнее время большое внимание уделяется созданию так называемых *топливных элементов*. В топливных элементах энергия химических реакций, выделяющаяся в процессе окисления топлива, непосредственно преобразуется в электричество. Коэффициент полезного действия таких топливных элементов вдвое превышает коэффициент полезного действия паровых турбин и двигателей внутреннего сгорания и достигает 80%.

Наиболее разработан в настоящее время водородно-кислородный топливный элемент. Этот элемент представляет собой герметически закрытую камеру с двумя пористыми (металлическими или графитовыми) электродами, погруженными в раствор щелочи (например, КОН). В камеру непосредственно к поверхностям электродов подаются газообразные водород и кислород. При этом на одном электроде — на аноде — происходит электрохимическое окисление водорода с одновременной отдачей электронов во внешнюю цепь:

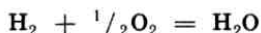


На катоде протекает реакция восстановления кислорода:





Суммарные химические изменения в системе характеризуются следующим уравнением:

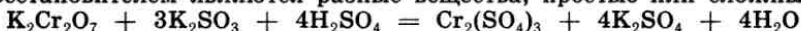


Помимо водорода, в топливных элементах в качестве топлива можно использовать и другие газообразные вещества — оксид углерода (II), этилен, пропан и т. п., а также и жидкие — спирты, гидразин.

В настоящее время разрабатывается проект получения энергии без загрязнения окружающей среды. Согласно этому проекту тепловая энергия, получаемая в атомных реакторах, расположенных на плавучих платформах в море, используется для разложения воды на водород и кислород. Образовавшиеся газы по трубопроводам поступают на подстанции, где в топливных элементах энергия реакции $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ с высоким коэффициентом полезного действия превращается в электричество.

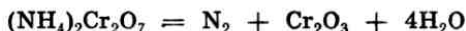
Рассмотренные электрохимические реакции относятся к *окислительно-восстановительным реакциям* — реакциям, при которых происходит перемещение электронов от одного элемента к другому.

Окислительно-восстановительные реакции являются наиболее распространенным типом химических превращений. Их можно условно разбить на три группы. Первую группу составляют так называемые *межмолекулярные реакции*, в которых окислителем и восстановителем являются разные вещества, простые или сложные:



Здесь окислителем является дихромат калия, а восстановителем — сульфит калия.

Вторую группу составляют *внутримолекулярные реакции*, которые протекают с изменением степени окисления атомов в одной и той же молекуле:



Окислителем является хром, изменяющий степень окисления от +6 до +3, а восстановителем служит азот, степень окисления которого меняется от -3 до 0.

Наконец, к третьей группе окислительно-восстановительных процессов относятся *реакции диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления). Они сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления одного и того же элемента, т. е. один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем. Например, при термическом разложении бертолетовой соли часть атомов хлора восстанавливается, изменяя степень окисления от +5 до -1, а другая окисляется от +5 до +7:



Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и метод полуреакций (электронно-ионный метод).

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций *методом электронного баланса* осуществляется в несколько стадий:



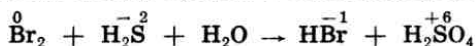
1. Записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами без коэффициентов.

2. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления в результате реакции, и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.

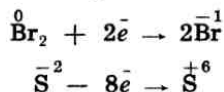
3. Уравнивают число приобретаемых и отдаваемых элементами электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степени окисления.

4. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.

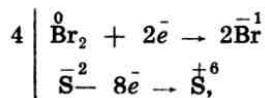
Рассмотрим в качестве примера реакцию, которая протекает при взаимодействии между бромом и сероводородом:



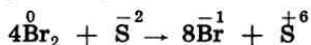
После записи уравнения реакции и выделения элементов, изменяющих степени окисления, определяют число электронов, приобретаемых бромом и отдаваемых серой:



В данном случае число отдаваемых серой электронов равно 8, а приобретаемых бромом — 2, следовательно, для брома следует ввести коэффициент, равный 4:



и записать суммарное, сбалансированное по числу отдаваемых и присоединенных электронов уравнение:



После перенесения полученных коэффициентов в исходное уравнение и подбора коэффициентов для остальных участников реакции (в данном случае воды) получаем:



Метод электронного баланса достаточно прост, и составление уравнений окислительно-восстановительных реакций не вызывает затруднений, когда в качестве исходных веществ и продуктов реакции выступают вещества, не диссоциирующие на ионы. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций значительно осложняется, если в реакции принимают участие соединения с ионной связью. В этом случае элементы, присутствующие в ионах, как правило, лишь частично участвуют в окислительно-восстановительных процессах, в то время как другая часть этих ионов участвует в реакциях обмена. Поэтому метод электронного баланса, рассматривающий лишь переход электронов от восстановителя к окислителю, не позволяет непосредственно определить коэффициенты в окислительно-восстановительном уравнении без дополнительного использо-



вания приема проб и ошибок. Это достигается при использовании электронно-ионного метода, или метода полуреакций.

Чтобы составить такое уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо:

1) составить ионную схему реакции, определив окислитель, восстановитель и продукты их взаимодействия. При этом сильные электролиты следует записывать в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы — в виде молекул (продукты реакции определяют опытным путем или на основании справочных данных);

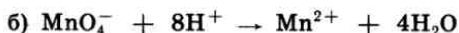
2) составить электронно-ионные уравнения отдельно для процесса восстановления и процесса окисления, руководствуясь следующими правилами: а) если продукт реакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество, то в кислой среде избыточный кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды. В нейтральной и щелочной средах избыточный кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксогрупп; б) на основании закона сохранения массы и энергии при составлении уравнений следует соблюдать баланс вещества и баланс зарядов.

Для примера рассмотрим реакцию, которая протекает при взаимодействии перманганата калия с нитритом калия в кислой среде.

1. При сливании растворов исходных веществ окраска быстро изменяется от малиновой до почти бесцветной в результате восстановления иона MnO_4^- до Mn^{2+} :



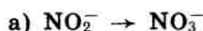
Избыточный в левой части уравнения кислород следует связать ионами водорода, так как реакция происходит в кислой среде:



Учитывая необходимость сохранения баланса зарядов, предыдущая схема должна быть дополнена:



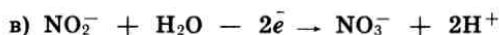
2. Ионы NO_2^- в процессе реакции окисляются, превращаясь в ионы NO_3^- :



Избыточный в правой части уравнения кислород следует связать с ионами водорода. При этом для сохранения баланса вещества в левой части уравнения следует подставить одну молекулу воды:



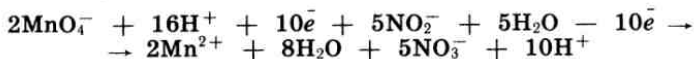
При соблюдении равенства зарядов правой и левой частей уравнения схема принимает следующий вид:



3. Для составления полного ионного уравнения этой окислительно-восстановительной реакции необходимо суммировать полученные уравнения реакций окисления и восстановления. Так как общее число электронов, принятых окислителем, должно быть равно общему числу электронов, отданных восстановителем, умножаем



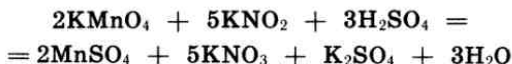
уравнения реакции восстановления на число два, а окисления — на число пять, затем складываем их:



4. Производим возможные упрощения (приведение подобных членов):

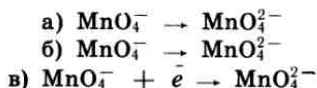


5. Для составления уравнения в молекулярном виде следует приписать в правую и левую части уравнения недостающие ионы в одинаковом числе:

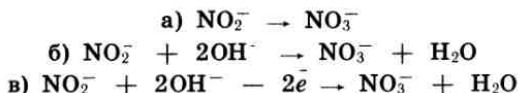


Следуя тем же принципам, легко составить уравнение окислительно-восстановительной реакции для тех же реагентов (KMnO_4 и KNO_2), взаимодействующих в щелочной среде (KOH).

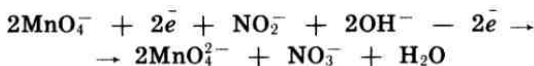
1. Для процесса восстановления перманганата калия:



2. Для процесса окисления нитрита калия:



3. Суммирование уравнений реакций окисления и восстановления:



4. Приведение подобных членов:



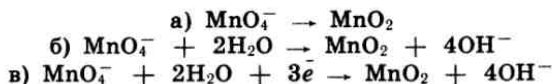
5. Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде:



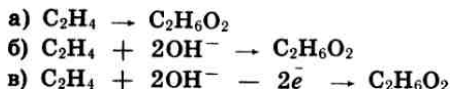
Представленная выше схема более универсальна по сравнению с методом электронного баланса и имеет несомненные преимущества при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием, в частности, органических соединений, пероксида водорода, некоторых соединений серы и т. д.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через раствор перманганата калия. Опыт показывает, что при этом в растворе образуется бурый осадок оксида марганца (IV).

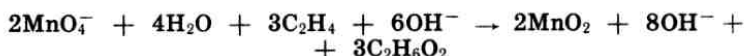
1. Перманганат калия восстанавливается до оксида марганца (IV):



2. Этилен под действием водного раствора перманганата калия окисляется с образованием этиленгликоля $\begin{matrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{matrix}$:



3. Умножаем уравнения реакций окисления и восстановления на соответствующие множители и складываем:



4. Производим необходимые сокращения:



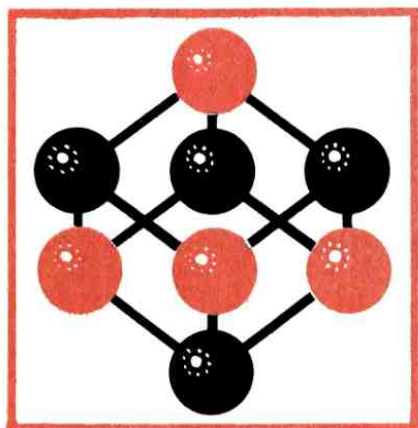
5. Записываем уравнение в молекулярном виде:



Т а б л и ц а 14. Схемы некоторых полуреакций, используемых при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом

Полуреакция	Среда
1. Полуреакции, описывающие действие окислителей:	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 1e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	Нейтральная (слабощелочная)
$\text{MnO}_4^- + 1e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	Щелочная
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	Щелочная
$\text{ClO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Кислая
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	Кислая
2. Полуреакции, описывающие действие восстановителей:	
$\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Кислая
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Кислая
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Щелочная
$\text{S}^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{S}^0$	Кислая
$\text{Br}_2^0 + 6\text{H}_2\text{O} - 10e^- \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	Кислая

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



- 66 Водород. Вода
- 70 Галогены
- 74 Подгруппа кислорода
- 82 Подгруппа азота
- 91 Подгруппа углерода
- 100 Химия металлов
- 102 Щелочные металлы
- 105 Щелочноземельные металлы
- 109 Элементы главной подгруппы
III группы периодической системы
Д. И. Менделеева
- 112 Химия переходных металлов



ВОДОРОД. ВОДА

Водород (лат. hydrogenium), символ Н — первый химический элемент периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер водорода 1, относительная атомная масса 1,0079. В природе встречаются два стабильных изотопа водорода — ^1H (протий) и ^2H , или D (дейтерий), а также один радиоактивный — ^3H , или Т (тритий). Искусственно может быть получен неустойчивый изотоп ^4H .

Водород — самый распространенный элемент в космосе. Примерно половина массы Солнца и звезд состоит из водорода. Он составляет также основную часть газов межзвездного пространства. В недрах звезд водород находится в виде протонов — ядер атомов ^1H и служит сырьем термоядерных реакций. В земной коре содержится 0,15% водорода по массе. Водород входит в состав основного вещества Земли — воды. Он содержится в целом ряде соединений, входящих в состав углей, нефти, природного газа, глины, а также всей биосферы — животных и растений. 16% всех атомов веществ Земли приходится на долю атомов водорода. В свободном виде содержится крайне редко — в основном в вулканических и других природных газах. Водорода в атмосфере Земли очень мало — 0,0001% по числу атомов.

В лабораторных условиях водород получают при взаимодействии цинка с разбавленной кислотой:



или паров воды с раскаленными железными стружками:



В промышленности водород чаще всего получают путем конверсии метана (основного вещества природного газа):



В качестве побочного продукта значительные количества водорода образуются при газификации топлив. Так, при термическом разложении (пиролизе) нефти одним из продуктов является водород (с. 136). При газификации углей (обычно бурых) углерод реагирует с водой, образуя «водяной газ» — смесь водорода и оксида углерода (II):



Водород также получают при коксовании углей, электролизе водных растворов кислот и щелочей.

Газообразный водород хранят и транспортируют в стальных баллонах зеленого цвета под большим давлением.

Некоторые физические свойства водорода представлены в таблице 15.

При обычных условиях водород — самый легкий газ, почти в 15 раз легче воздуха. Водород имеет очень высокую теплопроводность, сравнимую по значению с теплопроводностью большинства металлов. В атмосфере водорода нагретое тело остывает в 6 раз быст-



Т а б л и ц а 15. Физические свойства водорода

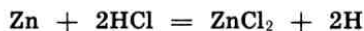
$t_{\text{кип}}$ — 252,6°C	Плотность по воздуху 0,06952
$t_{\text{пл}}$ — 269,1°C	Плотность по кислороду 0,06893
Растворимость в воде при 25°C —	Плотность (г) при 25°C 0,0899 г/л
0,02% (по объему)	Плотность (ж) при $t_{\text{кип}}$ 0,071 г/см ³

рее, чем на воздухе. Причина такой высокой теплопроводности кроется в очень большой средней скорости теплового движения легких молекул водорода. Растворимость водорода в некоторых металлах очень велика. Например, в одном объеме палладия растворяется до 900 объемов водорода. Это свойство водорода используется для создания водородных аккумуляторов.

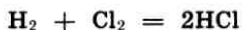
Атом водорода состоит из одного протона (ядро) и одного электрона. Это простейший атом, не имеющий аналогов в периодической системе Д. И. Менделеева. Он способен терять электрон с образованием положительно заряженного катиона H^+ и в этом отношении сходен со щелочными металлами, которые также проявляют степень окисления +1. Однако катион H^+ представляет собой «голый» протон, в то время как ядра катионов щелочных элементов окружены электронными оболочками. Ион водорода имеет очень небольшой радиус — $0,53 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому в ходе химических реакций он легко проникает в электронные облака других атомов, причем химическая связь может быть ковалентной.

Будучи химически связанным, водород сохраняет способность притягиваться другими электроотрицательными атомами с образованием присущей только ему *водородной связи*. Атом водорода способен также и присоединять электрон, превращаясь в отрицательный ион — *анион* H^- . Электронная оболочка этого иона такая же, как у атома гелия He. В этом отношении он сходен с галогенами (с. 70), анионы которых имеют оболочки типа соседних благородных газов. Поэтому водород иногда относят не к I, а к VII группе таблицы Д. И. Менделеева.

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, связанных ковалентно, т. е. путем обобществления электронов: $H \cdot + H \cdot = H : H$. Химическая активность молекулярного водорода в обычных условиях невысока. При высоких температурах он распадается (диссоциирует) на атомы, которые очень активны. Диссоциация происходит легче в присутствии катализаторов — платины и других благородных металлов. Атомный водород образуется при различных химических взаимодействиях, например при реакции цинка с соляной кислотой:



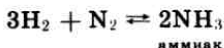
Атомы водорода быстро реагируют между собой, соединяясь в молекулы. По этой причине в химии часто используют его в момент выделения (лат. *in statu nascendi*), т. е. в присутствии того вещества, с которым необходима реакция. В обычных условиях молекулярный водород взаимодействует лишь с наиболее активными элементами: со фтором взрывается даже в темноте и на холоде, с хлором реагирует на свету и при нагревании. При этом образуются галогеноводороды HX ($X = Cl, Br, I, F$):



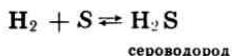
С кислородом водород при нагревании образует воду:



В процессе этой реакции выделяется значительное количество теплоты. Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода при поджигании взрывается; она носит название гремучий газ. При повышенном давлении и температуре водород реагирует с азотом (с. 83):



Эта реакция обратима. Аналогично протекает взаимодействие водорода с серой:



Со многими металлами водород вступает в реакцию при повышении температуры и давления с образованием гидридов. Со щелочными металлами получают *солеобразные гидриды* (например, NaH). Здесь водород выступает в качестве окислителя. Во всех других случаях он *восстановитель*.

Водород входит в состав кислот и щелочей. Количество (концентрация) ионов водорода H^+ определяет кислотность среды и оказывает огромное влияние на ход многих химических и биологических процессов.

Как наиболее легкий из газов, водород служит для наполнения воздушных шаров (ранее и дирижаблей). Однако пожароопасность водородных летательных аппаратов резко ограничивает его применение как наполнителя. В ракетной технике водород используется как топливо при сгорании его в атмосфере кислорода. К числу наиболее перспективных применений водорода относится производство топливных элементов, в которых «горючее» (водород) подается в виде катионов через вещество (твердый электролит), способное пропускать ионы H^+ . Водородное пламя используется в кислородно-водородных горелках для сварки и резки металлов. Области применения водорода весьма разнообразны, но все связаны с его восстановительными свойствами. Это производство аммиака и соляной кислоты, получение особо чистых металлов, органический синтез и т. д. Изотопы водорода дейтерий и тритий используются в термоядерной технике, призванной в будущем обеспечить человечество неисчерпаемой энергией.

Важнейшим химическим соединением водорода является *вода*. Вода (оксид водорода) содержит 88,6% кислорода и 11,4% водорода (по массе), что отвечает формуле H_2O .

Вода — наиболее распространенное соединение на Земле. Водная оболочка Земли — *гидросфера* — занимает около 71% земной поверхности. В связанном виде вода находится и в земной коре. Известно, что при плавлении 1 км^3 гранита может выделиться 26 млн. т воды. Вода играла и играет определяющую роль в геологической истории Земли, в формировании климата и погоды, в круговороте веществ, в физиологической и биологической сферах жизни. Физические свойства воды представлены в таблице 16.



Таблица 16. Физические свойства воды (при атмосферном давлении)

$t_{\text{кип}} 100^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{пл}} 0^{\circ}\text{C}$ Теплоемкость воды $4,184 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	Относительная молекулярная масса 18,016 Плотность при 20°C $0,9982 \text{ г}/\text{см}^3$ Теплоемкость льда при 0°C $2,038 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$
--	---

Вода — жидкость без цвета и запаха. Она имеет самую высокую теплоемкость среди жидкостей. Плотность воды в отличие от других жидкостей по мере охлаждения возрастает не монотонно, а имеет максимум при $+4^{\circ}\text{C}$ и затем несколько уменьшается. При замерзании плотность резко уменьшается и составляет для льда $0,91 \text{ г}/\text{см}^3$. Теплоота плавления льда аномально высока; например, она в 13,5 раз выше, чем у свинца.

Необычные свойства воды объясняются ее строением. Молекула воды нелинейна — угол между связями H—O—H равен $104^{\circ}27'$. Связи H—O ковалентны, однако они полярны, т. е. некоторый положительный заряд несут атомы водорода, а отрицательный — атом кислорода. Вследствие этого связанный атом кислорода способен притягивать атом водорода соседней молекулы с образованием водородной связи, что существенно повышает общую энергию связи. Таким образом, молекулы в воде ассоциированы. В кристаллах льда водородные связи еще сильнее. В силу высокой полярности молекул H_2O вода является растворителем других полярных соединений, имея себе равных.

Химические свойства воды также определяются ее составом и строением. Молекулу воды можно разрушить только энергичным внешним воздействием. Вода начинает заметно разлагаться только при 2000°C (термическая диссоциация) или под действием ультрафиолетового излучения (фотохимическая диссоциация). На воду действует также радиоактивное излучение. При этом образуются водород, кислород и пероксид водорода H_2O_2 . Щелочные и щелочноземельные металлы разлагают воду с выделением водорода при обычной температуре, а магний и цинк — при кипячении. Железо реагирует с водяными парами при красном калении. Вода является одной из причин коррозии — ржавления металлов (с. 112). Благородные металлы с водой не реагируют.

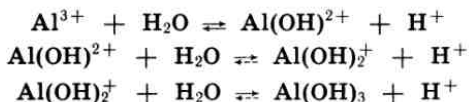
Вода взаимодействует со многими неметаллами. Так, атомный кислород превращает воду в пероксид водорода:



Вода «горит» в струе фтора. Хлор при 100°C или на свету разлагает воду с выделением атомного кислорода:



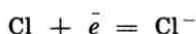
Растворимые в воде солеобразующие оксиды, взаимодействуя с ней, дают кислоты и основания. Многие соли и некоторые другие вещества гидролизуются водой, например соли алюминия:





ГАЛОГЕНЫ

Галогены (от греч. «хальс» — *соль* и «геннао» — *рождаю*) — химические элементы главной подгруппы VII группы периодической системы Д. И. Менделеева: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At. Они относятся к неметаллам. В последнем электронном слое атомов галогенов находится 7 электронов (электронная конфигурация s^2p^5). Это обуславливает самое характерное свойство галогенов — присоединение электрона с образованием однозарядного аниона, имеющего оболочку ближайшего инертного элемента, например:



Иначе говоря, *галогены являются окислителями*. Они соединяются с очень многими химическими элементами, образуя *галогениды*. Галогены реагируют с подавляющим большинством металлов и неметаллов непосредственно, за исключением кислорода, углерода, азота и благородных газов. Фтор реагирует даже с ксеноном. Связи галогенов с металлами главных подгрупп I и II групп носят преимущественно *ионный* характер, с остальными — в основном *ковалентный*. Физические свойства галогенов приведены в таблице 17.

В свободном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Астат — радиоактивный элемент, не имеющий долгоживущих изотопов, может быть получен только искусственно.

Физические свойства галогенов закономерно изменяются. От фтора к йоду растет плотность, увеличиваются размеры атомов, повышаются температуры кипения и плавления, усиливается окраска простых веществ.

В подгруппе с увеличением атомной массы окислительная способность свободного галогена падает (уменьшается электроотрицательность, см. табл. 17). Поэтому каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлами и водородом, например:



Т а б л и ц а 17. Физические свойства галогенов

Элемент, атомный номер	Относительная атомная масса	Конфигурация внешнего электронного слоя	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Электроотрицательность	Энергия ионизации эВ
F, 9	18,9984	$2s^22p^5$	0,064	0,133	4,0	15,8
Cl, 17	35,453	$3s^23p^5$	0,099	0,181	3,0	13,07
Br, 35	79,904	$4s^24p^5$	0,114	0,196	2,8	11,844
I, 53	126,9045	$5s^25p^5$	0,133	0,220	2,5	10,45



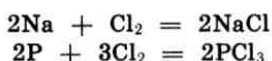
Вследствие высокой активности галогены в природе встречаются только в связанном виде — в химических соединениях, главным образом в солях, которые и служат сырьем для их получения.

Химические свойства галогенов наиболее удобно рассмотреть на примере хлора.

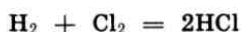
Хлор (от греч. «хлорос» — *зеленый*) получил свое название в 1810 г., когда английский химик Г. Дэви впервые установил, что это простое вещество. В природе хлор широко распространен — 0,017% (по массе) в земной коре. Наиболее известные его минералы — галит NaCl (поваренная соль, каменная соль), сильвин KCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Мировые запасы каменной соли в недрах Земли составляют $3,5 \cdot 10^{15}$ т. Очень много солей хлора растворено в гидросфере, особенно в морях и океанах.

При нормальных условиях газообразный хлор почти в 2,5 раза тяжелее воздуха (1 л Cl_2 весит 3,24 г). Хлор растворяется в воде с образованием желтоватой *хлорной воды*. Один объем воды поглощает около двух объемов хлора при комнатной температуре. Хлор очень ядовит, раздражает слизистые оболочки даже в очень малых концентрациях (0,001 мг на 1 л воздуха).

Хлор легко присоединяет электрон и образует хлориды со степенью окисления — 1 (NaCl и др.). Известны и положительные степени окисления хлора: +1, +3, +4, +6, +7, например: FCl , NCl_3 , ClO_2 , KClO_3 , KClO_4 . Хлор — сильный окислитель. Он непосредственно реагирует с металлами и неметаллами:

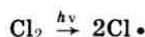


При взаимодействии хлора с водородом образуется хлороводород HCl :

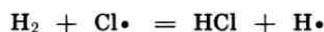


При обычных условиях реакция идет очень медленно, но при сильном нагревании или при освещении происходит взрыв. Природа этого процесса установлена немецким ученым В. Нернстом. Эта реакция — классический пример *неразветвленной цепной реакции*.

При такой реакции молекула Cl_2 поглощает квант света и диссоциирует с образованием двух активных атомов:



Затем каждый такой атом реагирует с молекулой водорода:



Образовавшийся атомный водород взаимодействует с новой молекулой Cl_2 :



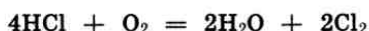
$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	Внешний вид
-188,13	-219,61	Бледно-желтый газ
-33,6	-100,98	Желто-зеленый газ
58,78	-7,2	Темно-бурая жидкость
184,35	113,5	Темно-серые кристаллы с металлическим блеском



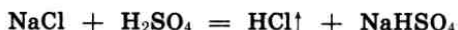
Эта реакция протекает лавинообразно, что и приводит к взрыву.

Хлороводород — бесцветный газ с резким запахом. При нормальном давлении сжижается при $-84,8^{\circ}\text{C}$, затвердевает при $-114,2^{\circ}\text{C}$. Он несколько тяжелее воздуха: 1 л HCl имеет массу 1,64 г. Молекула HCl весьма прочна и распадается на хлор и водород лишь при 1500°C . Хлороводород хорошо растворим в воде (до 500 объемов на один объем воды) с образованием *соляной кислоты*; на влажном воздухе он дымит, образуя с парами воды капельки кислоты.

В отсутствие влаги хлороводород не слишком активен. При нагревании на воздухе до $400-500^{\circ}\text{C}$ в присутствии хлорида меди (II) он горит:



В лабораторных условиях хлороводород получают взаимодействием сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой:



Основной промышленный способ получения хлороводорода — прямой синтез из элементов. Сырьем служит хлор и водород, получаемые одновременно при электролизе (с. 104) раствора поваренной соли.

Хлороводород — важный продукт химической промышленности. Используют его главным образом для производства соляной кислоты.

Соляная кислота — раствор хлороводорода HCl в воде — одноосновная. Это бесцветная жидкость с резким запахом HCl ; техническая кислота обычно окрашена примесями в желтый цвет. Максимальная концентрация соляной кислоты — 36% HCl , плотность $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$. Соляная кислота — одна из самых сильных кислот. Она энергично реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, образуя хлориды, например:

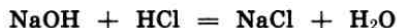


С сильными окислителями соляная кислота ведет себя как восстановитель:



Эта реакция может служить для получения хлора в лабораторных условиях.

Соляная кислота нейтрализует основания с образованием солей:



При взаимодействии с солями слабых кислот вытесняет последние:



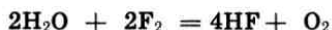
Соляная кислота — типичный представитель галогеноводородных кислот. Она является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Из-за высокой химической активности соляную кислоту хранят и перевозят в стальных сосудах, покрытых



изнутри специальной резиновой пленкой (гуммированных), или в стеклянных бутылках.

По сравнению с хлором фтор гораздо более активен. Он реагирует почти со всеми химическими элементами, со щелочными и щелочноземельными металлами даже на холоде. Некоторые металлы (Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Ni) на холоде устойчивы к действию фтора из-за образования пленки фторидов. Фтор — самый сильный окислитель из всех известных элементов. Он единственный из галогенов не способен проявлять положительные степени окисления. При нагревании фтор реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной. Фтор образует ряд соединений с кислородом, причем это единственные соединения, в которых кислород электроположителен (например, фторид кислорода OF_2). В отличие от оксидов эти соединения называют *фторидами кислорода*.

Вода горит в струе фтора бледно-фиолетовым пламенем:



Фтор взаимодействует даже с некоторыми благородными газами с образованием солеобразных фторидов (например, XeF_4).

Бром в отличие от хлора и иода проявляет максимальную положительную степень окисления +5 (например, KBrO_3). Бром непосредственно реагирует со многими элементами, наиболее энергично с алюминием:



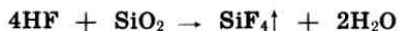
Бром чрезвычайно ядовит. Жидкий бром вызывает тяжелые ожоги. В лаборатории обычно применяют его раствор в воде — *бромную воду*.

Кристаллический иод при нагревании и нормальном давлении переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. Этот процесс называется *возгонкой* или *сублимацией*. Этим свойством иода пользуются для его очистки. В воде иод растворим плохо (в 1 л H_2O всего 0,34 г иода). Такой раствор называется *иодной водой*. Гораздо лучше иод растворим в органических растворителях. Спиртовой раствор иода применяется как антисептическое кровоостанавливающее средство.

Иод может находиться в степени окисления +1. Он в состоянии образовывать ионные соединения, например I^+NO_3^- .

Бромоводород и *иодоводород* во многом схожи с хлороводородом. При растворении в воде они образуют сильные кислоты HBr и HI . От хлора к иоду восстановительные свойства галогеноводородных кислот усиливаются.

Фтороводород в отличие от других галогеноводородов при растворении в воде образует более слабую *плавиковую* кислоту (до 10% HF). Меньшая активность плавиковой кислоты связана с образованием ассоциированных молекул H_2F_2 за счет водородных связей. Однако в некоторых случаях плавиковая кислота вступает в реакции, не характерные для других галогеноводородов. Так, она разъедает стекло, взаимодействуя с кремнеземом:



Хранят плавиковую кислоту в полиэтиленовой или тефлоновой посуде. При попадании на кожу плавиковая кислота вызывает



долго не заживающие язвы, очень ядовита. В смеси с серной кислотой она применяется для вскрытия редкометаллических руд.

Соли галогеноводородных кислот — *фториды, хлориды, бромиды и иодиды* — находят самое разнообразное применение.

Соли брома и иода широко применяются в фармацевтике.

Оксиды хлора, брома и иода при взаимодействии с водой образуют кислородсодержащие кислоты, например:



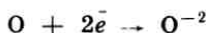
Аналитически ионы галогенов можно определить по характерным качественным реакциям. Так, при взаимодействии растворов галогенидов (кроме фторидов) с нитратом серебра образуются нерастворимые осадки, например:



AgCl — белый осадок, AgBr — светло-желтый, AgI — желтый. Хлорная вода окисляет ион Br^- до свободного брома с характерным желто-бурым окрашиванием. Иод определяют по характерной реакции с крахмалом, сопровождающейся синим окрашиванием. Хлорная вода окисляет иодид-анион до свободного иода с окрашиванием раствора в красно-фиолетовый цвет.

ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

Главная подгруппа VI группы периодической системы Д. И. Менделеева, называемая также *подгруппой кислорода*, состоит из пяти элементов: кислорода O, серы S, селена Se, теллура Te и полония Po (последний радиоактивен). Наружные электронные слои их атомов содержат 6 электронов и имеют конфигурацию s^2p^4 . Главная особенность этих элементов — способность присоединять два электрона с образованием восьмиелектронного слоя ближайшего инертного элемента, т. е. проявление степени окисления -2 :



Помимо этого, данные элементы способны проявлять и положительные степени окисления вплоть до $+6$, за исключением кислорода (только до $+2$). Элементы подгруппы кислорода относятся к неметаллам. Физические свойства простых веществ приведены в таблице 18.

Как видно из таблицы 18, физические свойства элементов закономерно изменяются с увеличением атомной массы: усиливается окраска, увеличиваются температуры плавления и кипения. Серу, селен и теллур часто называют *халькогенами*.

Важнейший элемент этой подгруппы — кислород.

Кислород (лат. *oxxygenium*) в природе имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , среднее содержание которых 99,759, 0,03 и 0,204% от общего числа атомов кислорода соответственно. В свободном состоянии встречается в виде двух аллотропных модификаций — кислорода и озона.



Т а б л и ц а 18. Физические свойства элементов главной подгруппы VI группы

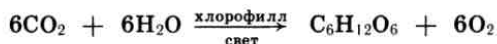
Элемент, атомный номер	Относительная атомная масса	Электронная конфигурация наружного слоя	Состояние при нормальных условиях	$t_{пл}$, °C	$t_{кин}$, °C
O, 8	15,9994	$2s^2 2p^4$	Бесцветный газ	-218,7	-181,3
S, 16	32,064	$3s^2 3p^4$	Твердое вещество желтого цвета	119,3	444,6
Se, 34	78,96	$4s^2 4p^4$	Серое кристаллическое вещество	217	685
Te, 52	127,60	$5s^2 5p^4$	Серебристо-белое кристаллическое вещество	449,9	990

Аллотропия — способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся либо числом атомов в молекуле, либо строением.

Кислород относится к первой категории аллотропных элементов. Кислород в нормальных условиях — газ без цвета и запаха, озон — газ с характерным резким, но приятным запахом.

Кислород на нашей планете играет исключительно важную роль. Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли (23,15% по массе, или 20,95% по объему, всего $1,5 \cdot 10^{18}$ кг кислорода). В гидросфере содержится $1,5 \cdot 10^{16}$ кг растворенного кислорода (т. е. 1% от атмосферного). Запасы связанного кислорода в гидросфере исключительно велики (с. 68). В земной коре 58% атомов — это атомы связанного кислорода (47,0% по массе).

Практически весь свободный кислород Земли возник и сохраняется в результате процесса фотосинтеза:



Процессы дыхания, горения и гниения связывают атмосферный кислород. Указанная выше реакция идет в обратном направлении с выделением теплоты. Сочетание процессов фотосинтеза и связывания кислорода составляет круговорот кислорода в природе.

Ядро атома кислорода содержит 8 протонов; 8 электронов его атома располагаются на электронных слоях: 2 электрона на $1s^2$ -орбитали и 6 на наружном слое (конфигурация $2s^2 2p^4$). Отрыв электронов требует очень большой энергии: только фтор способен окислить кислород с образованием дифторида кислорода OF_2 . Во всех остальных случаях степень окисления кислорода — 2. Молекула кислорода двухатомна. Замечательной особенностью молекулы O_2 является наличие двух неспаренных электронов: это приводит к *парамагнетизму* кислорода, т. е. свойству молекул ориентироваться в направлении магнитного поля. Структура молекулы кислорода следующая:



Кислород малорастворим в воде (5 объемов в 100 объемах воды), но все же лучше, чем другие газы атмосферы, поэтому вода обогащается кислородом. Плотность кислорода при нормальных условиях $\rho = 42,897$ г/л. При $-182,9^\circ\text{C}$ кислород конденсируется в бледно-голубую жидкость ($\rho = 1,13$ г/см³), а при $-218,7^\circ\text{C}$ образует синие кристаллы.

В промышленности жидкий кислород получают сжижением воздуха с помощью холодильных машин. От азота жидкий кислород можно отделить путем испарения азота за счет разницы в температурах кипения (у азота она ниже).

В лабораторных условиях кислород получают разложением перманганата калия при нагревании:



Для этой цели используют также сурик Pb_3O_4 , оксид ртути HgO , бертолетову соль KClO_3 , селитру KNO_3 .

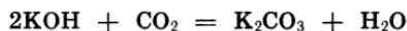
Кислород выделяется при разложении пероксида водорода (особенно бурно в присутствии катализаторов — платины, солей железа и др.):



Это явление объясняется тем, что в пероксидах имеется связь $\text{O}-\text{O}$, поэтому все они легко отщепляют кислород:



Данная реакция служит для обеспечения космонавтов кислородом (например, на кораблях «Восток» и «Восход»). Выделяющийся при дыхании оксид углерода (IV) одновременно поглощается щелочью:

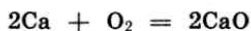


Суммарный процесс, поддерживающий кислородную атмосферу в кабине космического корабля, выражается уравнением:



Кислород — активный неметалл. Известны его соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С галогенами, криптоном, ксеноном, золотом и платиновыми металлами он непосредственно не реагирует, и их соединения получают косвенным путем. Со всеми остальными элементами кислород соединяется непосредственно. Эти процессы обычно сопровождаются выделением теплоты (экзотермичны). При одновременном выделении энергии в виде теплоты и света процесс окисления называется *горением*.

Наиболее активно окисляются щелочные и щелочноземельные металлы, причем образуются оксиды:



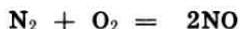


Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности (например, хром или алюминий). Образующаяся пленка оксида препятствует дальнейшему взаимодействию. Повышение температуры и уменьшение размеров частиц металла всегда ускоряют окисление. Так, железо в нормальных условиях окисляется медленно. При температуре же красного каления (400°C) железная проволока горит в кислороде:



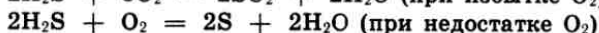
Тонкодисперсный железный порошок (*пирофорное железо*) самовоспламеняется на воздухе уже при обычной температуре.

При нагревании сера, углерод и фосфор горят в кислороде. Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200°C или в электрическом разряде:



О реакции кислорода с водородом рассказывается на странице 68.

Водородные соединения горят в кислороде, например:



Последняя реакция — основной процесс сгорания природного газа.

Кислород находит самое разнообразное применение: при выплавке чугуна и стали (дутое), при обжиге сульфидных руд в производстве цветных металлов, в ацетиленовых горелках ($t = 3000^\circ\text{C}$). Жидкий кислород — окислитель топлива в ракетных двигателях. Кислород применяется в медицинской практике и различных химических производствах. Соединения кислорода — оксиды металлов — составляют основу современных неорганических материалов для электронной техники.

Остальные элементы подгруппы кислорода в значительной мере отличаются от него по свойствам. Главное их отличие состоит в способности проявлять положительные степени окисления, вплоть до +6, за счет отдачи электронов наружного электронного слоя. Важнейшим элементом среди них (и наиболее типичным) является сера. Природная сера (лат. sulfur) состоит из четырех стабильных изотопов: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), ^{36}S (0,02%). Русское название элемента происходит от древнеиндийского (санскритск.) «сира» — светло-желтый. В номенклатуре химических соединений производные серы часто обозначаются приставкой «тио» (от греч. «тейон» — *божественный*).

Сера — очень распространенный элемент: земная кора содержит 0,047% серы по массе, а Земля в целом — 0,7%. Главная масса серы находится в глубинах Земли, в ее мантии, между корой и ядром на глубине 1200—1300 км. Здесь залегают мощные слои сульфидов металлов. В земной коре встречается как свободная (самородная) сера, так и сульфидные руды: пирит FeS_2 , медный колчедан (халькопирит) CuFeS_2 , галенит (свинцовый блеск) PbS , цинковая



обманка (сфалерит) ZnS . Большие количества серы содержатся в залежах нерастворимых сульфатов: гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрита $CaSO_4$ и барита $BaSO_4$. В морской воде растворены сульфаты магния, натрия и калия. В вулканических газах обнаруживают сероводород H_2S и оксид серы (IV) SO_2 .

Круговорот серы в природе поддерживается микроорганизмами. При их участии сульфиды окисляются до сульфатов, сульфаты поглощаются живыми организмами, где сера восстанавливается и входит в состав белков. При гниении отмерших организмов сера возвращается в круговорот.

Молекула серы при обычных условиях и до $150^\circ C$ состоит из 8 атомов, соединенных в виде кольца (типа короны). В парах серы при $t_{кип} = 444,6^\circ C$ присутствуют также молекулы S_6 , S_4 и S_2 , причем с повышением температуры многоатомные молекулы распадаются и при $900^\circ C$ существуют лишь молекулы S_2 . При дальнейшем нагревании они диссоциируют на атомы. При этом окраска паров серы изменяется от оранжевой до бесцветной. Это объясняется тем, что сера относится к числу элементов, проявляющих аллотропию. Молекулы серы при комнатной температуре образуют кристаллы ромбической α -S ($\rho = 2,07 \text{ г/см}^3$). При $95,5^\circ C$ α -S превращается в моноклинную β -S ($\rho = 1,96 \text{ г/см}^3$). β -S плавится при $119,3^\circ C$. Расплавленная сера при $187^\circ C$ становится очень вязкой и при этом темнеет. Считают, что при этом кольца S_8 разрываются и происходит полимеризация:



Образуются спиралевидные длинные молекулы (до 10 000 атомов серы). При дальнейшем нагревании вязкость расплава уменьшается, так как длинные цепи рвутся на более короткие. При быстром охлаждении такого расплава, например при выливании расплава серы (200—300 $^\circ C$) в холодную воду, атомы серы не образуют кристаллы α -S. Вместо этого получается пластическая сера — очень эластичный материал, способный растягиваться в 10 раз по длине. Однако через несколько дней такая метастабильная (неустойчивая) пластическая сера переходит в хрупкую кристаллическую α -S.

Серя нерастворима в воде, но немного растворяется в бензине, спирте и других органических растворителях. Она хорошо растворима в жидком сероуглероде CS_2 и тетрахлориде олова $SnCl_4$. Тепло и электричество проводит плохо. Она типичный диэлектрик (изолятор). При трении о кожу сера заряжается отрицательно.

Ядро атома серы содержит 16 протонов. Из 16 электронов атома 10 находятся на внутренних слоях и образуют оболочку типа неона (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$). Наружный слой электронной оболочки атома серы содержит 6 электронов. При взаимодействии с электроположительными элементами сера способна принимать недостающие до восьмизлектронного слоя 2 электрона, проявляя, как и кислород, степень окисления -2 . Но благодаря большому радиусу и меньшей энергии связи наружных электронов сера (а также селен и теллур) способна отдавать электроны, проявляя степень окисления от $+2$ до $+6$.

Среди металлов лишь золото, платина и рутений при любых условиях устойчивы по отношению к сере. При комнатной темпера-

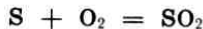


туре сера окисляет щелочные и щелочноземельные металлы, медь, серебро и ртуть с образованием сульфидов. При поджигании магниевой стружкой смесь порошков алюминия и серы бурно реагирует:



(роль катализатора может выполнить и небольшое количество тепловой воды).

Из неметаллов только азот и иод не реагируют с серой непосредственно. С кислородом, хлором и бромом реакция идет при нагревании. Сжигание серы на воздухе приводит к образованию *оксида серы (IV)*:



Оксид серы (VI) образуется в заметных количествах только в присутствии платины или оксида ванадия (V) V_2O_5 . С водородом сера реагирует при нагревании:

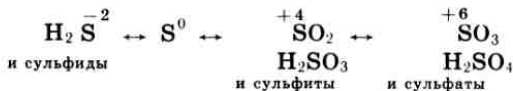


Эта реакция обратима, причем до 350°C равновесие сдвинуто вправо, а при более высоких температурах сероводород разлагается. При взаимодействии фтора с серой получается газообразный и химически инертный гексафторид SF_6 . Все остальные галогениды серы — ядовитые жидкости, легко разрушающиеся водой. Фосфор образует с серой сульфиды P_2S_3 и P_2S_5 (при нагревании без доступа воздуха). Углерод при $800\text{—}900^\circ\text{C}$ дает с серой сероуглерод CS_2 (аналог оксида углерода (IV) CO_2).

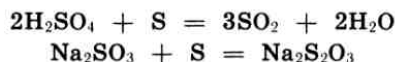
Элементарная сера — восстановитель. Она реагирует с такими сильными окислителями, как HNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 и т. п.:



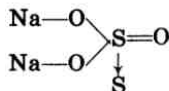
Для серы характерны окислительно-восстановительные реакции, при которых степень ее окисления изменяется по цепочке $-2, 0, +4, +6$:



Атомы серы в разных степенях окисления способны реагировать между собой, например:

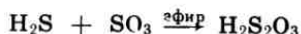


Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ содержит один атом серы формально в степени окисления $+6$, а другой — в степени -2 :





Фактически связь сера — сера носит донорно-акцепторный характер. Строение иона $[S_2O_3]^{2-}$ таково, что три атома кислорода и один атом серы образуют пирамиду, в центре которой находится второй атом серы. Эту пирамиду можно рассматривать как искаженный тетраэдр — аналог иона SO_4^{2-} , в котором один из атомов кислорода заменен на атом серы. Свободная *тиосерная кислота* неустойчива, но раствор ее может быть получен в безводном эфире из H_2S и SO_3 :



Для соединений серы характерна способность к образованию связи между атомами серы (ср. аналогичные пероксиды). При этом образуются полисульфиды:



Одним из таких полисульфидов является пирит FeS_2 .

Серу применяется главным образом для производства серной кислоты H_2SO_4 — одного из основных продуктов химической промышленности. Примерно четверть мирового производства серы идет на получение гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$, необходимого для получения бумаги. Сера также применяется для вулканизации каучука в производстве резины, для производства спичек, ядохимикатов и в других областях органического синтеза.

Важнейшее соединение серы — *серная кислота* H_2SO_4 . Это сильная двухосновная кислота, отвечающая степени окисления серы +6. Безводная серная кислота — вязкая, маслообразная, бесцветная жидкость, $\rho = 1,9203 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 10,45^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 296,2^\circ\text{C}$. Серная кислота образуется при взаимодействии оксида серы (VI) SO_3 с водой:



Серная кислота смешивается с водой в любых отношениях, причем растворение идет с большим выделением теплоты. При приготовлении растворов серной кислоты ее *всегда приливают к воде*, а не наоборот, во избежание разбрызгивания из-за вскипания воды (при попадании на кожу H_2SO_4 вызывает тяжелые ожоги). Благодаря более высокой температуре кипения по сравнению с другими сильными кислотами серная кислота при нагревании вытесняет их из солей:

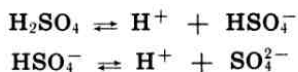


Газообразные HCl и HF выделяются уже при комнатной температуре:



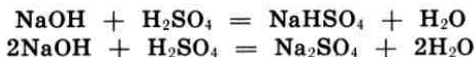
Таким образом, серная кислота позволяет получать другие кислоты из их солей.

В водных растворах серная кислота диссоциирует ступенчато, с образованием двух типов анионов: гидросульфат- и сульфат-ионов:





При взаимодействии с основаниями получаются соответственно кислоты (*гидросульфаты*) и средние (*сульфаты*) соли:



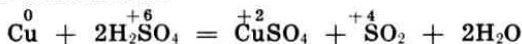
Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода (кроме свинца):



Свинец не растворяется в разбавленной кислоте из-за образования пленки малорастворимого сульфата PbSO_4 . В концентрированной серной кислоте этот сульфат (как и многие другие труднорастворимые сульфаты) растворим — реакция идет с образованием гидросульфата:



С большинством металлов концентрированная серная кислота реагирует как окислитель:



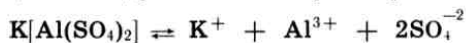
Железо не реагирует с концентрированной H_2SO_4 из-за появления защитной пленки оксида железа (III). Это позволяет хранить и транспортировать концентрированную кислоту в стальных цистернах (наиболее устойчивы кремнийсодержащие стали).

Окислительные свойства серной кислоты проявляются и при взаимодействии с другими восстановителями (S, C, H_2S , HBr, HI и т. д.):



Сильные восстановители могут превратить H_2SO_4 не только в $\overset{+4}{\text{SO}_2}$, но и в серу $\overset{0}{\text{S}}$ или сероводород $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$.

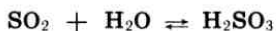
Соли серной кислоты — *сульфаты* — находят разнообразное применение. Особенно интересны двойные сульфаты — квасцы (например, $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$). Кристаллы квасцов построены так, что один из металлов (трехвалентные хром, алюминий, железо) образует вместе с кислотным остатком комплексный анион $[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]^-$, занимающий определенное место в кристаллической решетке. При растворении в воде квасцы диссоциируют на одно- и трехвалентные катионы и сульфат-анионы, т. е. ведут себя как растворы смеси сульфатов:



Производство серной кислоты рассмотрено подробно на странице 209.

Серная кислота применяется для производства удобрений (~40% всей кислоты), других кислот, взрывчатых веществ, в гидрометаллургии, в производстве искусственного волокна, в качестве электролита в аккумуляторах.

В отличие от оксида серы (VI) SO_3 оксид серы (IV) SO_2 образует слабую, нестойкую *сернистую кислоту*, существующую только в растворе:





При кипении раствора сернистая кислота полностью разлагается. Сернистая кислота, как и серная, двухосновна и образует два ряда солей (гидросульфиты и сульфиты), используемые для отбеливания тканей, бумаги и т. д. Сернистый газ SO_2 , образующийся при обжиге сульфидных руд, служит сырьем для производства серной кислоты.

Сернистый газ используется для уничтожения вредных насекомых и микроорганизмов (окуривание серой). Очистка промышленных газов от SO_2 необходима с санитарной точки зрения, так как сернистый газ отравляет атмосферу. Проблема защиты окружающей среды не в последнюю очередь связана с ликвидацией выбросов SO_2 в атмосферу.

ПОДГРУППА АЗОТА

Главная подгруппа V группы периодической системы Д. И. Менделеева включает пять элементов: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьму Sb и висмут Bi. Каждый из этих элементов на наружном слое имеет 5 электронов (конфигурация s^2p^3). С увеличением атомного номера свойства элементов этой подгруппы закономерно изменяются: увеличивается плотность, усиливается окраска, уменьшается электроотрицательность. Азот и фосфор — типичные неметаллы, висмут имеет больше металлических свойств. Мышьяк и сурьма занимают промежуточное положение. Многие их соединения обладают полупроводниковыми свойствами. Физические свойства элементов приведены в таблице 19.

Таблица 19. Физические свойства элементов подгруппы азота

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	Атомный радиус, нм	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	Состояние при нормальных условиях
N	7	14,0067	0,071	1,0	-210	-195,5	Бесцветный газ
P	15	30,9798	0,131	1,82 (бел.) 2,20(кр.)	44,2	257	Твердое кристаллическое вещество белого или красного цвета
As	33	74,9216	0,148	1,97 (жел.) 5,72 (сер.)	817 ($36 \times 10^6 \text{ Па}$)	615	Твердое вещество желтого или серого цвета
Sb	51	121,75	0,161	6,7	631	1635	Кристаллическое вещество с металлическим блеском
Bi	83	208,9804	0,182	9,8	271	155	Мягкий серый металл

Азот (лат. nitrogenium) в свободном состоянии — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Природный азот — смесь двух стабильных изотопов: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%).



Азот — основной компонент атмосферы Земли (78,09% по объему, или 75,6% по массе, всего около $4 \cdot 10^{15}$ т). В космосе он занимает четвертое место вслед за водородом, гелием и кислородом. Свободный азот вместе с аммиаком NH_3 и хлоридом аммония NH_4Cl присутствует в вулканических газах. Органические соединения азота содержатся в нефти и угле. В живых организмах его до 0,3% в виде соединений. Присутствие связанного азота в почве — обязательное условие земледелия. Растения, получая азот из почвы в виде минеральных солей, используют его для синтеза белков, витаминов и других жизненно важных веществ.

Помимо атмосферного азота, природные источники этого элемента ограничены всего двумя минеральными месторождениями — чилийской (NaNO_3) и индийской (KNO_3) селитрой.

Свободный азот несколько легче воздуха. Он плохо растворим в воде (~ 2 объема N_2 на 100 объемов воды). Прочность молекулы азота N_2 велика. Даже при 3300°C только одна из тысяч молекул N_2 распадается на атомы. Поэтому свободный азот в обычных условиях инертен к подавляющему большинству веществ. Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул путем нагревания, облучения, действия катализатора или другими способами. Из металлов свободный азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:



С натрием, кальцием и магнием реакция идет только при нагревании.

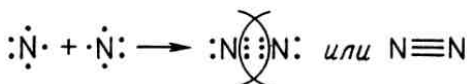
С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге (или при грозном разряде в атмосфере):



С водородом реакция идет при нагревании под давлением и в присутствии катализатора:

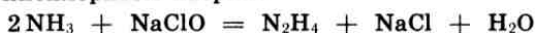


Пропуская азот через раскаленный кокс, можно получить циан (дициан) — соединение азота с углеродом $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. С другими неметаллами (кроме бора) свободный азот не реагирует. Причина инертности молекулярного азота — крайне прочная ковалентная связь, осуществляемая тремя парами электронов:



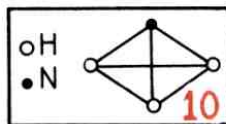
Атомный азот — активный неметалл. Его электроотрицательность (3,0) уступает только кислороду и фтору. Электронная конфигурация азота $1s^2 2s^2 2p^3$ предполагает возможность широкой вариации степени окисления от -3 до $+5$.

С водородом азот образует два соединения: аммиак NH_3 и гидразин N_2H_4 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$). Последний может быть получен при окислении аммиака гипохлоритом натрия:





Аммиак — важнейшее соединение азота. В обычных условиях бесцветный газ, легче воздуха, с резким запахом и едким вкусом. Аммиак сжижается при $-33,35^{\circ}\text{C}$ и затвердевает при $-77,7^{\circ}\text{C}$. При давлении $9 \cdot 10^5$ Па аммиак сжижается уже при комнатной температуре. Хорошо растворим в воде (700 объемов в одном объеме H_2O), в спиртах, бензоле, ацетоне.



Молекула аммиака имеет форму пирамиды, в основании которой лежит треугольник из атомов водорода, а в вершине — атом азота **10**.

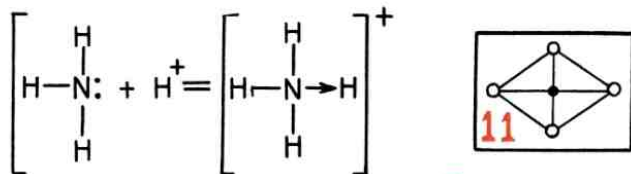
Молекула NH_3 поляризована — общие электронные пары сдвинуты к атому азота. Кроме этого, у атома азота остается неподеленная

пара электронов $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} : \text{H}$. Это дополнительно увеличивает полярность

и обуславливает многие свойства аммиака. С полярностью молекул NH_3 связана легкость его сжижения (за счет притяжения разноименно заряженных частей соседних молекул). По этой же причине аммиак имеет высокую теплоту парообразования — $23,37$ кДж/моль. Жидкий аммиак, подобно воде, хороший растворитель ионных соединений. Молекулы в жидком аммиаке ассоциированы за счет образования водородных связей.

Молекула аммиака способна к *структурной инверсии*, т. е. атом азота постоянно перемещается перпендикулярно плоскости основания пирамиды, оказываясь то над ней, то под ней. Эта инверсия сопровождается излучением в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ), что послужило основой для создания мазера — генератора излучения, аналогичного лазера.

Аммиак — очень реакционноспособное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (благодаря неподеленной паре электронов). Типичный пример такой реакции — образование иона *аммония* путем присоединения иона водорода к молекуле NH_3 :



Строение иона аммония показано на рисунке **11** (правильный тетраэдр). Все связи N—H равноценны и ковалентны. Этот тип связи назван *донорно-акцепторным*. Атом азота — донор (дающий пару электронов), ион водорода — акцептор.

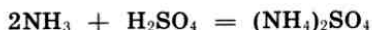
При растворении аммиака в воде образуется гидроксид аммония:



Этот раствор обладает щелочными свойствами (подобно щелочам NaOH и KOH). Ион аммония — аналог ионов щелочных металлов.



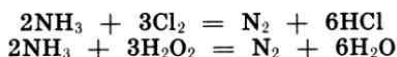
При нейтрализации раствора аммиака кислотами образуются растворы солей аммония:



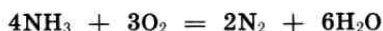
С галогеноводородами реагирует и сухой аммиак с образованием галогенидов аммония, например хлорида аммония (нашатырь):



Аммиак — сильный восстановитель. При нагревании с хлором, бромом, пероксидом водорода образуется свободный азот:



В кислороде аммиак горит:



В присутствии катализатора (сплав платины с родием) окисление идет дальше:



В промышленности аммиак получают прямым синтезом из азота и водорода (с. 210). Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и азотных удобрений — нитрата аммония NH_4NO_3 и карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

В кислородных соединениях азот проявляет степень окисления от +1 до +5. Оксид азота (I) N_2O и оксид азота (II) NO — бесцветные газы, оксид азота (III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, оксид азота (V) N_2O_5 — прозрачные бесцветные кристаллы.

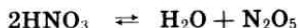
Строение оксидов азота различно. Например, молекула N_2O имеет линейное строение $:\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\text{O}:$. В нем азот находится формально в двух разных степенях окисления: +5 и -3. Фактически одна из связей между атомами азота донорно-акцепторная. Молекулы NO и NO_2 имеют неспаренный электрон и способны образовывать катионы NO^+ (нитрозоний) и NO_2^+ (нитроний). Соответственно образуются соли, например перхлораты $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$. В молекуле N_2O_3 один из атомов азота имеет степень окисления +2, а другой +4, причем неспаренные электроны оксидов NO и NO_2 образуют ковалентную связь $\text{O}_2\text{N}:\text{NO}$. Эти оксиды склонны к димеризации: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами. N_2O_3 , взаимодействуя с водой, образует слабую, неустойчивую азотистую кислоту HNO_2 . Ее соли — нитриты — устойчивы.

Важнейшее кислородное соединение азота — азотная кислота HNO_3 . Это сильная одноосновная кислота. Степень окисления азота в ней +5. Ей соответствует оксид азота (V) N_2O_5 . В свободном состоянии кислота HNO_3 — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах, присутствует в дождевой воде. Плотность безводной кислоты — $1,52 \text{ г/см}^3$. Она кипит при 84°C с разложением, замерзает при



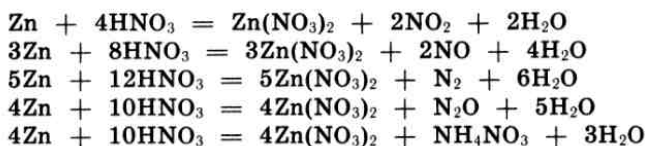
— 41,15°C. Кислота смешивается с водой в любых отношениях. Получить безводную кислоту перегонкой растворов нельзя из-за образования *азеотропной* (нераздельно кипящей) смеси (69% HNO_3 + 31% H_2O). Концентрированную HNO_3 получают перегонкой с серной кислотой, безводную — вымораживанием. Чистая HNO_3 устойчива лишь в твердом виде. В расплавленном состоянии она частично разлагается:



Под действием света азотная кислота разлагается с выделением NO_2 , приобретая бурый цвет:



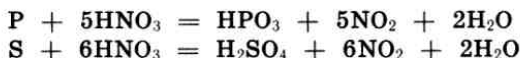
Азотная кислота — сильный окислитель. При взаимодействии с металлами только часть ее расходуется на образование соответствующей соли — нитрата, другая же часть выступает как окислитель, восстанавливаясь в зависимости от природы металла и концентрации кислоты до NO_2 , NO , N_2 и даже NH_3 :



Разбавление

Реакции приведены в порядке уменьшения концентрации кислоты.

Концентрированная азотная кислота окисляет неметаллы до высших степеней окисления:



Не подвергаются действию HNO_3 только золото, платина, родий, рутений, иридий и тантал. Концентрированная кислота пассивирует алюминий, железо и хром из-за образования нерастворимых пленок оксидов:



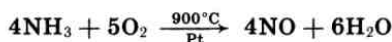
Поэтому транспортируют и хранят азотную кислоту в стальных цистернах.

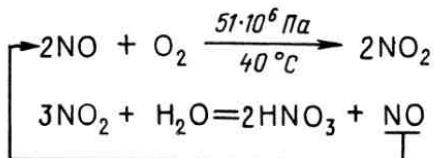
Концентрированная азотная кислота окисляет соляную:



Смесь HNO_3 и HCl (1 : 3) называется *царской водкой*. Это еще более сильный окислитель. Она растворяет даже золото. Многие органические вещества — бумага, солома, хлопок, скипидар — энергично окисляются азотной кислотой, вплоть до загорания. Соли азотной кислоты — *нитраты*.

В промышленности азотную кислоту получают окислением аммиака (с. 210):





Главный потребитель азотной кислоты — химическая промышленность: производство удобрений, красителей, синтетических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и т. д.

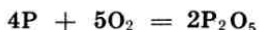
Фосфор (лат. phosphorus) — один из наиболее распространенных элементов в земной коре (0,093% по массе). Известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P . В свободном состоянии в природе фосфор не встречается из-за высокой химической активности. В связанном виде он входит в состав около 200 минералов, главным образом апатитов $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2$ и фосфоритов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Большие запасы апатитов в СССР находятся на Кольском полуострове. Организм человека содержит около 1,5 кг фосфора, преимущественно в костной ткани.

Фосфор образует целый ряд аллотропных модификаций. Главные из них — белый, красный и черный фосфор. Физические свойства аллотропных модификаций фосфора приведены в таблице 20. При высоких давлениях можно получить еще несколько аморфных модификаций фосфора.

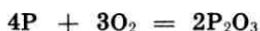
Т а б л и ц а 20. Физические свойства фосфора

Аллотропная модификация	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	Внешний вид и характерные признаки
Белый	1,73	44,1	280,5	Белый кристаллический порошок, ядовит, самовозгорается на воздухе. При 280—300°C переходит в красный Красный кристаллический или аморфный порошок, неядовит. При 220°C и $12 \cdot 10^8$ Па переходит в черный фосфор. Загорается на воздухе только при поджигании Графитоподобная структура. При нормальных условиях — полупроводник, под давлением проводит электрический ток как металл
Красный	2,3	590	Возгоняется около 400°C	
Черный	2,7	При нагревании переходит в красный фосфор		

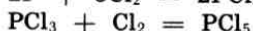
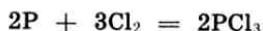
Наружный электронный слой атома фосфора содержит 5 электронов ($3s^2 3p^3$). В соединениях соответственно проявляются степени окисления +5, +3 и -3. Высокие степени окисления предопределяют преимущественно ковалентный тип связи фосфора с другими элементами. В воде фосфор не растворяется и с ней не реагирует. На воздухе фосфор горит с образованием оксида фосфора (V):



При недостатке воздуха образуется оксид фосфора (III):

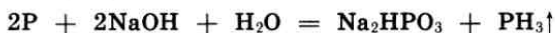


Медленное окисление паров фосфора сопровождается свечением. Это связано с тем, что при реакции фосфора с кислородом часть энергии выделяется в виде света. С галогенами фосфор образует *три- и пентагалогениды*:



Реакция протекает очень бурно: в хлоре фосфор горит, а со фтором реагирует со взрывом. При сплавлении с серой фосфор образует сульфиды различного состава, а с металлами (при нагревании без доступа воздуха) — *фосфиды*.

В обычных условиях фосфор не взаимодействует с водородом. Однако при реакции со щелочами образуется аналог аммиака — очень ядовитый *фосфин* PH_3 :



Фосфин способен образовывать донорно-акцепторную связь, однако гораздо более слабую, чем у аммиака. С безводными сильными кислотами (не окислителями!) он дает соли *фосфония*:



Азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты:



Это самый распространенный лабораторный способ получения фосфорной кислоты.

С солями-окислителями фосфор реагирует с сильным взрывом, что может привести к несчастному случаю, поэтому его нельзя хранить вместе или смешивать, например, с бертолетовой солью:



Основные соединения фосфора — это оксид фосфора (V), кислородные кислоты и их соли.

Оксид фосфора (V) — белое кристаллическое вещество. Он не может быть получен дегидратацией фосфорных кислот из-за высокой экзотермичности реакции его с водой. На этом основано практическое применение оксида фосфора (V) как осушителя. В этом отношении он превосходит все вещества; он отнимает от сложных веществ даже связанную воду, например:



Многие органические вещества обугливаются при воздействии оксида фосфора (V). Он может вызвать сильные ожоги при попа-

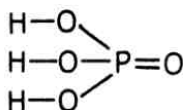


дании на кожу. Формула P_2O_5 не отражает истинного строения оксида фосфора (V). Он имеет несколько полимерных модификаций. В парах образуется димерная молекула P_4O_{10} . При охлаждении этого оксида появляются хлопьевидные, легко возгоняющиеся мелкие кристаллы. Эта модификация называется «летучей».

В зависимости от соотношения числа молекул воды и оксида фосфора (V) P_2O_5 образуется несколько типов фосфорных кислот. При растворении P_2O_5 образуется ортофосфорная (фосфорная) кислота:

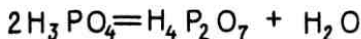
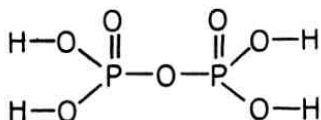


Ортофосфорная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. От других фосфорных кислот ее можно отличить по реакции с нитратом серебра — образуется желтый осадок Ag_3PO_4 . Все остальные фосфорные кислоты образуют белые осадки. Это трехосновная кислота:

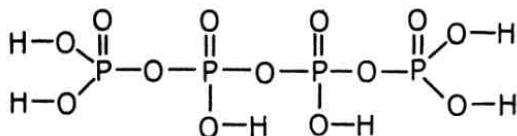


Соответственно получается три ряда солей — *фосфатов*: однозамещенные (дигидрофосфаты) — NaH_2PO_4 , двухзамещенные (гидрофосфаты) — Na_2HPO_4 и трехзамещенные — Na_3PO_4 .

При упаривании ортофосфорной кислоты образуется *дифосфорная (пирофосфорная) кислота*:



Дифосфорная кислота более сильная, чем ортофосфорная. Она четырехосновна. Могут быть получены и *полифосфорные кислоты*, для молекул которых характерно образование линейных цепочек $-O-P-O-P-O-$, например:



тетрафосфорная кислота

Сила полифосфорных кислот возрастает с увеличением числа атомов фосфора в цепочке. При недостатке воды образуется полимерная *метафосфорная кислота* в виде стеклообразной массы, хорошо растворимой в воде:

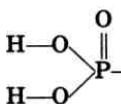


где n от 3 до 8.

Оксид фосфора (III) также образует димерные молекулы P_4O_6 . Это белая кристаллическая масса, плавящаяся при 238°C . При взаимодействии с холодной водой получают *фосфористые кислоты* аналогично фосфорной кислоте. Соли их называются *фосфитами*.

Ортофосфористая кислота H_3PO_3 — слабая двухосновная кислота, сильный восстановитель. При нагревании ее в водном растворе выделяется водород:



Ее структурная формула  показывает, что только

два атома водорода способны замещаться на металл. Эту кислоту можно рассматривать как производное фосфония, так как она содержит связь $\text{P}-\text{H}$. При нагревании безводной кислоты действительно происходит реакция диспропорционирования (т. е. самоокисления-самовосстановления) с образованием фосфина и ортофосфорной кислоты:

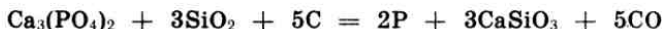


Интересно, что косвенным путем можно получить соли одно-

основной фосфорноватистой кислоты , в молекуле

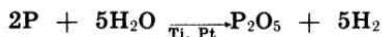
которой только один атом водорода кислотный. Эти соли называются гипофосфитами и являются самыми сильными восстановителями. Например, гипофосфит аммония в кислом растворе восстанавливает медный купорос до гидроксида меди.

Фосфор — один из основных элементов минеральных удобрений. Производство фосфорных удобрений — основное производство агрохимии. Элементарный фосфор получают в промышленности восстановлением фосфоритов и апатитов коксом в электропечах при $1400-1600^\circ\text{C}$. В шихту добавляется кремнезем SiO_2 для связывания в шлак кальция:



Далее белый фосфор идет на производство ортофосфорной кислоты. Классический промышленный метод — термическое окисление фосфора с последующим поглощением оксида фосфора (V) водой.

Другой способ заключается в окислении фосфора водяным паром при $600-900^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов:





Ортофосфорная кислота — важнейший полупродукт производства фосфорных удобрений.

Наиболее распространенные фосфорные удобрения — *суперфосфат*, *преципитат* и *фосфоритная мука*. Простой суперфосфат — смесь дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, гидрофосфата кальция CaHPO_4 , фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также апатита, гипса и других примесей. Его получают, обрабатывая фосфориты и апатиты серной кислотой. При обработке минеральных фосфоритов фосфорной кислотой получают двойной суперфосфат, содержащий до 50% активного P_2O_5 . При гашении фосфорной кислоты известью получают преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Более важное значение имеют сложные удобрения (т. е. содержащие одновременно азот и фосфор или азот, фосфор и калий — основные компоненты удобрений). Из них наиболее известны *аммофос* — смесь моно- и диаммонийфосфатов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, которая содержит 58% P_2O_5 и 15% N, и *нитрофоска* — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaHPO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 , KCl. Аммофос получается обработкой фосфорной кислоты аммиаком.

Мировое производство минеральных удобрений составляет около 100 млн. т (в пересчете на N, K_2O , P_2O_5).

Мышьяк, сурьму и висмут получают в качестве побочных продуктов при переработке руд металлов. Их практическое применение — полупроводниковая электронная техника.

ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

Главная подгруппа IV группы периодической системы содержит углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Наружный электронный слой этих элементов содержит 4 электрона (конфигурация s^2p^2). С увеличением атомного номера свойства элементов закономерно изменяются. Так, углерод и кремний — типичные неметаллы, олово и свинец — металлы. Германий занимает промежуточное положение. В соединениях эти элементы проявляют степени окисления +4, +2, последняя характерна только для металлов. Формула простейших водородных соединений — ЭH_4 , причем связи Э—H ковалентны и равноценны вследствие гибридизации s- и p-орбиталей с образованием направленных под тетраэдрическими углами sp^3 -орбиталей.

Физические свойства элементов приведены в таблице 21.

Родоначальник подгруппы — углерод C (лат. *carboneum*) существует в свободном виде в двух аллотропных модификациях — графит и алмаз, — резко различающихся по строению и свойствам (см. ниже). Углерод — один из важнейших элементов в природе. Его соединения составляют основу живой природы — флоры и фауны.

В земной коре содержится 0,023% углерода по массе. Природные неорганические соединения углерода — карбонаты. Их содержание в земной коре около 10^{16} т. Много углерода в горючих ископаемых: углях, нефти, торфе, сланцах и природных газах (около 10^{13} т). Это ископаемые продукты разложения остатков растительного мира Земли древнейших времен. Некоторые каменные угли — антрациты — содержат до 98% чистого углерода. Алмазы на Земле крайне редки. Крупные алмазы очень дорогие. Самый большой из найден-



Таблица 21. Физические свойства элементов подгруппы углерода

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность г/см ³	Внешний вид и характерные признаки
C	6	12,011	Возгоняется при 3700°C		3,575 (алмаз) 2,265 (графит)	Алмаз — блестящие прозрачные кристаллы. Царапает все твердые тела, изолятор. Графит — черная чешуйчатая масса, проводит электрический ток
Si	14	28,086	1417	2600	2,337	Бурый порошок или серые кристаллы, полупроводник
Ge	32	72,59	937,5	2700	5,327	Серовато-белые кристаллы с серебристым блеском, полупроводник
Sn	50	118,69	231,9	2270	7,29(белое) 5,85(серое)	Серебристо-белый мягкий металл
Pb	82	207,2	327,4	1725	11,34	Серый тяжелый металл, самый мягкий среди металлов

ных до сих пор алмаз — Куллинан массой 621,2 г. Графит встречается в природе в виде залежей, загрязненных минеральными примесями. В живых организмах находится в среднем ~18% углерода по массе.

В виде оксида углерода (IV) CO_2 (углекислого газа) углерод входит в состав атмосферы (0,03% по объему). В гидросфере растворено в 60 раз больше углекислого газа, чем его находится в атмосфере.

Растения поглощают на свету оксид углерода (IV). Процесс усвоения этого оксида, воды и минеральных солей под действием солнечной энергии с образованием углеводов, белков и жиров называется *фотосинтезом*. Ежегодно мировая флора потребляет около 10^{13} кг углерода. В то же время углекислый газ непрерывно пополняет атмосферу за счет жизнедеятельности животных и растений, промышленной деятельности человека, процессов разложения органических соединений и вулканической активности. В результате происходит постоянный круговорот углерода в природе.

Углерод распространен и в открытом космосе. Простейшие соединения углерода (метан CH_4 , оксид углерода (IV) CO_2) обнаружены в составе почти всех планет солнечной системы и Солнца. Установлено присутствие углерода и его соединений в звездах, кометах и туманностях. Углерод и его соединения обнаружены в метеоритах. Присутствие углерода в звездном веществе — продукт термоядерного синтеза.



Углерод имеет два устойчивых изотопа: ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Очень важен радиоактивный изотоп углерода ^{14}C , испускающий β -лучи (электроны) с периодом полураспада $T_{1/2} = 5570$ лет. С помощью радиоуглеродного анализа путем определения концентрации изотопа ^{14}C ученые смогли довольно точно датировать возраст углеродсодержащих пород, археологических и палеонтологических находок, геологических событий.

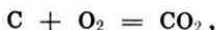
Атом углерода имеет 6 электронов, 2 из которых образуют внутренний ($1s^2$) слой, а 4 ($2s^2 2p^2$) — наружный. Связи углерода с другими элементами преимущественно ковалентны. Обычная валентность углерода — IV. С наиболее активными металлами углерод проявляет степень окисления —4 (например, в карбиде алюминия Al_4C_3). Замечательная особенность атома углерода — способность соединяться между собой с образованием прочных длинных цепей, в том числе замкнутых. Число таких соединений огромно, все они составляют предмет органической химии (с. 116).

Различие аллотропных модификаций углерода — яркий пример влияния кристаллического строения твердых веществ на их физические свойства. В графите атомы углерода расположены в параллельных слоях, образуя гексагональную сетку. Внутри слоя атомы связаны гораздо сильнее, чем один слой с другим, поэтому свойства графита сильно анизотропны, т. е. различаются по разным направлениям. Так, способность графита к расслаиванию связана с разрывом более слабых межслойных связей по плоскостям скольжения.

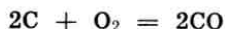
В кристалле алмаза все связи эквивалентны и очень прочны. Атомы образуют непрерывный трехмерный каркас, образованный сочлененными тетраэдрами. Алмаз — самое твердое вещество, найденное в природе. Его кристаллы сильно преломляют свет, поэтому алмаз, погруженный в воду, на свету практически незаметен. При нагревании без доступа воздуха выше 1000°C алмаз переходит в графит. А при очень высоких давлениях (выше $2 \cdot 10^{10}$ Па) и нагревании без доступа воздуха из графита может быть получен искусственный алмаз. Помимо алмаза и графита, искусственно получена гексагональная разновидность алмаза — карбин.

В состав древесного угля, сажи и кокса входят очень мелкие кристаллы графита с очень большой поверхностью (аморфный углерод). Уголь, обладающий способностью поглощать своей поверхностью значительные количества других веществ, называется *активированным*, а явление — *адсорбцией*.

В нормальных условиях углерод весьма инертен, однако при высокой температуре он взаимодействует со многими элементами. Самой реакционноспособной формой является аморфный углерод, менее активен графит, самый устойчивый алмаз. Аморфный углерод загорается на воздухе при $300\text{—}800^\circ\text{C}$, графит — при $600\text{—}700^\circ\text{C}$, алмаз — выше 850°C . В избытке воздуха образуется оксид углерода (IV):



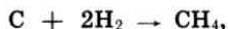
при недостатке — оксид углерода (II):





Обе реакции сильно экзотермичны, т. е. сопровождаются выделением теплоты и света.

Взаимодействие графита с водородом происходит только при высоких температурах в присутствии катализаторов (Ni или Pt). При 600—1000°C получается главным образом метан:



при 1500—2000°C — ацетилен:



Варьируя температуру и давление, можно получить и другие углеводороды, например этан C_2H_6 и бензол C_6H_6 . Алмаз с водородом не реагирует.

При взаимодействии углерода с серой при 700—1000°C образуется *сероуглерод*:



При электрическом разряде между графитовыми электродами в атмосфере азота образуется крайне ядовитый *циан*:



Фтор не реагирует с алмазом. С аморфным углеродом при комнатной температуре (с графитом — выше 900°C) получается тетрафторметан:



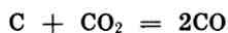
Многие металлы при высоких температурах образуют с углеродом *карбиды*:



Углерод — сильный восстановитель. При нагревании с водяным паром он вытесняет из воды водород:



При нагревании углерода в атмосфере оксида углерода (IV) образуется *угарный газ*:



Две последние реакции лежат в основе газификации твердого топлива.

Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:



Так протекают реакции с оксидами кадмия, меди, свинца. При взаимодействии углерода с оксидами кальция, ванадия, тантала получаются *карбиды*:





Углерод устойчив к щелочам и кислотам. Только концентрированные азотная и серная кислоты окисляют аморфный углерод при 100°C .

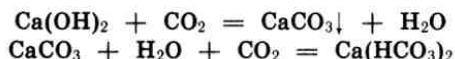
К неорганическим соединениям углерода относят его оксиды, соли *угольной*, *синильной* HCN и *роданистоводородной* HCNS кислот, карбиды и некоторые другие вещества.

Высший *оксид углерода (IV)* CO_2 (углекислый газ) — бесцветный газ, имеющий слабокислый запах и вкус. Он в 1,5 раза тяжелее воздуха ($\rho = 1,98$ г/л). В одном объеме воды при 20°C растворяется 0,88 объема CO_2 . При охлаждении в условиях нормального давления газ затвердевает при $-78,515^{\circ}\text{C}$, минуя жидкое состояние. Твердый оксид углерода (IV) — снегообразная масса, называемая *сухим льдом*. Жидкий CO_2 образуется только под давлением (при 20°C , $58,46 \cdot 10^5$ Па).

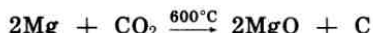
Оксид углерода (IV) — кислотный оксид, ему соответствует двухосновная угольная кислота. Растворение оксида углерода (IV) — обратимая реакция:



Равновесие при комнатной температуре на 99% сдвинуто влево. С сильными основаниями оксид углерода (IV) энергично реагирует с образованием солей угольной кислоты — *карбонатов* и *гидрокарбонатов*:



Наиболее активные металлы горят в оксиде углерода (IV):



В других отношениях этот газ инертен.

При содержании в воздухе 4% по объему CO_2 вызывает болезненные явления, при концентрации CO_2 выше 10% появляется удушье.

Оксид углерода (IV) — конечный продукт дыхания растений и животных, а также процессов горения, гниения и брожения. Образование CO_2 — одна из стадий круговорота углерода в природе.

В лаборатории оксид углерода (IV) получают взаимодействием карбоната кальция (мел, мрамор) с соляной кислотой:



В промышленности этот оксид получают при обжиге известняка:

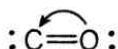


Большие количества оксида углерода (IV) идут на производство соды и сухого льда.

При неполном окислении углерода образуется *оксид углерода (II)* CO (угарный газ). Он не имеет цвета и запаха. Плотность его 1,25 г/л, $t_{\text{кип}} = -191,5^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -205^{\circ}\text{C}$. В воде он плохо растворим. Формальная степень окисления углерода +2 не отражает строения молекулы оксида углерода (II). В молекуле CO , помимо двойной



связи, образованной обобществлением электронов углерода и кислорода, имеется дополнительная, третья донорно-акцепторная связь за счет неподеленной пары электронов кислорода (изображенная стрелкой):



В связи с этим молекулы CO крайне прочны. Оксид углерода (II) не является солеобразующим и не взаимодействует в обычных условиях с водой, кислотами и щелочами. При повышенных температурах он склонен к реакциям присоединения и окисления-восстановления. CO горит на воздухе синим пламенем:



Он восстанавливает металлы из их оксидов:



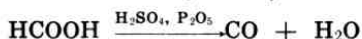
Под действием облучения, на прямом солнечном свете и в присутствии катализаторов оксид углерода (II) соединяется с хлором, образуя фосген — крайне ядовитый газ:



Со многими металлами оксид углерода CO образует летучие комплексные соединения — *карбонилы*:

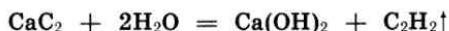


В природе оксид углерода (II) практически не встречается. Он может образоваться при обезвоживании муравьиной кислоты HCOOH (лабораторный способ получения):



В химической промышленности оксид углерода (II) служит исходным веществом при синтезе многих органических продуктов (метилового спирта и т. п.). Из CO и H₂ получают искусственный бензин. Угарный газ чрезвычайно ядовит! Отравление наступает незаметно и сопровождается головокружением и головной болью (лучшее средство помощи — свежий воздух).

Из других неорганических соединений углерода наиболее важны *карбиды* и *карбонаты*. Карбид кальция CaC₂ служит сырьем для получения ацетилена:



Реакция его с водой протекает очень бурно, при поджигании ацетилена может произойти взрыв. Карбид кальция — ионное соединение.

Карбиды металлов — наиболее тугоплавкие вещества. Так, карбиды гафния и тантала плавятся лишь при ~4000°C. Наиважнейший карбид — карбид железа Fe₃C (цементит). Чугун и сталь обязаны



своей износостойкостью и прочностью именно карбиду железа, входящему в их структуру.

Карбид кремния SiC — ковалентное соединение. Это абразивный материал, применяется для шлифования. Из него изготавливают нагреватели для высокотемпературных электропечей.

Карбонаты — соли угольной кислоты. Известны два ряда солей: средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты). Без разложения плавятся только карбонаты щелочных металлов. Остальные карбонаты при нагревании разлагаются:



Карбонаты двухвалентной меди и трехвалентных металлов при комнатной температуре неустойчивы и не могут быть выделены. Гидрокарбонаты еще менее стабильны. Например, гидрокарбонат натрия разлагается при нагревании немного выше 100°C:



Угольная кислота очень слабая, поэтому ее соли в воде сильно гидролизованы:



Растворы карбонатов имеют, таким образом, щелочную реакцию (окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет). При действии других кислот (даже уксусной) карбонаты разлагаются с выделением оксида углерода (IV):



Это типичная реакция на карбонат-ион (CO_3^{2-}). Выделяющийся газ (CO_2), пропущенный через известковую воду (раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде), вызывает ее помутнение:



Важнейшие карбонаты — сода Na_2CO_3 , питьевая сода NaHCO_3 и поташ K_2CO_3 . Природные карбонаты — известняк CaCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, магнезит MgCO_3 , карбонаты марганца, цинка, свинца. Все они находят разнообразное применение.

Кремний (лат. silicium) во многих отношениях похож на углерод. В неорганической природе он играет столь же важную роль, как углерод в живой природе. По распространенности в земной коре кремний занимает второе место вслед за кислородом (29% по массе). Во всех природных соединениях он связан с кислородом. 12% массы земной коры составляет кремнезем SiO_2 и 75% — силикаты, к которым относятся глины, полевые шпаты, слюды, оливины и т. д. Кремний необходим для роста растений. В скелетах некоторых живых организмов (губок) содержится до 88% SiO_2 .

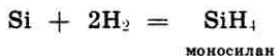
Структура элементарного кремния аналогична алмазу. Графитоподобная модификация неизвестна. Кремний — типичный полупроводник (при нагревании проводимость возрастает). Проводимость кремния увеличивается при замене некоторых атомов кремния атомами элементов соседних групп периодической системы



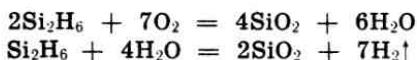
Д. И. Менделеева. При замещении кремния элементами V группы (P, Bi) усиливается электронная проводимость, при замещении элементами III группы (Al, B) — дырочная.

Электронная конфигурация наружного электронного слоя атома кремния $3s^2 3p^2$. В соединениях кремний преимущественно четырехвалентен (SiH_4 , SiF_4 , SiO_2 , Si_3N_4 , SiS_2 и т. д.). В отдельных случаях кремний проявляет степень окисления +2 (SiO). Атомы кремния способны образовывать цепочки, что является признаком кремний-органических соединений. В этом отношении он сходен с углеродом. Однако энергия связи Si—Si почти в два раза меньше, чем у C—C. Поэтому кремниевые цепочки ограничены максимум восемью атомами (Si_8H_{16} — октасилан). Существенное отличие кремния от углерода состоит в неспособности атомов кремния образовывать двойные и тройные связи.

Кремний непосредственно реагирует с водородом при повышенных температурах с образованием кремнийводородов — силанов:



Силаны самовоспламеняются на воздухе и разлагаются водой:



При комнатной температуре лишь фтор реагирует с кремниевой пылью:



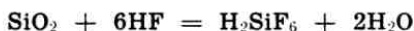
При $400\text{--}600^\circ\text{C}$ кремний аналогично реагирует с хлором и бромом, а в кислороде сгорает:



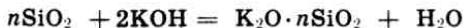
Кремнезем — оксид кремния (IV) SiO_2 — наиболее распространенное соединение в земной коре (12% по массе). Основной минерал — кварц — главный компонент песка. Яшма, халцедон, агат — разновидности кварца с различными примесями. Наиболее чистый кварц — горный хрусталь — бесцветен и прозрачен.

Кристаллический оксид кремния (IV) — очень твердое, прочное, тугоплавкое вещество ($t_{\text{пл}} = 1610^\circ\text{C}$ при быстром нагревании, $t_{\text{пл}} = 1723^\circ\text{C}$ при медленном). При застывании расплава SiO_2 образуется кварцевое стекло.

Из кислот только плавиковая растворяет кварц:



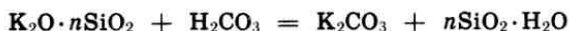
Кремнийфтороводородная кислота H_2SiF_6 — сильная двухосновная кислота; при диссоциации в растворе она образует устойчивый комплексный ион $[\text{SiF}_6]^{2-}$. С растворами щелочей оксид кремния (IV) медленно реагирует с образованием солей кремниевых кислот:



Состав кремниевых кислот обычно представляют в виде формулы



$n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Кислоты с различным числом m легко переходят друг в друга и не могут быть выделены в чистом виде. Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет кремниевую из ее солей в водных растворах:

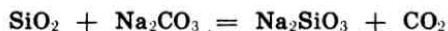


Образующиеся кремниевые кислоты выпадают в виде белого желеобразного осадка — *геля*. При его обезвоживании получают *силикагель* — бесцветное пористое аморфное вещество с очень большой поверхностью и способностью к адсорбции. Его широко применяют для осушки и очистки паров и газов. При обработке свежеприготовленных гелей растворами кислот и щелочей получают коллоидные растворы. Коллоидные растворы силикатов называются растворимым стеклом. Они используются для противопожарной пропитки дерева и тканей. Водный раствор силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (n от 2 до 4) — силикатный клей.

Силикаты — солеобразные химические соединения, содержащие кремнийкислородные кислотные остатки различного состава (Si_mO_n). Они часто имеют очень сложное строение. Основа всех силикатов — кремнийкислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]$, в центре которого расположен атом кремния, а в вершинах — атомы кислорода. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ могут сочленяться через вершину, ребро или грань. Число таких сочетаний и пространственное расположение определяет структурный мотив силиката. Во всех случаях атомы кремния связаны друг с другом через атомы кислорода; цепочки — $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$ — очень прочны.

В состав природных силикатов входит большинство щелочных, щелочноземельных, переходных металлов. Наряду с кремнийкислородным остатком они могут также содержать анионы типа OH^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др. Многие силикаты содержат кристаллизационную воду.

Свойства силикатов довольно разнообразны и зависят от их состава и строения. За исключением силикатов щелочных металлов, все они нерастворимы в воде. Последние обычно получают сплавлением кремнезема с карбонатами:



В зависимости от взаимного расположения тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ силикаты делятся на островные, цепочечные, слоистые и каркасные. Островные силикаты содержат изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ или их сочетания, имеющие конечные размеры (сдвоенные тетраэдры, кольца и т. д.). Структура цепочных силикатов состоит из бесконечных цепей кремнийкислородных тетраэдров (например, минерал диопсид $\text{MgCa}[\text{SiO}_4]$). В слоистых силикатах обнаружены бесконечные сетки, образованные сочлененными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$. Наконец, каркасные силикаты имеют бесконечную трехмерную структуру с включением в каркас и других элементов.

Важнейшие соединения этого класса — *алюмосиликаты* (например, нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$). От алюмосиликатов следует отличать силикаты алюминия, в которых алюминий не входит в каркас и имеет обычно октаэдрическую координацию, например гранат $\text{Al}_2\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]_3$. Структура силикатов определяет их свойства. Слоистые силикаты — слюды легко раскалываются на тонкие пластины, т. е.



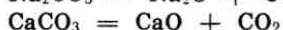
обладают спайностью. Каркасные алюмосиликаты с широкими «каналами» в структуре называются *цеолитами* и служат в качестве *молекулярного сита*, пропускающего молекулы только определенного размера. Кроме того, они играют роль ионообменников — легко обменивают содержащийся в них ион натрия на кальций и магний. В этом качестве они прекрасное средство уменьшения жесткости воды. При истощении обменной способности цеолита он может быть регенерирован обработкой 5—10-процентным раствором поваренной соли.

Среди промышленных материалов силикаты занимают особое место. Бетон, кирпич, стекло и цемент в основе содержат силикаты.

Стекло — аморфный, хрупкий, прозрачный материал, образующийся при застывании расплавов смесей оксидов на основе SiO_2 (силикатное стекло) с добавлением B_2O_3 (боратное стекло), а также P_2O_5 и GeO_2 . В обычном силикатном стекле содержится 68—75% SiO_2 , 10—17% Na_2O , 5—10% CaO , до 4% MgO , до 3% K_2O и 1—4% Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В непрозрачное стекло вводят также плавиковый шпат CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 и другие «глушители».

Варят стекло в печах непрерывного действия. С одного конца в такую печь засыпают шихту (исходная смесь, содержащая песок SiO_2 , соду Na_2CO_3 , известняк CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , селитру KNO_3). При варке специальных стекол вводят добавки (BaCO_3 , PbO , ZnO , V_2O_5 , Al_2O_3).

В первичной части печи (1000—1400°C) идут реакции разложения:



Здесь из оксида кремния (IV) и оксидов металлов образуются силикаты. Пузырьки образующихся газов удаляются из вязкой массы во второй, более горячей части печи (при 1600°C). В третьей части печи расплавленное стекло остывает до 1200—1300°C, из которого удобно формовать изделия. Стеклу можно придать любой цвет, сделать его термостойким, небьющимся и т. п. Применение стекол весьма разнообразно.

Цемент — порошкообразный вяжущий материал, образующий при смешении с водой тестообразную массу, самопроизвольно затвердевающую при высыхании. Основа цемента — глины, богатые SiO_2 , известняки и шлаки, зола. Смесь этих веществ подвергают обжигу при ~1450°C в цилиндрических вращающихся печах и получают *клинкер* — темно-серые шарики. После измельчения в шаровых мельницах клинкер превращается в обычный цемент. Свойства цемента определяются способностью силикатов образовывать малоустойчивые структуры при обезвоживании.

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Большинство химических элементов относится к металлам. Под металлами мы подразумеваем простые вещества с определенным комплексом свойств: кристаллическая структура, металлический блеск, высокая теплопроводность и электрическая проводимость,



уменьшение проводимости с повышением температуры, способность легко отдавать электроны, ковкость, тягучесть, склонность к образованию сплавов.

В атомах металлов наружные электроны удерживаются значительно слабее, чем в атомах неметаллических элементов. Металлы, как правило, имеют низкие потенциалы ионизации и выступают в качестве восстановителей. Для металлов и их сплавов характерна *металлическая связь* (с. 27), образование которой связано с обобществлением электронов валентных орбиталей атомов всей кристаллической решеткой твердого вещества. При металлическом типе химической связи осуществляются значительные взаимные смещения атомов без нарушения связи. Этим, в частности, объясняется высокая пластичность металлов в отличие от неметаллов.

Металлы характеризуются низким значением электроотрицательности. Наиболее низкое оно у щелочных металлов, особенно у цезия и франция. В связи с этим подавляющее большинство металлов легко вступают во взаимодействие с неметаллами, образуя неорганические соединения. Небольшое число металлов (золото, серебро, платина, ртуть) встречаются в природе в свободном состоянии. Большинство же находится в форме соответствующих минералов и руд. Среди наиболее распространенных природных соединений металлов — оксиды, сульфиды, карбонаты, силикаты, сульфаты.

В соответствии с особенностями электронной структуры и положением в периодической системе различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы. К *s*-металлам относятся элементы, у которых происходит заполнение наружного *s*-уровня. Это элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева — щелочные и щелочноземельные металлы. Они наиболее сильные восстановители среди металлов. К числу *p*-металлов относятся элементы III—VI групп, находящиеся в главных подгруппах и расположенные левее диагонали бор — астат. Металлические свойства этих элементов выражены гораздо слабее. Электроотрицательность их лежит в пределах 1,5—2. Металлы IV—VI групп, примыкающие к диагонали бор — астат, типичные полупроводники (т. е. их электрическая проводимость с повышением температуры увеличивается, а не уменьшается). Наиболее характерная черта этих элементов — образование амфотерных гидроксидов (с. 105). Наиболее многочисленны *d*-металлы. В периодической таблице Д. И. Менделеева они расположены между *s*- и *p*-элементами и получили название *переходных металлов*. У атомов *d*-элементов происходит достройка *d*-орбиталей. Каждое семейство состоит из десяти *d*-элементов. Известны четыре *d*-семейства: *3d*, *4d*, *5d* и *6d*. Кроме скандия и цинка, все переходные металлы могут иметь несколько степеней окисления. Максимально возможная степень окисления *d*-металлов +8 (у осмия, например OsO_4). С ростом порядкового номера максимальная степень окисления возрастает от III группы до первого элемента VIII группы, а затем убывает. Эти элементы — типичные металлы. Химия изоэлектронных соединений *d*-элементов весьма похожа. Элементы разных периодов с аналогичной электронной структурой *d*-слоев образуют побочные подгруппы периодической системы (например, медь — серебро — золото, цинк — кадмий — ртуть и т. п.). Самая характерная особенность *d*-элементов — исключительная способность к комплексообразованию и образованию донорно-акцепторной связи. Этим они резко отличаются от



непереходных элементов. Химию комплексных соединений часто называют химией переходных металлов.

Металлы с достраивающимися f -слоями образуют две группы весьма схожих между собой элементов — *лантаноидов* и *актиноидов*. Каждое семейство f -элементов состоит из четырнадцати элементов. Лантаноиды ($4f$ -элементы) называют редкоземельными элементами из-за малой их распространенности и рассеянности в природе. В химическом отношении они чрезвычайно похожи и могут быть разделены с очень большим трудом. Типичная степень окисления равна $+3$. По химическим свойствам и активности лантаноиды близки к щелочноземельным металлам. Среди актиноидов ($5f$ -элементы) большинство — радиоактивные элементы. Образующие группу *трансураниевых элементов* — нептуний и следующие за ним не имеют стабильных изотопов. Ввиду энергетической близости $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -слоев актиноиды способны проявлять несколько степеней окисления и иногда рассматриваются как аналоги $5d$ -элементов. Металлы IV—VII периодов называют также тяжелыми металлами в связи с высокой плотностью в отличие от легких металлов первых трех периодов.

В промышленности металлы получают восстановлением соответствующих руд. Железо и сплавы на его основе традиционно называют *черными* металлами. Медь, цинк, олово, свинец и некоторые другие относятся к *цветным* металлам.

В жидком состоянии (расплаве) металлы полностью сохраняют свои электрические и оптические свойства. В расплаве сохраняется примерно такое же взаимное расположение атомов, как и в твердом состоянии. При нормальных условиях все металлы — твердые кристаллические вещества, за исключением ртути — тяжелой подвижной жидкости ($t_{пл} = -39^\circ\text{C}$).

Многие металлы способны реагировать друг с другом. Продукты взаимодействия металлов между собой относят к *сплавам*. Структура сплавов во многом подобна структуре чистых металлов. При плавлении и последующей кристаллизации металлы способны образовывать либо химические соединения (интерметаллиды), либо твердые растворы. Ртуть с некоторыми металлами образует жидкие сплавы, называемые *амальгамами*. Металлы и их сплавы находят широкое применение во всех отраслях промышленности.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Главная подгруппа I группы периодической системы Д. И. Менделеева, называемая также подгруппой щелочных металлов, включает литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Последний радиоактивен; его единственный природный изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада $T_{1/2} = 22$ мин (наименьший для природных радиоактивных изотопов). Название подгруппы — щелочные металлы — отражает характерные особенности химии этих элементов. Все они имеют один s -электрон на наружном электронном слое и проявляют окислительное число $+1$. Единственный валентный электрон атомов щелочных металлов сравнительно слабо связан с ядром, поэтому потенциалы ионизации этих элементов невелики.



В твердом состоянии щелочные металлы хорошо проводят электрический ток. Это типичные металлы. Они легкоплавки, быстро окисляются на воздухе (цезий со взрывом!). Хранят щелочные металлы без доступа воздуха и влаги, чаще всего под керосином. Свойства щелочных металлов закономерно изменяются по группе с увеличением относительной атомной массы (табл. 22).

Т а б л и ц а 22. Физические свойства щелочных металлов

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см ³	Окраска пламени
Li	3	6,941	180,5	1317	0,534	Коричнево-красная
Na	11	22,98977	97,83	882,9	0,968	Желтая
K	19	39,098	63,55	760	0,862	Фиолетовая
Rb	37	85,4678	38,9	703	1,525	Красная
Cs	55	132,9054	28,55	705	1,90	Фиолетовая

В химическом отношении элементы главной подгруппы I группы весьма схожи. Все они активны, причем с увеличением атомного номера химическая активность металлов усиливается. При взаимодействии с неметаллами щелочные металлы образуют соединения с ионной связью.

В ряду напряжений все щелочные металлы стоят значительно левее водорода, причем с увеличением атомного номера (и уменьшением потенциала ионизации) электрохимическая активность металлов увеличивается. Исключение составляет литий — самый электроположительный элемент. Его расположение на левом фланге ряда напряжений обусловлено исключительно высокой энергией гидратации лития, максимальной среди металлов (с. 57).

Типичные представители семейства щелочных металлов — натрий и калий.

Натрий (лат. *natrium*) — серебристо-белый металл. В природе он встречается только в виде соединений, содержащих один стабильный изотоп ²³Na. По распространенности в земной коре натрий занимает шестое место (2,5% по массе). Минералы натрия очень разнообразны. Наиболее важные из них — галит NaCl (поваренная или каменная соль), мирабилит Na₂SO₄·10H₂O (глауберова соль), натриевая селитра NaNO₃.

Калий (лат. *kalium*) также серебристо-белый металл. У него три изотопа: стабильные ³⁹K (93,10%) и ⁴¹K (6,88%) и радиоактивный ⁴⁰K (0,0119%). Период полураспада ⁴⁰K очень велик — 1320 млн. лет. Калий занимает седьмое место по распространенности в земной коре (~2,5% по массе), вслед за натрием. В свободном состоянии в природе не встречается, как и натрий. Важнейшие минералы калия следующие: сильвин KCl (и смешанные калийнатриевые и калиймагниевые минералы), сильвинит (K, Na)Cl, карналит KCl·MgCl₂·6H₂O, каинит KCl·MgSO₄·3H₂O, силикаты. СССР занимает одно из первых мест по запасам калийных солей.

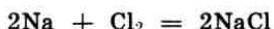
Химические свойства натрия и калия похожи, причем активность калия несколько выше. Оба они легко отдают наружный s-электрон с образованием ионных соединений.



С кислородом в зависимости от условий Na и K образуют оксиды Na_2O , K_2O или пероксиды Na_2O_2 , K_2O_2 . Калий образует еще один оксид — *надпероксид* K_2O_4 . Взаимодействие натрия и калия с кислородом протекает очень бурно. С водородом натрий при 400°C , а калий при 200°C образуют солеобразные гидриды:



Здесь водород выступает в качестве аналога галогенов, образуя ион H^- . При обычной температуре натрий горит в атмосфере фтора и хлора:



Реакция калия в аналогичных условиях протекает со взрывом. Растирание натрия или калия с серой приводит к образованию сульфидов Na_2S и K_2S . Натрий образует при этом полисульфиды Na_2S_n (n от 2 до 5). Натрий и калий легче воды, поэтому кусочки металлов в воде плавают, бурно реагируя:

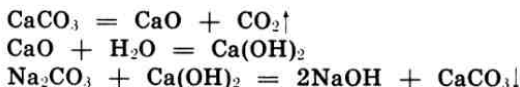


Выделяющийся водород воспламеняется. В результате реакции получают сильные основания — гидроксид натрия или гидроксид калия. **Загоревшиеся натрий и калий нельзя тушить водой!**

Сплавы натрия и калия со ртутью (амальгамы) — сильные восстановители. Химические реакции амальгамированных щелочных металлов протекают так же, как и с чистыми элементами, но гораздо спокойнее: без загорания и взрыва. Это свойство амальгам широко используется в лабораторной практике.

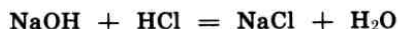
Гидроксиды KOH и NaOH — важнейшие химические соединения щелочных металлов. В промышленности их получают электролизом растворов хлоридов. Полуценный продукт — технический едкий натр содержит 92—95% NaOH, остальное — NaCl и Na_2CO_3 .

В лабораторных условиях раствор гидроксида натрия можно получить, используя мел и соду:



Как основание гидроксид натрия сильнее, чем гидроксид кальция. Однако равновесие реакции сдвинуто вправо из-за образования нерастворимого карбоната кальция. Щелочи идут на приготовление электролитов щелочных аккумуляторов, на производство мыла, красок, целлюлозы.

При реакции растворимых оснований с кислотами образуются соли:

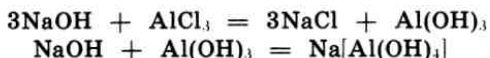


Реакции такого типа называются реакциями *нейтрализации*. Как сильные основания щелочи вытесняют более слабые основания из солей:





Амфотерные гидроксиды растворяются в избытке щелочи:



При этом образуются комплексные гидроксополимеры, содержащие сложный анион $[\text{Me(OH)}_n]^{m-}$.

Применение *натриевых солей* обширно. Помимо поваренной соли, следует назвать карбонат натрия Na_2CO_3 , гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и натриевую селитру NaNO_3 .

Растворимые *соединения калия* — важные удобрения. Калийные удобрения увеличивают способность растений к фотосинтезу, особенно для сахаристых культур. К калийным удобрениям относятся природные соли калия: сильвин, сильвинит, каинит, а также продукты их переработки: поташ K_2CO_3 , сульфат K_2SO_4 и др. Хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль) и нитрат калия KNO_3 используются в пиротехнике. Обе эти соли — отличные окислители.

В последнее время соединения щелочных металлов привлекли большой интерес в связи с созданием автономных источников электрического тока с твердыми электролитами. В качестве последних наиболее перспективны соединения лития, на основе которых возможно создание аккумуляторов очень большой емкости и высокой разности потенциалов (до 6,2 В).

Рубидий и цезий — редкие элементы. Их соединения используются для изготовления фотоэлементов, в медицине и в органическом катализе. Перспективно использование этих легко ионизирующихся металлов в качестве рабочего газа — ионной плазмы в ракетных двигателях.

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

К щелочноземельным металлам относят элементы главной подгруппы II группы периодической системы: кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Кроме них, в эту группу входят бериллий Be и магний Mg. На наружном слое атомов щелочноземельных металлов находится два s-электрона. Во всех соединениях они проявляют степень окисления +2. Активность металлов растет с увеличением атомного номера. Все эти элементы — типичные металлы, по свойствам близкие к щелочным. Физические свойства щелочноземельных металлов приведены в таблице 23.

Атомные и ионные радиусы элементов главной подгруппы II группы значительно меньше радиусов соседних щелочных металлов. Это связано с большим зарядом и полным заполнением наружных электронных s-слоев щелочноземельных металлов. Сравнительные характеристики щелочных и щелочноземельных элементов приведены в таблице 24.

Химические связи щелочноземельных металлов с неметаллами носят преимущественно ионный характер. Бериллий и магний по химическим свойствам отличаются от щелочноземельных металлов. Бериллий по свойствам больше напоминает алюминий. Ион Be^{2+} очень мал, поэтому для него характерно образование ковалентных связей. Гидроксид бериллия амфотерен. Магний по своим свойствам



Таблица 23. Физические свойства элементов главной подгруппы II группы

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Характерные признаки
Be	4	9,0122	1284	1450	1,848	Светло-серый металл, очень твердый и прочный
Mg	12	24,312	651	1107	1,739	Серебристо-белый металл
Ca	20	40,08	851	1482	1,54	Серебристый металл, окрашивает пламя в кирпично-красный цвет
Sr	38	87,62	770	1380	2,63	Серебристый металл, коричнево-красная окраска пламени
Ba	56	137,34	710	1640	3,76	Серебристый металл, желто-зеленая окраска пламени
Ra	88	226,05	960	1140	5,6	Радиоактивный серебристо-белый металл, $T_{1/2}^{226}\text{Ra} = 1620$ лет

Таблица 24. Характеристика элементов

Период	Элемент	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ
<i>Главная подгруппа I группы</i>				
II	Li	0,155	0,066	5,390
III	Na	0,189	0,095	5,138
IV	K	0,236	0,133	4,339
V	Rb	0,248	0,148	4,176
VI	Cs	0,268	0,169	3,893
<i>Главная подгруппа II группы</i>				
II	Be	0,113	0,031	9,32
III	Mg	0,160	0,065	7,64
IV	Ca	0,197	0,099	6,11
V	Sr	0,215	0,113	5,69
VI	Ba	0,221	0,135	5,21

близок к цинку — элементу побочной подгруппы. Его свойства будут рассмотрены отдельно.

Типичный щелочноземельный металл — кальций (лат. calcium). Природный кальций представляет собой смесь стабильных изотопов. Наиболее распространен ⁴⁰Ca (96,97%). Основные природные соединения — известняк, мрамор, гипс. В земной коре содержится 2,96% кальция (по массе); он занимает пятое место. В гидросфере содержится 0,04% Ca. Минералы кальция: кальцит, исландский шпат и

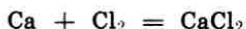


арагонит CaCO_3 , ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 — широко распространены. Круговороту кальция в природе способствует выветривание известняковых отложений.

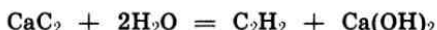
Кальций в нормальных условиях проявляет степень окисления +2. Соединения одновалентного кальция существуют лишь при высоких температурах. Элементарный кальций химически активен. При обычной температуре он легко окисляется кислородом воздуха, а при нагревании сгорает с образованием оксида:



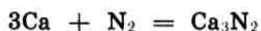
Кальций взаимодействует со всеми неметаллами. С галогенами реакция идет уже на холоде (с иодом только в присутствии влаги):



При нагревании кальций реагирует с серой (сульфид CaS), с фосфором (фосфид Ca_3P_2), с углеродом (карбид CaC_2). Карбид кальция представляет собой в действительности ацетиленид (ацетилен проявляет свойства слабой кислоты, см. с. 151). При взаимодействии с водой он разлагается с выделением ацетилена:



Эта реакция используется для получения ацетилена в сварочных агрегатах. Кальций — один из немногих элементов, непосредственно реагирующих с азотом (при 500°C):



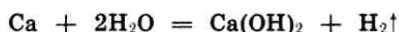
С водородом при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ кальций реагирует с образованием солеобразного гидрида:



Гидрид кальция энергично реагирует с водой. Реакция сильно эндотермична, поэтому водород самовоспламеняется. Будучи сильным восстановителем, кальций вытесняет многие металлы из оксидов, сульфидов и галогенидов, например:



Реакции такого типа используются для получения особо чистых металлов (аналогично используется барий). С холодной водой кальций реагирует с образованием гидроксида:



Гидроксид кальция малорастворим, поэтому с образованием пленки гидроксида на поверхности металла реакция замедляется. Раствор Ca(OH)_2 — известковая вода. В горячей воде гидроксид растворяется гораздо лучше, поэтому реакция кальция с горячей водой идет энергично. Кальций бурно реагирует с разбавленными кислотами с образованием солей:



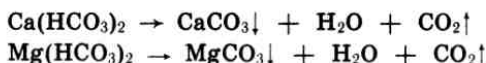


В промышленности кальций получают электролизом расплавленного хлорида (как и щелочные металлы). Другой способ — *алюмотермический*. Он состоит в восстановлении оксида кальция алюминием в вакууме при 1100—1200°C:

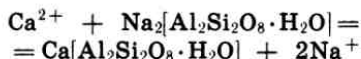


Аналогично реакция протекает и с магнием в качестве восстановителя. Алумотермия основана на исключительно высокой энтальпии образования оксида алюминия ($\Delta H_{298} = -1670$ кДж/моль). Поэтому реакции приведенного выше типа сильно экзотермичны.

Природные соединения кальция находят широчайшее применение (производство строительных материалов, извести, карбида, удобрений и т. д.). Особую роль играют кальций и магний при эксплуатации водных ресурсов. От содержания в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} зависит *жесткость воды*. Если концентрация этих ионов велика, воду называют жесткой, если мала — мягкой. Карбонатная жесткость связана с присутствием гидрокарбонат-иона HCO_3^- . При кипячении такой воды равновесие реакции сдвигается в сторону образования нерастворимого карбоната кальция или магния:

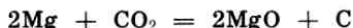


Некарбонатная жесткость, обусловленная присутствием сульфатов и хлоридов, сохраняется после кипячения. Избавиться от постоянной жесткости можно с помощью смол (катионитов) и алюмосиликатов, например:



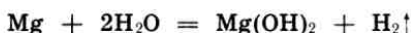
Магний среди металлов занимает особое место. Его плотность (1,729 г/см³) на 1/3 меньше плотности алюминия, а прочность почти в два раза выше. Эти качества обеспечивают сплавам на основе магния ведущее место в авиастроении. Магний — серебристо-белый металл, довольно тягуч и может быть прокатан в тонкие листы. В природе магний широко распространен в виде соединений (восьмое место по содержанию в земной коре, или 1,87% по массе). Он имеет три стабильных изотопа: ²⁴Mg (78,60%), ²⁵Mg (10,11%), ²⁶Mg (11,29%). Основные минералы — магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Запасы их практически неисчерпаемы. В состав основных пород входят многие силикаты магния: оливин, тальк, асбест и др. В гидросфере содержатся колоссальные запасы растворенных солей магния (уже сейчас магний добывают из морской воды). Зеленый пигмент растений — хлорофилл содержит ~ 2,7% Mg.

В химическом отношении магний очень активен, поэтому в свободном состоянии не встречается. На воздухе поверхность металла покрывается пленкой, и дальнейшее окисление возможно лишь при 300—400°C. Тонкую стружку или порошок магния можно легко поджечь. Реакция образования оксида магния сильно экзотермична (при сгорании 20 г магния 1 л ледяной воды можно нагреть до кипения). Магний — сильный восстановитель. Он восстанавливает при нагревании даже оксид углерода (IV):



Поэтому тушить горящий магни́й углекислотным огнетушителем нельзя — магни́й продолжает гореть в атмосфере оксида углерода (IV).

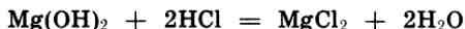
Магни́й реагирует со всеми неметаллами. Реакции протекают примерно так же, как и с кальцием. Металлический магни́й медленно реагирует с холодной водой:



Из кипящей воды и разбавленных кислот магни́й также вытесняет водород:



Гидроксид магни́я (как и $\text{Ca}(\text{OH})_2$) плохо растворим в холодной воде, гораздо лучше растворим в горячей воде и полностью в разбавленных кислотах. Это типичное основание:



Все растворимые соли магни́я бесцветны, горьки на вкус, но неядовиты. Соли MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и MgF_2 труднорастворимы.

Магни́й в промышленности получают из карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Он используется в основном для производства легких сплавов. Его основной недостаток — низкая коррозионная устойчивость. Ее можно избежать легированием сплавов и применением защитных покрытий. Соединения магни́я также находят применение. Прокаленный оксид магни́я — прекрасный огнеупорный материал (до 2800°C). Перхлорат магни́я $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (ангидрон) жадно поглощает воду с образованием кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и служит для осушения газов. После нагревания до 240°C он теряет воду и вновь пригоден для влагопоглощения. Асбест (природный силикат магни́я) — прекрасный теплоизолятор.

В последнее время в качестве компонента легких сплавов все более широкое применение находит бериллий. Уникальная способность бериллия — пропускать жесткое рентгеновское излучение — используется во всех рентгеновских аппаратах. Из бериллия делают прозрачные «окошки» для рентгеновских лучей. Соли стронция и бария применяются в пиротехнике; они входят в состав цветных красок. Сульфат бария химически инертен и нерастворим. Он используется в медицине, при извлечении радия из руд и в качестве компонента белых красок (белила).

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

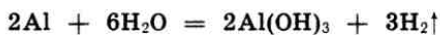
Алюминий — основной представитель металлов главной подгруппы III группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер 13, относительная атомная масса 26,98154. У алюминия единственный устойчивый изотоп ^{27}Al . Свойства аналогов алюминия — **галлия, индия и таллия** — во многом напоминают свойства



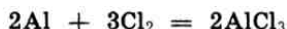
алюминия. Этому причина — одинаковое строение наружного электронного слоя этих элементов — s^2p^1 , вследствие которого все они проявляют степень окисления +3. Другие степени окисления нехарактерны, за исключением соединений одновалентного таллия, по свойствам близким к соединениям элементов I группы. В связи с этим будут рассмотрены свойства только одного элемента — алюминия и его соединений.

Алюминий — серебристо-белый легкий металл, $\rho = 2,699$ г/см³, $t_{\text{пл}} = 660,24^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2500^\circ\text{C}$. Он очень пластичен, легко прокатывается в фольгу и протягивается в проволоку. Прекрасный проводник электрического тока — его электрическая проводимость сравнима с электрической проводимостью меди. Поверхность металла всегда покрыта очень тонкой и очень плотной пленкой оксида Al_2O_3 . Эта пленка оптически прозрачна и сохраняет отражающую способность металла (блеск).

В химическом отношении алюминий весьма активен, если нет защитной пленки Al_2O_3 , инертного в химическом отношении вещества. По положению в ряду напряжений алюминий стоит левее железа, однако пленка оксида алюминия практически останавливает дальнейшее окисление металла и препятствует его взаимодействию с водой и некоторыми кислотами. Если удалить защитную пленку химическим способом (например, раствором щелочи), то металл начинает энергично взаимодействовать с водой с выделением водорода:



Порошкообразный алюминий сгорает на воздухе с ослепительной вспышкой. Алюминий непосредственно реагирует с галогенами, образуя галогениды:

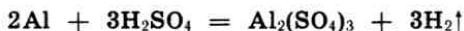


При сильном нагревании он взаимодействует с серой, углеродом и азотом с образованием сульфида Al_2S_3 , карбида Al_4C_3 и нитрида AlN . Эти соединения легко гидролизуются с выделением соответственно сероводорода, метана, аммиака и гидроксида алюминия.

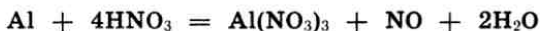
Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации:



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий. При нагревании реакция протекает с восстановлением серной кислоты до оксида серы (IV) и азотной кислоты до низших оксидов азота без выделения водорода. При этом образуются соответственно сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и нитрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В разбавленной серной кислоте при небольшом нагревании алюминий растворяется с выделением водорода:

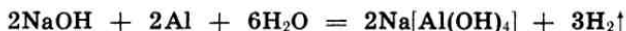


В разбавленной азотной кислоте реакция идет с выделением оксида азота (II):





Алюминий растворяется в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием *алюминатов*:



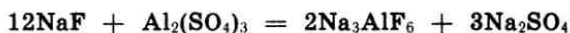
Эти соединения можно рассматривать как производные очень слабых орто- и метаалюминиевых кислот H_3AlO_3 и HAlO_2 . *Гидроксид алюминия* амфотерен (от греч. «амфотерос» — и тот, и другой). Он способен взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами (кроме раствора гидроксида аммония). *Амфотерность* — свойство гидроксида совмещать черты слабого основания и слабой кислоты — присуща гидроксидам *p*- и *d*-металлов и особенно ярко выражена у гидроксида алюминия. Следствием этого является сильный гидролиз солей алюминия, имеющих в растворе кислую реакцию:



и *алюминатов*, показывающих в растворе основную реакцию:



При взаимодействии фторида алюминия с плавиковой кислотой образуется комплексная *алюминийфтороводородная* кислота, соль которой Na_3AlF_6 встречается в природе в виде минерала *криолита*. Криолит играет важную роль в производстве алюминия. Он может быть получен в результате реакции между растворами фторида натрия и сульфата алюминия:



Сырьем для производства алюминия служат *бокситы* — *алюминийсодержащие* руды, из которых в результате переработки извлекают оксид алюминия. Прокаленный оксид алюминия *нерастворим* не только в воде, но и плохо растворяется в кислотах и щелочах. Поэтому дальнейшая переработка оксида алюминия ведется методом *электролиза*. Полученный металл очищают *электролитическим рафинированием*.

Металлический алюминий служит в основном для производства сплавов. Сплавы алюминия менее устойчивы к коррозии из-за возникновения *гальванических микроэлементов* в местах включений примесей. Алюминий идет на производство кабелей, фольги, зеркал, серебристой краски. Способность алюминия *восстанавливать металлы* из оксидов при высоких температурах послужила основой метода *алюмотермии*, т. е. восстановления тугоплавких металлов, например хрома или марганца, из их оксидов:



Сульфат алюминия и *алюмокалиевые квасцы* употребляются в *красильной и кожевенной промышленности*.

Оксид алюминия встречается в природе в виде твердого минерала *корунда*, используемого как *абразивный материал* для шлифовки и полировки металлов. Многие драгоценные камни — *рубин, сапфир, аметист* — разновидности корунда, окрашенные примесями. Искусственно выращенные *монокристаллы рубина* используются в *лазерах, часовой и ювелирной промышленности*.



ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Среди переходных металлов первое место по праву занимает железо — элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер его 26, относительная атомная масса 55,847. Чистое железо — блестящий серебристо-белый металл. Железо — один из наиболее распространенных элементов в природе, по содержанию в земной коре (4,65% по массе) уступает лишь кислороду, кремнию и алюминию. Оно входит в состав многих оксидных руд — гематита, или красного железняка Fe_2O_3 , магнетита Fe_3O_4 и др.

Железо имеет несколько полиморфных модификаций, отличающихся расположением атомов в кристалле. При нормальных условиях стабильна модификация α -Fe с объемноцентрированной решеткой. Эта модификация отличается сильным магнетизмом. Будучи нагретым до 769°C , железо теряет ферромагнитные свойства (β -Fe) и при дальнейших превращениях остается немагнитным. При 910°C β -Fe переходит в гранецентрированную кубическую модификацию γ -Fe, а при 1400°C вновь в объемноцентрированную, называемую δ -Fe и сохраняющуюся вплоть до температуры плавления 1539°C . Кипит расплавленное железо около 3200°C .

Электронная конфигурация наружного электронного слоя атома Fe $3d^6 4s^2$. В соединениях железо проявляет различные степени окисления, в основном +2 и +3. Максимально возможная степень окисления +6 встречается только в солях не выделенной в свободном состоянии железной кислоты (например, феррат (VI) бария BaFeO_4).

Железо — металл средней активности. Во влажном воздухе или в воде при обычных условиях легко окисляется до гидроксида с переменным содержанием воды ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Образующаяся бурая рыхлая масса называется *ржавчиной*. Разрушение железа под действием химически активной окружающей среды — один из основных коррозионных процессов. От коррозии ежегодно гибнет значительная часть производимого железа, в некоторых странах до 25%. В настоящее время успешно применяются такие методы борьбы с коррозией, как защитные покрытия, легирование (т. е. введение добавок), применение *ингибиторов* — веществ, тормозящих реакции окисления и гидратации.

Коррозионным процессам подвержено не только железо, но и другие металлы. В общем случае *химической коррозией* называют взаимодействие металла с окружающей средой, не сопровождающееся электрохимическими процессами.

К процессам химической коррозии относится взаимодействие металлов с кислородом и другими агрессивными газами (галогены, SO_2 , H_2S , водяные пары, CO_2), разрушение металлов жидкими неэлектролитами и металлическими расплавами. Во всех случаях коррозия — окислительно-восстановительный процесс, при котором металл переходит в окисленное состояние.

Электрохимическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с растворами электролитов, электропроводящими органическими соединениями и расплавами солей. Разрушительное действие коррозии на железо связано с пористостью ржавчины, не предохраняющей металл от дальнейшего доступа кислорода и влаги.

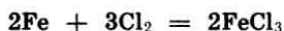


В сухом воздухе при нагревании выше 200°C железо покрывается плотной пленкой оксида. Этот процесс называется *воронением*. Воронение предохраняет металл от дальнейшего окисления при обычных температурах. При более высоких температурах в зависимости от условий окисления образуются оксиды FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Железо реагирует с водяным паром с выделением водорода:

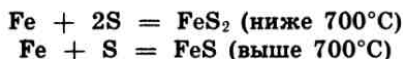


При взаимодействии с галогенами образуются соли железа (II и III).

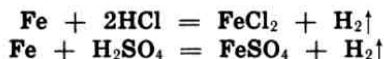
При избытке галогена (окислительная среда!) образуются галогениды железа (III):



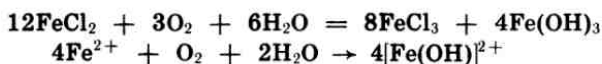
При нагревании с серой без доступа воздуха образуются сульфиды:



Железо легко растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:



При этом образуются *соли железа (II)* (восстановительная среда!). При стоянии на воздухе водные растворы солей двухвалентного железа меняют окраску — буреют из-за частичного окисления железа (II) растворенным кислородом:



Концентрированная азотная кислота пассивирует железо, образуя на его поверхности пленку оксида (поэтому кислоту перевозят в железных цистернах). Разбавленная азотная кислота окисляет и растворяет железо с выделением низших оксидов азота и образованием нитрата железа (III) (окислительная среда!).

Соли железа (III) в растворах сильно гидролизуются и показывают кислую реакцию. Аналитический реактив на трехвалентное железо — роданид калия KCNS . При добавлении его к раствору соли Fe^{3+} жидкость окрашивается в кроваво-красный цвет из-за образования роданида железа:



Эта реакция крайне чувствительна и позволяет обнаружить даже следы ионов Fe^{3+} .

Гидролиз солей Fe^{3+} обусловлен слабостью основных свойств оксида и гидроксида железа (III). При взаимодействии оксида железа (III) с основными оксидами образуются *ферриты*, например:





Ферриты никеля, цинка, магния, марганца и меди служат основной материалов электронной и вычислительной техники.

Гидроксид и оксид железа (II) проявляют только основные свойства. Аналогичными свойствами обладают подобные гидроксиды и оксиды других $3d$ -элементов — хрома, марганца, кобальта и никеля.

Химия хрома примечательна обилием комплексных соединений. Хром — типичный октаэдрический элемент, что тесно связано с электронным строением наружного слоя $3d^5 4s^1$. В растворах и кристаллах соединений хрома (III) металл образует с лигандом гибризованные $d^2 sp^3$ -орбитали, соответствующие симметрии октаэдра — правильного шестивершинного восьмигранного многогранника. Соединения хрома (III) похожи на аналогичные соединения железа (особенно растворимые соли). Сульфат хрома (III) образует квасцы (как алюминий и железо). Хромокалиевые квасцы окрашены в темно-фиолетовый цвет. Соединения хрома (II) — сильные восстановители и неустойчивы в присутствии влаги и воздуха (ср. со свойствами железа (II), с. 113).

Хром образует ряд оксидов, из которых оксид хрома (III) наиболее инертен. Прокаленный оксид хрома (II) нерастворим в кислотах и щелочах. Оксид хрома (VI) и его производные — сильные окислители. Все соединения хрома (VI) ядовиты, поражают дыхательные пути и слизистые оболочки. Растворы хромовой кислоты и ее солей окрашены в желтый или оранжевый цвет. Хроматы щелочных металлов (монокроматы) устойчивы только в щелочной среде и окрашивают раствор в желтый цвет. При подкислении раствора окраска усиливается из-за образования оранжевых дихроматов — солей двуххромовой кислоты:



Дихроматы применяются в лабораторной практике как окислители. Во всех окислительно-восстановительных реакциях трехвалентный хром окисляется до шестивалентного, а шестивалентный восстанавливается всегда до трехвалентного. Дихромат аммония при нагревании разлагается. Происходит реакция самоокисления-самовосстановления с сильным разогревом:

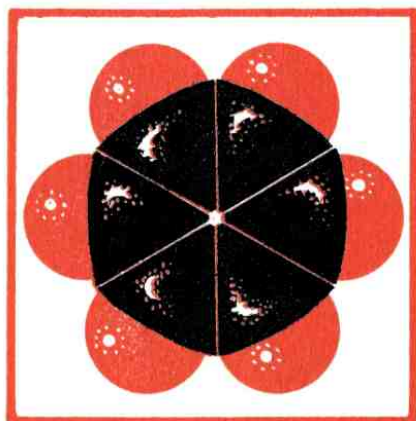


При этом образуется вулканообразный конус объемистого аморфного оксида хрома (III) зеленого цвета. Изменение степени окисления хрома в растворе сопровождается изменением окраски, что позволяет аналитически определять хром путем титрования растворов солей хрома растворами восстановителей.

Переходные металлы — **цинк, кадмий и ртуть** — имеют заполненные d -слои, но по ряду свойств близки другим d -элементам. Отличаются же они проявлением единственной степени окисления +2 и в этом отношении похожи на s -элементы — щелочноземельные металлы, с которыми они находятся в одной группе.

Переходный металл — **медь** проявляет степени окисления +1 и +2 и образует соответственно два ряда соединений. Соединения одновалентной меди менее устойчивы и похожи на соединения аналогов меди — серебра и золота (I). Соли двухвалентной меди похожи на соли других двухзарядных катионов переходных металлов.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



- 116 Основные понятия и представления органической химии
— Предмет органической химии
- 117 Теория строения органических соединений
А. М. Бутлерова
- 119 Классификация органических соединений
- 121 Номенклатура органических веществ
- 124 Типы изомерии
- 128 Связь химических свойств со структурой молекул
- 130 Классификация реагентов и реакций в органической химии
- 132 Основные классы органических веществ
— Предельные углеводороды (алканы)
- 138 Этиленовые углеводороды (алкены)
- 144 Диеновые углеводороды
- 147 Каучуки. Резина
- 150 Ацетиленовые углеводороды (алкины)
- 154 Ароматические углеводороды (арены)
- 160 Амины
- 163 Спирты
- 168 Фенолы
- 170 Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)
- 174 Одноосновные карбоновые кислоты и их производные
- 182 Замещенные кислоты (галогено-, окси- и аминокислоты)
- 185 Белки
- 187 Углеводы (сахара)



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Деление химии на *органическую* и *неорганическую* (или *минеральную*) произошло еще на заре становления ее как науки. Причиной послужило то, что выделенные из живых организмов вещества химии долгое время не могли получить в лаборатории, исходя из веществ неживой природы. Прошли годы, синтезы органических соединений из неорганических стали следовать один за другим, но название «органические» осталось как за веществами, так и за наукой, их изучающей. Главная особенность этих веществ — наличие в любом из них углерода, поэтому *органическую химию* обычно определяют как *химию соединений углерода*. Сейчас известно примерно 5 млн. органических соединений, для которых установлена структура молекул, и с каждым днем число изученных органических веществ растет. Углерод — элемент уникальный, ни один другой элемент не способен дать такое многообразие соединений (неорганических веществ известно в десять раз меньше, чем органических).

Кроме углерода, органические вещества почти всегда содержат водород, довольно часто в их состав входят кислород и азот. Эти четыре элемента получили название *органогены*. Значительно реже в соединениях природного происхождения встречаются галогены, сера, фосфор. К настоящему времени получено большое число *элементоорганических веществ*, содержащих, кроме органогенов, и другие элементы, атомы которых связаны непосредственно с атомом углерода.

Способность атомов углерода образовывать достаточно прочные ковалентные связи как между собой, так и со многими другими атомами является одной из главных причин богатства мира органических соединений.

Самые простые по составу органические соединения — углеводороды. Многие другие органические вещества можно рассматривать как производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены другими атомами (или группами атомов). Поэтому можно дать еще одно определение:

органическая химия — это наука, изучающая углеводороды и их производные.

Это определение лучше вскрывает сущность предмета, поскольку свойства органических веществ определяются не только составом, но и строением их молекул.

Органические соединения как природного, так и искусственного происхождения играют в нашей жизни огромную роль (пища, одежда, лекарства, топливо, красители, конструкционные материалы, средства защиты растений и т. д.). По этой причине знание свойств органических веществ необходимо не только специалистам-химикам, но и каждому культурному человеку.

**ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА**

К началу второй половины XIX в. было известно достаточно много органических соединений, но единой теории, объясняющей их свойства, не существовало. Попытки создания такой теории предпринимались неоднократно. Успехом не увенчалась ни одна. Первая «теория» — виталистическая — утверждала, что органические вещества могут образовываться только в живых организмах при участии «жизненной силы» (*vis vitalis*), которую вдохнул в них бог. Эту «теорию» последовательно сменили теория радикалов и теория типов, авторы которых верно подметили некоторые особенности органических веществ. Тем не менее ни одной из них не суждено было стать теорией органической химии в полном смысле слова. Главная причина несостоятельности этих представлений в их идеалистической сущности: внутреннее строение молекул считалось принципиально непознаваемым, а любые рассуждения о нем — шарлатанством.

Совершенно на иных — материалистических — позициях стоял Александр Михайлович Бутлеров. Он был убежден в том, что атомы в молекулах соединены в определенном порядке, что это строение молекул познаваемо и что именно оно в конечном итоге определяет свойства вещества (зависимость свойств от качественного и количественного состава соединений была известна и ранее). Основные положения созданной им *теории строения* А. М. Бутлеров изложил на съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере (1861 г.) в докладе «О химическом строении вещества»: «...химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением» и далее: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которой химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу». «Химическим» А. М. Бутлеров называл строение потому, что определить его можно химическими методами, изучая превращения веществ. Таким образом, главная идея теории Бутлерова — в диалектической связи строения со свойствами: химическое строение молекул определяет их свойства, а изучение химических свойств дает возможность установить строение.

С использованием современной терминологии суть теории А. М. Бутлерова можно выразить следующим образом:

1. Атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности.

2. Строение молекулы выражается *структурной формулой*, которая для данного вещества является единственной. В этой формуле символы элементов соответствующих атомов соединены черточками (валентными штрихами), которые обозначают ковалентные связи. Структурная формула, таким образом, передает последовательность соединения атомов и кратность связей между ними (простые, двойные, тройные)¹.

¹ Сам А. М. Бутлеров вначале пользовался формулами, по написанию отличавшимися от современных структурных, но вкладывал в них тот же смысл.



3. Свойства вещества определяются качественным и количественным составом молекул, их строением и взаимным влиянием атомов в молекуле, как связанных химической связью, так непосредственно и не связанных.

4. Строение молекул можно изучать химическими методами.

Основными предпосылками возникновения теории строения были атомно-молекулярное учение, введение понятия «валентность» и установление четырехвалентности углерода.

Созданная А. М. Бутлеровым теория сначала была встречена научным миром отрицательно. Да это и понятно — ведь ее идеи, сам ее дух противоречили господствовавшему в то время идеалистическому мировоззрению. Но через несколько лет теория стала общепринятой. Причиной такого «чудесного» перевоплощения многих ученых и триумфа теории стали два обстоятельства:

1. Теория Бутлерова навела порядок в том невообразимом хаосе, которым была органическая химия до нее¹.

2. Она, как и любая настоящая научная теория, сумела не только объяснить уже известные факты, но и предсказать еще неизвестные — существование пока не открытых веществ и их свойства.

Наиболее непонятным в органической химии «до Бутлерова» было явление *изомерии* — существование веществ, имеющих одинаковую молекулярную формулу, но разные свойства. Из теории же строения изомерия вытекала как следствие: изомеры — это вещества, имеющие одинаковый состав молекул (одну и ту же молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными свойствами. Так, до 1861 г. было известно лишь одно вещество состава C_4H_{10} — бутан. А. М. Бутлеров предсказал, что должно существовать еще одно соединение с такой же молекулярной формулой, но с другой последовательностью соединения атомов в молекуле. Это вещество он назвал изобутаном (т. е. изомером бутана) и предложил метод его синтеза, который сам вскоре и осуществил:



Так было получено первое убедительное доказательство справедливости теории А. М. Бутлерова.

Развитие теории строения шло, как и предвидел А. М. Бутлеров, главным образом по двум направлениям: изучение *пространственного строения молекул* (реального расположения атомов в трехмерном пространстве) и развитие *электронных представлений* (выяснение сущности химической связи).

¹ В 1835 г. Ф. Велер (первый химик, сумевший получить органические вещества из неорганических) в письме к И. Берцелиусу так характеризовал положение дел: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть».



Реальное — «физическое» строение молекул, определенное современными методами, полностью совпало с «химическим», что дало еще одно блестящее подтверждение правильности теории. По этой причине сейчас, когда речь идет о строении молекул, термин «химическое» опускают и говорят просто «строение».

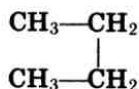
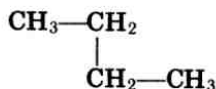
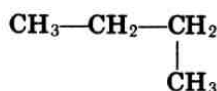
В настоящее время в органической химии большое внимание уделяется изучению механизмов органических реакций. В немалой степени это изучение основано на применении идей теории А. М. Бутлерова к строению неустойчивых промежуточных частиц, возникающих в ходе химического процесса.

Значение созданной А. М. Бутлеровым теории многогранно. В органической химии ее возникновение ознаменовало конец описательного периода и начало собственно научного. Эта теория и сейчас не утратила своего значения: идея о связи свойств со строением отражает универсальную природную закономерность, которая проявляется не только на химическом уровне организации материи (теория справедлива для всех ковалентных соединений), но и на других, не химических уровнях. Открыв путь к глубокому познанию химизма, теория А. М. Бутлерова наряду с периодическим законом Д. И. Менделеева способствовала прогрессу и в смежных науках (поскольку все явления материального мира находятся во взаимосвязи) и тем самым внесла существенный вклад в создание общенаучной картины мира.

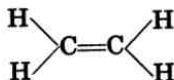
КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества классифицируют на основе строения их молекул, которое выражается структурной формулой. Молекулярная формула не может служить основой классификации — одной такой формуле обычно соответствует несколько веществ.

Структурная формула не передает пространственного строения (длин связей и углов между ними), она показывает лишь последовательность соединения атомов. Поэтому приведенные ниже формулы изображают не разные вещества, а одно (*n*-бутан):



При записи структурной формулы молекулы, все атомы которой лежат в одной плоскости, углы между связями могут быть переданы точно (это относится и к плоским фрагментам молекул). Например, в этилене все углы между связями равны 120°:

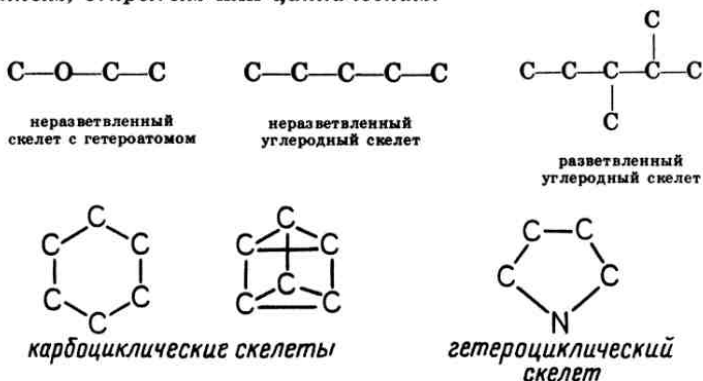




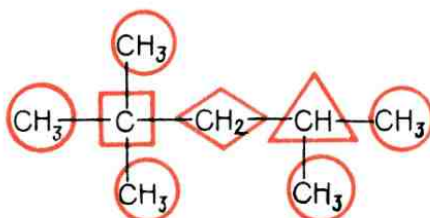
Основу классификации составляют три главных признака:

1. Тип скелета молекулы.
2. Наличие кратных связей (степень ненасыщенности).
3. Присутствие функциональных групп.

Скелет молекулы — это последовательность соединения многовалентных атомов. Он может быть *углеродным* или *содержащим гетероатомы* (кислород, азот, сера и др.), *неразветвленным* или *разветвленным*, *открытым* или *циклическим*:



В зависимости от того, с каким числом других углеродных атомов связан данный атом углерода, его называют *первичным*, *вторичным*, *третичным* или *четвертичным*. Например, в молекуле изооктана 5 первичных (обведены кружком), один вторичный (обведен ромбом), один третичный (в треугольнике) и один четвертичный (показан в квадрате) атомы углерода:

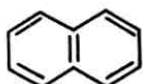


Соединения с любым типом скелета могут содержать либо только простые (σ) связи (*насыщенные* или *предельные* соединения), либо как простые, так и кратные связи (*ненасыщенные* или *непредельные* соединения).

Особым типом циклических соединений являются *ароматические* — формально непредельные, но с иными химическими свойствами (для них, например, нехарактерны реакции присоединения):



бензол



нафталин



пиридин



тиофен



пиримидин



Функциональными группами (химическими функциями) называют атомы галогенов, группы $-\text{NO}_2$ (нитро), $-\text{NH}_2$ (амино), $-\text{OH}$

(гидроксильная), >C=O (карбонильная), $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ (карбоксильная).

Органическая молекула может содержать как одну, так и несколько функциональных групп (одинаковых или разных), которые наряду с кратными связями определяют принадлежность вещества к определенному классу.

Галогенопроизводные $\text{R}-\text{Hal}^1$, нитросоединения $\text{R}-\text{NO}_2$ и спирты $\text{R}-\text{OH}$ подразделяются на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, с каким углеродным атомом связан заместитель.

Химические свойства соединения зависят в первую очередь от наличия функциональных групп и кратных связей, причем в ряде случаев для правильного понимания свойств необходимо учитывать взаимное влияние этих групп и связей.

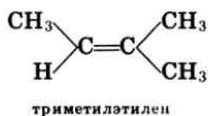
Вещества, сходные по строению и химическим свойствам и отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 (гомологическую разность), называются гомологами и образуют гомологический ряд.

Существуют гомологические ряды предельных углеводородов, этиленовых углеводородов, альдегидов, карбоновых кислот и др.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Каждое соединение должно иметь свое название. В настоящее время Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) разработаны правила номенклатуры органических соединений. В них предусмотрены названия нескольких типов. Наиболее важны радикально-функциональные (их старое название — рациональные) и особенно заместительные (их ранее называли систематическими). Наряду с номенклатурой, принятой IUPAC, химики еще довольно часто используют так называемые тривиальные названия. Их выбор в свое время был чисто случаен и мог быть связан или с какой-либо особенностью данного соединения (например, сахара имеет сладкий вкус), или с источником, из которого данное вещество было выделено (бензойная кислота, шавелевая кислота и т. д.).

Радикально-функциональные названия строятся на основе простого (не обязательно первого) члена гомологического ряда с указанием числа (умножающей приставкой) и положения (греческой буквой) заместителей:



Наибольшее значение имеет заместительная номенклатура IUPAC. Она применима к веществам, имеющим как простое, так и достаточно

¹ R — радикал, Hal — галоген.



сложное строение. Основу заместительного названия составляет название *главной цепи* углеродных атомов (или цикла). Наличие *заместителей* указывают при помощи соответствующих префиксов (приставок) или суффиксов; их число обозначают умножающей приставкой (ди, три, тетра и т. д.), а положение в главной цепи — цифрой (1; 5, 7; 4, 6, 8).

Существует два вида заместителей:

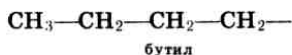
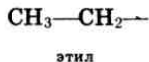
1. Заместители, определяющие выбор главной цепи (их называют характеристическими группами). Среди этих групп определен порядок старшинства; в названии они могут указываться либо приставкой, либо суффиксом (табл. 25).

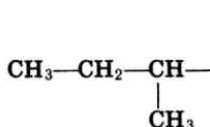
Т а б л и ц а 25. Характеристические группы, расположенные в порядке уменьшения старшинства

Формула	Название	Приставка	Суффикс
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная	—	-овая кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$		карбокси-	карбоновая кислота
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	Карбонильная	оксо-	-он (для кетонов)
			-аль (для альдегидов)
—OH	Гидроксильная	гидрокси- или окси-	-ол
—NH ₂	Аминогруппа	амино-	-амин

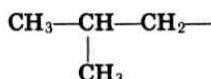
2. Заместители, не определяющие выбор главной цепи (углеводородные радикалы, атомы галогенов, нитрогруппа). Порядок старшинства среди них отсутствует. В названии эти заместители указываются только приставкой. Несложные углеводородные радикалы имеют свои названия:

Радикалы предельных углеводородов

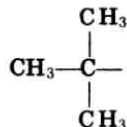




втор-бутил

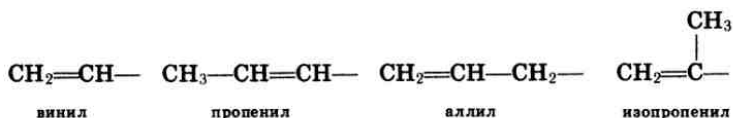


изобутил

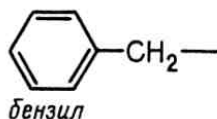
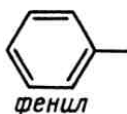


трет-бутил

Радикалы непредельных углеводородов



Радикалы, содержащие ароматические кольца



Ниже показано, как строится название вещества по заместительной номенклатуре IUPAC.

1. Выбор главной цепи (и основы названия). Главная цепь (или цикл) должна содержать самую старшую из имеющихся в молекуле характеристических групп (максимальное их число, если таких групп несколько), а также максимально возможное при этом число кратных связей. Если таких цепей несколько, то выбирают наиболее длинную; если и таких цепей не одна, то предпочтение отдают той, которая содержит наибольшее число заместителей.

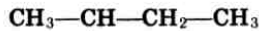
Основу названия составляет корень слова, обозначающего предельный углеводород неразветвленного строения с тем же числом атомов углерода, что и выбранная главная цепь (например, *мет*, *эт*, *проп*, *бут*, *пент* и т. д.). Далее за корнем следует суффикс, обозначающий степень ненасыщенности: *-ан* — если в молекуле нет кратных углерод-углеродных связей, *-ен* или *-ин* (*диен*, *триин* и т. д.) — в случае непредельных соединений с обязательным указанием положения каждой кратной связи цифрой, расположенной после соответствующего суффикса. Вслед за суффиксом, обозначающим степень ненасыщенности, ставится суффикс старшей из имеющихся в молекуле характеристических групп (той, которая в данном конкретном случае определяет выбор главной цепи), а затем цифра, указывающая ее положение.

2. Нумерация главной цепи. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе старшая группа. Если таких вариантов несколько, то выбирают тот, который дает минимальные номера кратным связям; если и таких способов нумерации больше одного, предпочтение отдают тому, при котором заместители получают наименьшие номера.

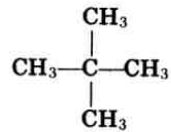
3. Обозначение заместителей. Все группы, присоединенные к главной цепи (кроме самой старшей), считаются заместителями и обозначаются при помощи приставок с указанием их положения и числа



пентан

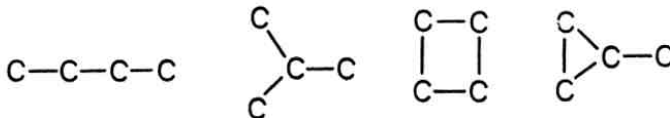


изопентан

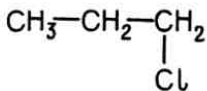


неопентан

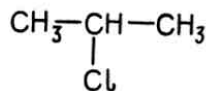
Вещества с молекулярной формулой C_4H_8 могут иметь один из следующих скелетов:



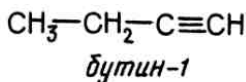
Изомерия положения. Кратная связь или заместитель может находиться в различных положениях углеводородной цепи или цикла, например:



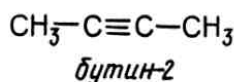
1-хлорпропан



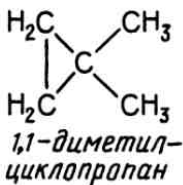
2-хлорпропан



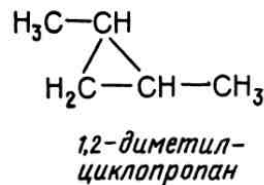
бутин-1



бутин-2

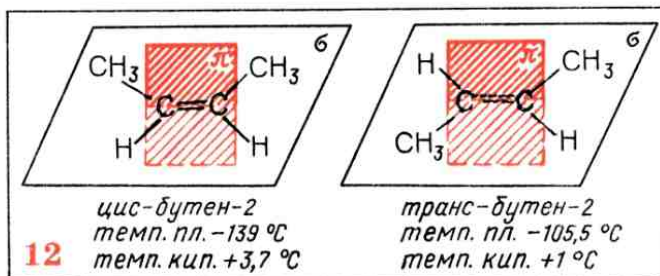


1,1-диметил-циклопропан



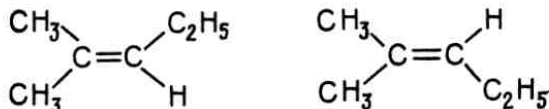
1,2-диметил-циклопропан

Геометрическая (цис-транс) изомерия. При наличии в молекуле двойной связи заместители могут по-разному располагаться относительно условной плоскости π -связи: *цис* (по одну сторону) и *транс* (по разные стороны). Эти разные расположения называют конфигурациями при двойной связи **12**.

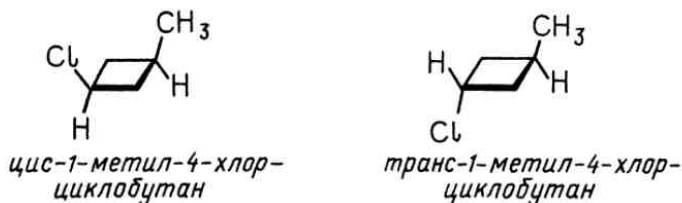




Если хотя бы у одного из атомов углерода, образующих двойную связь, заместители одинаковые, то *цис*- и *транс*-изомерия становится невозможной; так, нижеприведенные формулы изображают одну и ту же молекулу:



Этот же тип изомерии возможен и для циклических предельных соединений (с размером цикла до C_8). Заместители могут располагаться либо по одну (*цис*), либо по разные (*транс*) стороны условной плоскости кольца (совершенно плоским является только трехчленный цикл):

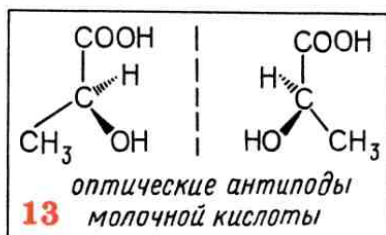


Оптическая (зеркальная) изомерия. Все объекты (в том числе и молекулы) можно разделить на две категории: одни совмещаются в пространстве с их зеркальным отражением (мысленно, конечно), а другие — нет. Примером первых служит стакан (без рисунка), а вторых — рука (греч. η хейр).

Объекты, не совмещающиеся со своим зеркальным отражением, называют хиральными (т. е. похожими на руку).

Существуют хиральные и ахиральные молекулы. Если в молекуле есть sp^3 -гибридный атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями (его называют *асимметрическим*), то такая молекула обязательно хиральна, так как заместители у этого атома могут располагаться в пространстве двумя различными способами (две разные *конфигурации при хиральном центре*). Превратить молекулу в ее зеркальный (оптический) антипод без разрыва химических связей невозможно.

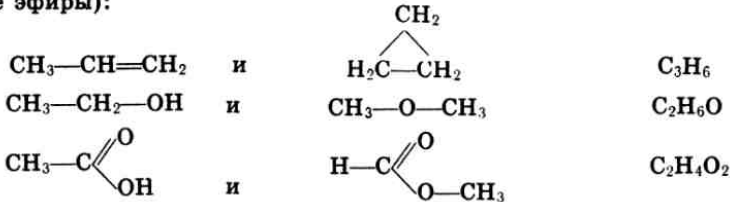
Изображая пространственное строение молекул, связи, лежащие в плоскости рисунка, показывают обычным валентным штрихом, уходящие за эту плоскость — пунктиром, а направленные к наблюдателю — утолщающимся клином **13**.





Вещество, состоящее из молекул только одной конфигурации, — это один оптический изомер; состоящее из молекул с другой конфигурацией — второй оптический изомер. Оптическими их называют потому, что такие вещества вращают плоскость поляризованного света (см. учебник физики) в разные стороны, но на одинаковый угол. Обычные химические и физические свойства у оптических изомеров полностью идентичны; разница проявляется лишь при взаимодействии с веществом, также состоящим из хиральных молекул одной конфигурации. Эта особенность широко используется в живой природе: в организмах «работает» лишь один оптический изомер (аминокислот, углеводов и многих других соединений), и поэтому между молекулами, участвующими в биохимических реакциях, имеет место полное пространственное соответствие — они подходят друг к другу «как ключ к замку». За счет этого достигается очень высокая избирательность действия ферментов (природных катализаторов).

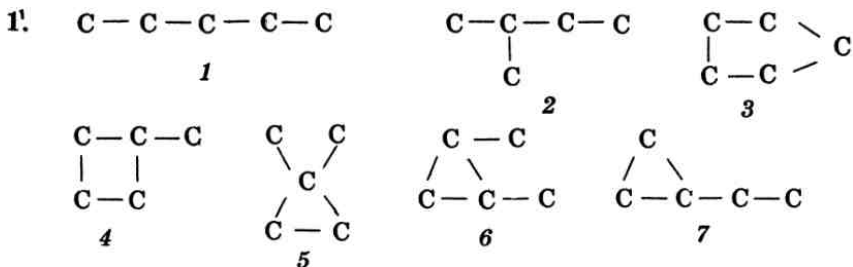
Изомерия скелета и изомерия положения приводят к существованию изомерных классов соединений (например, алкены и циклопарафины, спирты и простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры):



Для определения числа изомеров с определенной молекулярной формулой нужно:

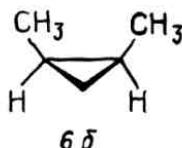
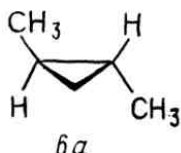
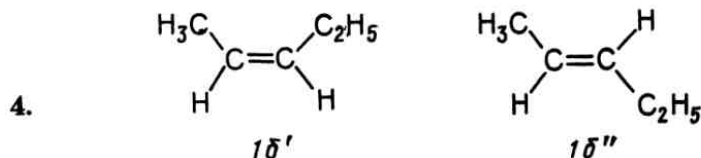
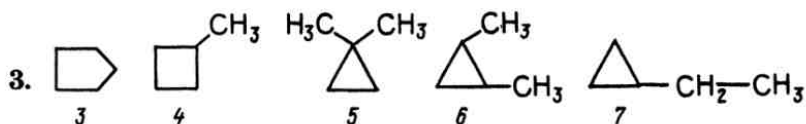
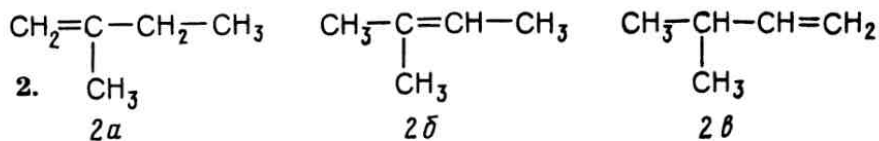
1. Выписать все возможные в данном случае скелеты.
2. Для каждого из скелетов найти все изомеры положения.
3. Рассмотреть возможность существования *цис*- и *транс*-изомеров для каждого изомера положения.
4. Используя модели молекул или способ изображения пространственной структуры на плоскости, определить, молекулы каких веществ (из рассмотренных по пунктам 1—3) хиральны.

Сказанное иллюстрируется ниже на примере соединения с молекулярной формулой C_5H_{10} :

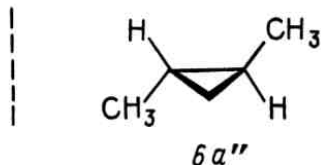
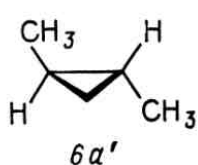


¹ Скелет $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ в данном случае невозможен, так как молекула с таким

скелетом не может содержать двойную связь $\text{C}=\text{C}$.



У остальных веществ *цис-* и *транс-*изомеров нет.



Остальные молекулы ахиральны. Вывод: существует 13 изомерных веществ, имеющих молекулярную формулу C_5H_{10} .

СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

Со времени открытия А. М. Бутлеровым теории строения прошло более ста лет, в течение которых строение и свойства веществ познавались все более глубоко. Поэтому в настоящее время существует несколько разных по глубине, сложности и своим возможностям методов описания структуры и реакционной способности химических соединений.

В методе, который используется при дальнейшем изложении, центральным является понятие *химической связи*.

В ходе любой химической реакции происходит разрыв одних и образование других химических связей, поэтому знание их свойств,



способов образования и разрыва открывает путь к пониманию (и прогнозированию) свойств веществ.

Молекулы органических веществ построены главным образом за счет ковалентных связей. Связь такого типа образуется при перекрывании атомных орбиталей двух атомов и представляет собой общую для этих атомов пару электронов. В зависимости от симметрии перекрывания атомных орбиталей образуется σ - или π -связь, которые несколько различаются по своим свойствам.

В ряде случаев для понимания свойств молекулы в целом необходимо учитывать *взаимное влияние атомов* (и групп атомов). Материальным носителем этого влияния являются электроны химических связей, поэтому его описывают как *электронные эффекты*.

Взаимное влияние, передающееся по цепи σ -связей, называется *индуктивным (I) эффектом* (атома или группы), а передающееся по цепи π -связей — *мезомерным (M) эффектом* или эффектом сопряжения.

Эти два вида электронных эффектов отличаются друг от друга, что вызвано различием в свойствах σ - и π -связей.

Итак, для выяснения химических свойств вещества нужно:

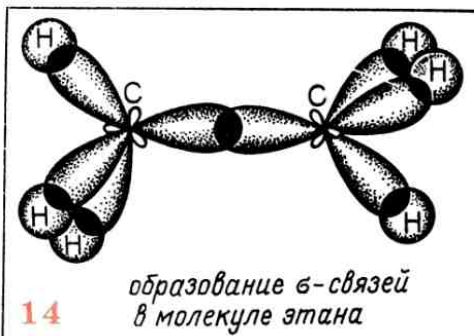
1. Рассмотреть, какие конкретно *связи* есть в его молекуле и каковы их свойства (в первую очередь прочность, полярность, поляризуемость).

2. Определить, имеются ли в молекуле *неподеленные пары валентных электронов*, которые могут быть использованы для образования новых химических связей.

3. Учесть действие *индуктивных (I) и мезомерных (M) эффектов* в тех случаях, когда они проявляются. Эти эффекты влияют на свойства отдельных химических связей и неподеленных пар валентных электронов, иногда достаточно сильно.

Реакции, проходящие с участием органических веществ, имеют свои особенности. Большинство из них идет гораздо медленнее, чем в случае неорганических соединений, так как взаимодействуют нейтральные молекулы, а не ионы. Поэтому для осуществления необходимого превращения органических веществ нередко требуется нагревание и использование катализатора. В то же время при очень сильном нагревании органические соединения разлагаются легче, чем ионные неорганические, поскольку, для того чтобы началось разложение молекулы, в ней достаточно разорвать всего одну ковалентную связь. Реакции органических соединений редко приводят к единственному продукту, обычно возможны различные направления протекания процесса. Конкуренция этих направлений определяет, какой из продуктов будет преобладать.

Если реакция (в данных условиях) *необратима*, то преимущественное направление ее протекания зависит от двух факторов: строения исходной молекулы — *статический фактор* и энергии не-





устойчивых промежуточных частиц (радикалов, катионов или анионов), которые возникают в ходе реакции из исходной молекулы, — *динамический фактор*. Из всех возможных промежуточных частиц легче образуется та, энергия которой меньше. Энергия таких частиц зависит от их строения, в частности от действия *I*- и *M*-эффектов¹. Поэтому учесть динамический фактор — это значит рассмотреть все возможные в данной реакции промежуточные частицы и, сравнивая их строение, выбрать ту, энергия которой минимальна. Через образование именно этой частицы и пойдет реакция.

Если же реакция в данных условиях протекает как *обратимая*, то преимущественно получается более устойчивое (обладающее меньшей энергией) вещество независимо от того, через какую промежуточную частицу оно образуется. На положение равновесия в такой реакции можно влиять, используя принцип Ле Шателье.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В органических реакциях обычно участвуют радикальные, нуклеофильные или электрофильные реагенты.

Радикал — это частица, имеющая неспаренный электрон (например, $\text{CH}_3\cdot$). Частным случаем радикальных частиц являются некоторые атомы (например, $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$).

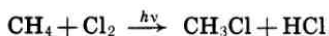
Нуклеофил (в переводе с греч. «любитель» положительного заряда) — частица, обладающая неподеленной парой валентных электронов, которую она может предоставить электрофилу для образования связи. Нуклеофильными свойствами обладают анионы, а также некоторые нейтральные молекулы (например, OH^- , Cl^- , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$).

Электрофил (в переводе с греч. «любитель» электронов) — частица, имеющая незанятую валентную орбиталь, которая может быть использована для образования связи с нуклеофилом (за счет неподеленной пары электронов последнего). Электрофилы — это чаще всего катионы небольшого размера (например, H^+ , Cl^+ , Br^+ , NO_2^+). Имеющие большой радиус катионы металлов (например, Na^+) электрофильными свойствами не обладают.

Органические реакции классифицируют на основании тех изменений, которые происходят с органическим веществом, хотя во многих из них принимают участие и неорганические соединения. Основой классификации служат формальный признак и механизм процесса (в особых случаях и другие характеристики).

По формальному признаку большинство органических реакций относят к одному из следующих пяти типов:

1) *замещение*:



(по принятой в неорганической химии классификации это реакция обмена)

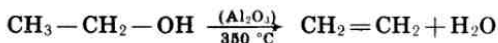
¹ Каким образом осуществляется эта зависимость, будет показано далее на конкретных примерах.



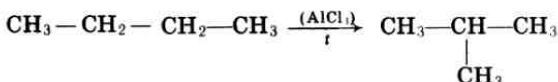
2) присоединение:



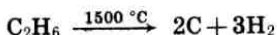
3) отщепление:



4) изомеризация:



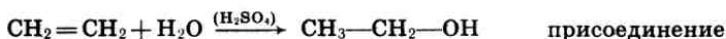
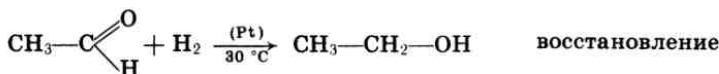
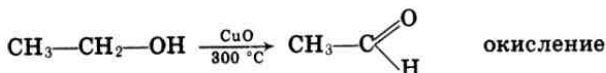
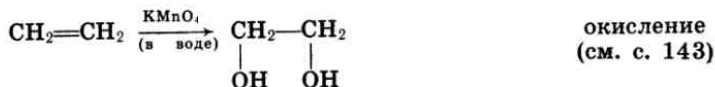
5) разложение:



Механизм реакции — это последовательность элементарных стадий, через которые она протекает.

По механизму реакции могут быть *радикальными* или *ионными* в зависимости от того, в какие промежуточные частицы превращаются молекулы исходного органического вещества. Ионные реакции подразделяются на *нуклеофильные* и *электрофильные* в соответствии с тем, какого типа реагент первым атакует атом углерода органической молекулы. Например, галогенирование алканов — радикальное замещение (с. 134), нитрование и бромирование бензола — электрофильное замещение (с. 155), гидролиз алкилгалогенидов, сложных эфиров, амидов — нуклеофильное замещение (с. 179), реакция алкенов с галогенами — электрофильное присоединение (с. 140), взаимодействие альдегидов со спиртами — нуклеофильное присоединение (с. 172), взаимодействие хлора с бензолом при освещении — радикальное присоединение (с. 157).

Особые типы реакций органических веществ — *окисление* и *восстановление*. Под окислением в органической химии понимают введение в молекулу кислорода или потерю молекулой водорода, а под восстановлением — введение водорода или потерю кислорода. Один атом кислорода эквивалентен двум атомам водорода, поэтому, например, гидратация алкенов не является окислительно-восстановительной реакцией (это реакция присоединения):





ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Пределными называют углеводороды, состав молекул которых отвечает общей формуле C_nH_{2n+2} .

Молекулы этих веществ содержат только простые С—С и С—Н-связи. Предельные углеводороды образуют гомологический ряд.

Т а б л и ц а 26. Формулы, названия и физические свойства некоторых алканов¹

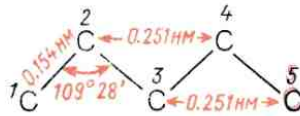
Структурная формула	Название	Температура, °С	
		плавления	кипения
CH_4	Метан	— 182	— 162
CH_3-CH_3	Этан	— 183	— 89
$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан	— 187	— 42
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Бутан	— 138	— 0,5
$CH_3-CH-CH_3$ $\quad $ CH_3	Изобутан (т), 2-метилпропан	— 160	— 11,7
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Пентан	— 130	+ 36
$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Гексан	— 95	+ 69
$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Гептан	— 91	+ 98
$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Октан ¹	— 57	+ 126

¹ Здесь и далее в подобных таблицах первым приведено наиболее употребительное в настоящее время название. Если оно заместительное, то другие названия не даются. В остальных случаях указывается тип этого названия (Т — тривиальное, р — радикально-функциональное), а далее приводится название по заместительной номенклатуре IUPAC.

Строение, общий обзор свойств. Молекула простейшего алкана — метана имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах — атомы водорода. Углы между осями связей С—Н составляют $109^{\circ}28'$ (4). В молекулах других предельных углеводородов углы между связями (как С—Н, так и С—С) имеют такое же значение. Для описания формы молекул используется понятие *гибридизация атомных орбиталей* (с. 26). В алканах все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации (14). Таким образом, атомы углерода в углеродной цепи не находятся на одной прямой. Расстояние между соседними атомами углерода (точнее, их ядрами) строго фиксировано — это *длина химической связи* С—С (0,154 нм). Расстояния C_1-C_3 , C_2-C_4 и т. д. (через один атом) тоже постоянны, так как постоянен угол между связями —



валентный угол. Расстояния между более удаленными атомами углерода могут изменяться (в некоторых пределах) в результате вращения вокруг σ -связей. Такое вращение не нарушает перекрывания орбиталей, образующих σ -связь, поскольку эта связь имеет осевую симметрию.



Разные формы одной молекулы, образующиеся при вращении групп атомов вокруг σ -связей, называют **конформациями**.

Они различаются по энергии, но это различие невелико (12—45 кДж/моль). Более устойчивы такие конформации алканов, в которых атомы расположены возможно дальше друг от друга (отталкивание электронных оболочек). Переход от одной конформации к другой осуществляется за счет энергии теплового движения. Для изображения конформаций используют специальные пространственные формулы, например формулы Ньюмена¹, или рисунки (15).

Следует различать понятия **конформация** и **конфигурация**: разные конформации могут превращаться друг в друга без разрыва химических связей, а для превращения молекулы с одной конфигурацией в молекулу с другой конфигурацией требуется разрыв химических связей.

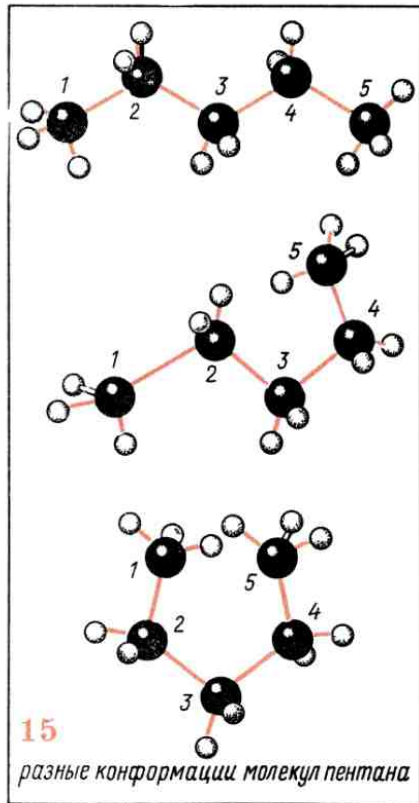
В гомологическом ряду алканов из четырех типов изомерии (с. 124) встречаются два: изомерия скелета и оптическая изомерия.

Химические свойства алканов определяются свойствами связей, имеющихся в их молекулах, поскольку химические превращения — это разрыв и образование связей между атомами. Связи С—С и С—Н ковалентные, простые (σ), практически неполярные, достаточно прочные, имеющие низкую поляризуемость, поэтому:

1) алканы вступают главным образом в такие реакции, которые идут с гомолитическим разрывом связей;

2) по сравнению с органическими соединениями других клас-

¹ См.: Потапов В. М., Чертков И. Н. Структура и свойства органических веществ. М., Просвещение, 1980, с. 24—25.





сов алканы обладают низкой реакционной способностью (их за это назвали *парафинами* — «лишенными сродства»). Так, алканы устойчивы к действию водных растворов кислот, щелочей и окислителей (например, перманганата калия) даже при кипячении.

Поскольку в алканах отсутствуют кратные связи, то реакции присоединения к ним других молекул невозможны.

Наиболее характерны для алканов *реакции замещения*, протекающие по радикальному механизму.

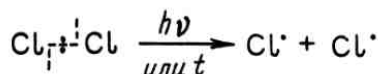
При сильном нагревании алканы подвергаются *разложению*; нагревание их в присутствии платины или никеля приводит к *отщеплению водорода*. Алканы могут также вступать в реакции *изомеризации*.

Физические свойства. Молекулы предельных углеводородов неполярны, поэтому они в общем слабо притягиваются друг к другу; температуры кипения и плавления этих веществ достаточно низкие (табл. 26). С увеличением числа углеродных атомов растет масса молекул и их взаимное притяжение, что ведет к постепенному повышению температур плавления и кипения. Из-за неполярности молекул алканы хорошо растворяются в малополярных растворителях (бензол, хлороформ) и не растворяются в растворителях высокой полярности (вода).

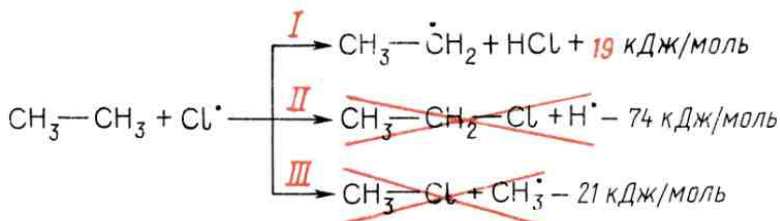
Химические свойства. К *реакциям радикального замещения* относится, например, *взаимодействие с галогенами*. Фтор реагирует очень энергично (как правило, со взрывом), при этом рвутся все С—Н- и С—С-связи, и в результате образуются соединения CF_4 и HF . Практического значения реакция не имеет. Иод с алканами не взаимодействует. Реакции с хлором или бромом идут либо при освещении, либо при сильном нагревании; при этом происходит замещение водорода на атом галогена, например:



Энергия разрыва связи Cl—Cl («прочность» связи) равна 239 кДж/моль, а связей С—Н и С—С в этане — 409 и 372 кДж/моль соответственно. Поэтому сначала разрывается связь в молекуле галогена, как наименее прочная (первая стадия):



Затем атом хлора взаимодействует с молекулой алкана (вторая стадия). Здесь в принципе возможны три направления процесса:



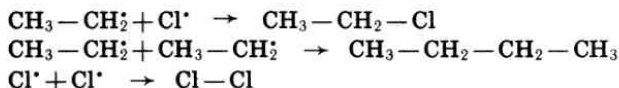


Энергетически наиболее выгодно направление (I) — в этом случае затраты энергии на разрыв старой связи в большей степени компенсируются энергией, которая выделяется при образовании новой (см. схему реакции). Практически реализуется только это направление.

Образовавшийся на второй стадии *свободный алкильный радикал* обладает высокой энергией и, значит, большой химической активностью. Поэтому он быстро реагирует с молекулой хлора (которых в реакционной смеси много) — это третья стадия:



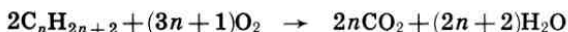
Вторая и третья стадии далее многократно повторяются — идет *свободнорадикальная цепная реакция*. Первая стадия называется *иницированием цепи*, вторая и третья — *ростом цепи*. При встрече радикалов (что случается достаточно редко) происходит *обрыв цепи*:



Легкость замещения зависит от прочности разрывающейся связи. Прочность третичной связи С—Н 377 кДж/моль, вторичной — 395 кДж/моль, первичной — 409 кДж/моль, а связи С—Н в метане 436 кДж/моль. Поэтому наиболее легко замещаются атомы водорода, связанные с третичным атомом углерода, а наиболее трудно — атомы водорода в метане.

Хлорирование алканов имеет промышленное значение. Например, из метана получают хлорметан CH_3Cl , дихлорметан CH_2Cl_2 и трихлорметан (хлороформ) CHCl_3 . Последние два вещества являются важными органическими растворителями. Тетрахлорметан CCl_4 при хлорировании метана почти не образуется, его производят другим методом. В лаборатории для получения галогенопроизводных предельных углеводородов чаще используют бромирование; одна из причин этого — неудобство работы с газообразным хлором.

Окисление алканов кислородом воздуха также относится к реакциям радикального замещения. Оно начинается с отрыва атома водорода молекулой кислорода (которая представляет собой бирадикал) и далее идет как *разветвленная цепная реакция*. Количество радикалов в ходе реакции увеличивается. Процесс сопровождается выделением большого количества теплоты, рвется уже не только С—Н-, но и С—С-связи, так что в результате образуются оксид углерода (IV) и вода. Реакция может протекать как горение или приводить к взрыву:



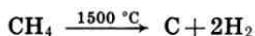
При обычной температуре реакция окисления не идет; ее можно инициировать либо поджиганием, либо действием электрического разряда.

За разработку теории разветвленных цепных реакций (главным образом реакций окисления) выдающийся советский химик академик Н. Н. Семенов в 1956 г. удостоен высшей научной награды — Нобелевской премии.

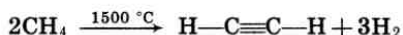


Сжигание углеводородов (из них состоят природный газ, бензин, керосин, солярные масла, мазут) дает большую часть потребляемой в настоящее время человечеством энергии. И это несмотря на то, что углеводороды являются ценнейшим химическим сырьем и их запасы ограничены. На химическую переработку сейчас идет лишь 6% добываемой нефти. Применение каталитических методов сжигания топлива позволит в два раза поднять коэффициент его использования (сейчас в среднем по стране этот коэффициент равен 0,45) и тем самым решит вопрос обеспечения Большой Химии углеводородным сырьем. Эти методы разработаны коллективом Института катализа Сибирского отделения Академии наук СССР под руководством академика Г. К. Борескова.

При сильном нагревании (выше 1000°C) алканы полностью *разлагаются* на углерод и водород. Эта реакция называется *пиролизом*. Например, для метана:

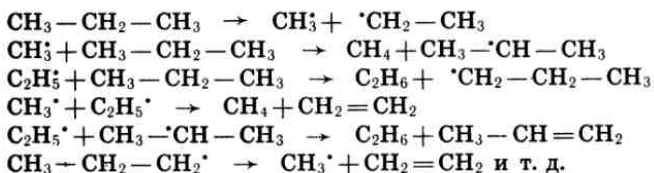


Если метан пропускать через нагретую зону очень быстро, а затем сразу охлаждать водой, то в результате образуется ацетилен — продукт соединения между собой частиц CH, которые возникли в процессе разложения метана, но сами разложиться далее не успели:



Эта реакция является основой промышленного процесса, называемого *крекингом* (неполным разложением) метана.

Крекинг гомологов метана проводят при более низкой температуре (~600°C). При этом рвутся преимущественно C—C-связи, как менее прочные. В результате образуются свободные радикалы, причем в достаточном большом количестве. Поэтому они реагируют как с молекулами алкана, так и друг с другом, в обоих случаях отрывая атом водорода. Кроме того, в радикалах при температуре крекинга легко разрывается C—C-связь, находящаяся в β-положении к радикальному центру, что приводит к образованию молекулы этилена и нового радикала. Например, крекинг пропана включает следующие стадии:



При крекинге образуется также некоторое количество водорода (за счет разрыва связей C—H). Димеризация радикалов при 600°C почти полностью отсутствует.

Итак, крекинг алканов приводит к образованию смеси алканов и алкенов меньшей молекулярной массы:





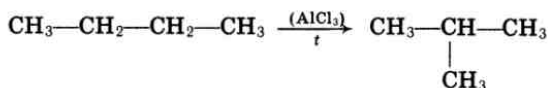
В промышленности крекингу подвергают мазут и соляные масла — высококипящие фракции, получаемые при перегонке нефти. В их состав входят углеводороды с большим числом атомов углерода в молекуле. В результате получают бензин — смесь углеводородов, молекулы которых имеют меньший размер. Кроме *термического*, используют также *каталитический крекинг*, который позволяет проводить процесс при более низкой температуре (снижается количество продуктов глубокого разложения) и получать бензин более высокого качества (поскольку образуется много разветвленных углеводородов). Катализаторы крекинга алюмосиликатные (на основе Al_2O_3 и SiO_2).

Нагревание алканов до $300\text{—}350^\circ\text{C}$ (при этой температуре крекинг еще не идет) в присутствии катализатора (платины или никеля) приводит к *дегидрированию* — отщеплению водорода. При этом образуются главным образом алкены, но возможно образование и циклоалканов, содержащих пяти- или шестичленные циклы:

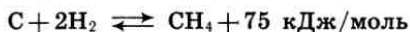


Такое течение процесса связано с тем, что *катализатор избирательно ослабляет связи С—H*.

При нагревании с безводным хлоридом алюминия алканы с нормальной цепью углеродных атомов *изомеризуются* в разветвленные (этот же процесс происходит в условиях каталитического крекинга):



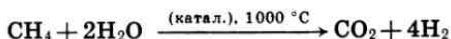
Получение. Основным источником предельных углеводородов служат природный газ и нефть. Однако некоторые алканы приходится синтезировать из других соединений. В промышленности наиболее часто применяют гидрирование соответствующего алкена. Именно так получают 2,2,4-триметилпентан (*изооктан*) — ценное моторное топливо. В теоретическом отношении интересен синтез метана из элементов, который идет при 500°C . Реакция слабозкотермична. Сильное повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону разложения метана (принцип Ле Шателье):



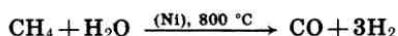
Применение. Большая часть алканов до сих пор используется как топливо. Крекинг и дегидрирование алканов приводят к непредельным углеводородам, на базе которых получают огромное коли-



чество других органических веществ. Из метана получают сажу, ацетилен и водород (пиролизом и крекингом). Наибольшее количество водорода из метана можно получить его *конверсией* (нагреванием с водяным паром до 1000°C в присутствии катализатора):



Из метана и воды получают также *синтез-газ*:



ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ)

Ациклические углеводороды, имеющие в молекуле одну двойную связь, образуют гомологический ряд алкенов.

Общая формула этих соединений C_nH_{2n} . Их часто называют *этиленовыми* (по названию простейшего представителя — этилена).

Т а б л и ц а 27. Формулы, названия и физические свойства некоторых алкенов

Структурная формула	Название	Температура, °С		
		плавления	кипения	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен (т), этен	-170	-104	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропилен (т), пропен	-185	-47	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутен-1	-130	-5	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Бутен-2	<i>цис</i> -изомер	-139	+3,7
		<i>транс</i> -изомер	-105	+1

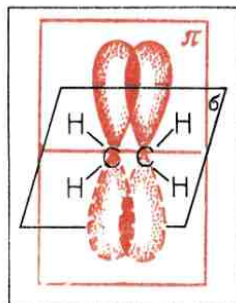
Строение, общий обзор свойств. В молекуле этилена оба атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации: одна s - и две p -орбитали смешиваются по форме, давая три гибридные орбитали, которые образуют σ -связи. Третья p -орбиталь каждого из этих двух атомов используется для образования π -связи между ними и поэтому в гибридизации не участвует. Все атомы молекулы этилена (и все σ -связи) лежат в одной плоскости, угол между σ -связями равен 120° . p -Орбитали обоих атомов углерода ориентированы перпендикулярно этой плоскости, при их «боковом» перекрытии образуется π -связь. Плоскость π -связи (условная плоскость, в которой лежит максимум ее электронной плотности) перпендикулярна плоскости σ -связей¹ 16.

¹ Здесь и далее в рисунках такого типа σ -связи изображены обычным валентным штрихом, а образующие π -связи (или единую π -систему) p -орбитали показаны красным цветом.



В молекулах гомологов этилена с фрагментом $\times \text{C}=\text{C} \times$ связаны алкильные группы (от

одной до четырех). Для алкенов, кроме изомерии скелета, возможна изомерия положения двойной связи (например, бутен-1 и бутен-2) и геометрическая изомерия — расположение заместителей по одну (*цис*) или по разные (*транс*) стороны от плоскости π -связи. Поскольку вращение вокруг двойной связи невозможно (оно привело бы к разрыву π -компоненты), то в случае *цис*- и *транс*-изомеров мы имеем дело с разными конфигурациями, а не с разными конформациями одной молекулы (с. 133).



16

Двойная связь $\text{C}=\text{C}$ короче и в целом прочнее простой связи $\text{C}-\text{C}$. Из сравнения приведенных цифр (табл. 28) видно, что прочность

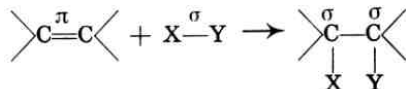
Таблица 28

Связь	Длина, нм	Энергия разрыва, кДж/моль
$\text{C}-\text{C}$	0,154	352
$\text{C}=\text{C}$	0,134	587

π -связи, равная $587 - 352 = 235$ (кДж/моль), меньше, чем прочность σ -связи (352 кДж/моль). Это связано с тем, что «боковое» перекрывание орбиталей менее эффективно, чем «лобовое», а также с большей удаленностью π -электронов от ядер. По тем же причинам поляризуемость π -связи выше, чем поляризуемость σ -связи. Очень важно, что π -связь (в отличие от σ -связи $\text{C}-\text{C}$) пространственно более доступна для атаки. Двойная связь в целом — место повышенной электронной плотности ($4e^-$ приходится на 0,134 нм, а у простой $2e^-$ — на 0,154 нм).

В итоге получается, что самым реакционноспособным местом в молекуле алкена является π -связь. Поэтому:

1. Для алкенов наиболее характерны реакции *присоединения*. Их протекание приводит к разрыву одной π -связи в молекуле алкена и одной σ -связи в молекуле реагента и к образованию двух σ -связей в продукте реакции:



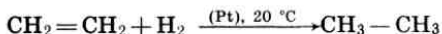
К алкенам присоединяются галогены, кислоты, вода (в присутствии кислот), водород (на Pt или Ni). В ходе этих реакций π -связь разрывается под действием либо радикальных, либо (чаще) электрофильных реагентов (например, катиона H^+). Особый случай реакций присоединения — полимеризация.

2. Алкены легко окисляются по π -связи.

По физическим свойствам алкены похожи на алканы, так как их молекулы тоже практически неполярны.



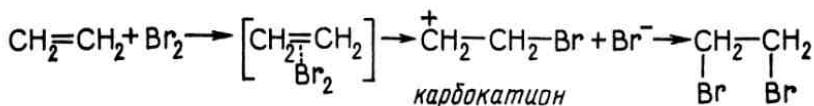
Химические свойства. В присутствии катализатора (Pt или Ni) алкены присоединяют водород. Это реакция *гидрирования*:



Алкены обесцвечивают бромную воду, присоединяя бром (*качественная реакция*). Сначала молекула брома образует с алкеном так называемый π -комплекс. При этом обе молекулы поляризуют друг друга, в результате чего связь Br—Br разрывается гетеролитически (с. 23). Возникающий катион Br^+ притягивает к себе пару электронов π -связи и образует за счет нее σ -связь с атомом углерода, а на соседний углеродный атом переходит положительный заряд.

Ионы, в которых положительный заряд находится на атоме углерода, называют *карбокатионами*.

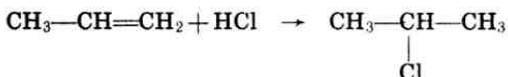
Такие ионы химически очень активны, поскольку для углерода нехарактерно заряженное состояние. Образовавшись, они тут же реагируют с анионом брома:



Итак, реакция алкенов с бромом имеет ионный механизм — это *электрофильное присоединение* (с. 131). Аналогично идет присоединение кислот (HCl , H_2SO_4) и воды в кислой среде.

В случае взаимодействия несимметричного реагента с несимметричным алкеном встает вопрос о преимущественном направлении реакции.

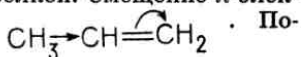
Присоединение галогеноводородов, кислот и воды к алкенам происходит так, что атом водорода соединяется с тем углеродным атомом, с которым уже связано большее число атомов водорода, т. е. с наиболее гидрогенизированным (*правило Марковникова*). Например:



Рассмотрим причины такого протекания реакции. Сначала выясним, как распределена электронная плотность в нереагирующей молекуле пропена. Эта молекула обладает небольшим дипольным моментом ($\sim 0,3 \text{ D}$), происхождение которого следующее: электроотрицательность sp^2 -гибридного атома углерода выше, чем sp^3 -гибридного (с. 150), поэтому электронная плотность простой связи C—C смещается от метильной группы в сторону двойной связи. Электроны π -связи при этом сдвигаются к крайнему атому углерода.

Способность метильной и других алкильных групп подавать электронную плотность по σ -связи к электронодефицитному центру называется *положительным индуктивным эффектом (+I)*.

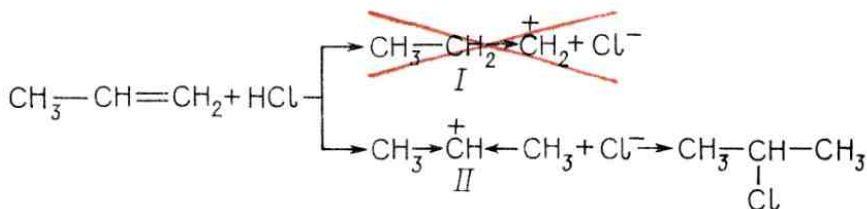
Чтобы показать направление индуктивного эффекта, черточку, обозначающую σ -связь, заменяют прямой стрелкой. Смещения π -электронов показывают изогнутой стрелкой:





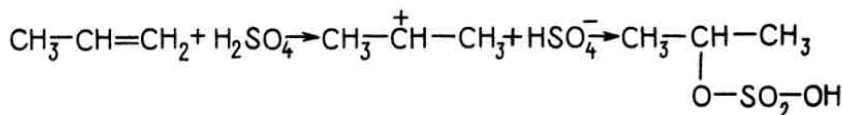
сколькo л-связь поляризуется сильнее, чем σ-связь, то крайний атом углерода имеет частичный отрицательный заряд: $\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}=\overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2$. Такое распределение зарядов благоприятствует присоединению протона (из HCl) к первому атому углерода (*статический фактор*).

Гораздо большее значение имеет *динамический фактор* — устойчивость промежуточных частиц. В результате присоединения протона к пропену могут образоваться два карбокатиона (I и II). В этих частицах «катионный» атом углерода притягивает к себе электронную плотность от алкильных групп, в результате чего на них переходит часть положительного заряда, а на самом этом атоме заряд уменьшается. Другими словами, действие +I-эффекта алкильных групп, связанных с несущим положительный заряд атомом углерода, приводит к некоторой *делокализации заряда* (его рассредоточению по большему числу атомов), что снижает энергию частицы. Степень такой делокализации во вторичном катионе (II) выше, чем в первичном (I), поскольку она осуществляется при участии двух алкильных групп, а не одной, как в первичном катионе. Поэтому вторичный катион обладает меньшей энергией, чем первичный, и соответственно значительно легче образуется¹. Дальнейшее присоединение к нему аниона хлора приводит к конечному продукту реакции:



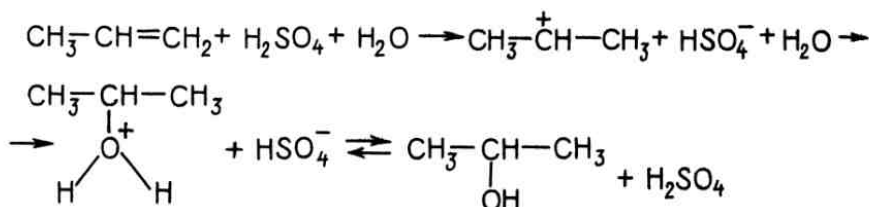
В случае пропена (и других алкенов) статический и динамический факторы действуют согласованно. Для некоторых других непредельных соединений их действие не согласовано. В этих случаях направление присоединения обычно определяется динамическим фактором: реакция идет через наиболее устойчивую промежуточную частицу.

Взаимодействие алкенов с концентрированной серной кислотой приводит к алкилсульфату:



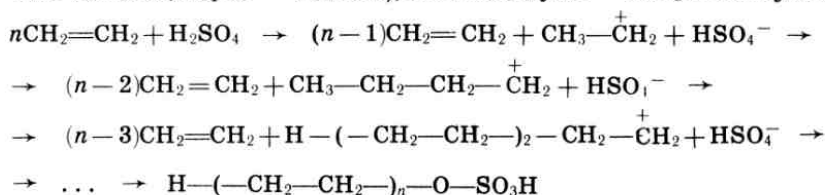
При действии 70-процентного раствора серной кислоты промежуточный карбокатион атакуется молекулой воды (нуклеофильность молекул H_2O и ионов HSO_4^- примерно одинакова, но первых в растворе содержится больше). В результате получается спирт — продукт присоединения воды к молекуле алкена. Это реакция *гидратации алкенов*; кислота в ней играет роль катализатора:

¹ Энергия третичных карбокатионов еще ниже, чем вторичных.



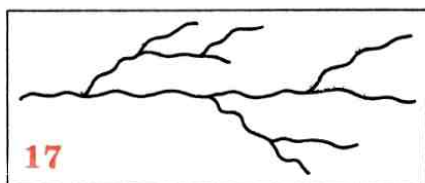
Гидратацией этилена в промышленности получают этанол (с. 216).

Если алкен реагирует с небольшим количеством концентрированной серной кислоты, то карбокатион атакуется не ионом HSO_4^- (их мало), а другой молекулой алкена. Многократное повторение этого акта приводит к образованию высокомолекулярного вещества, молекулы которого состоят из десятков и сотен тысяч атомов. Такие соединения обычно называют *полимерами* (*поли* по-гречески означает «много», *мерос* — «часть»), а их молекулы — *макромолекулами*:



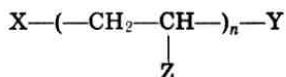
Реакцию соединения большого числа молекул в макромолекулы полимера называют *полимеризацией*.

Вещество, полимеризацией которого получают полимер, называют *мономером*.



Полимеры могут иметь *линейное* (цепное), *разветвленное* (17) или *пространственное* строение. В последнем случае весь образец полимера — это одна трехмерная молекула; примеры: алмаз, резина и эбонит, фенолформальдегидная пластмасса (бакелит).

Если в макромолекулах линейного полимера повторяется один и тот же структурный фрагмент, то его называют *структурно-регулярным полимером*. Строение многих таких полимеров изображается формулой:



$(\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{Z}}{\text{CH}}\text{-})$ — структурное (элементарное) звено, где Z — за-

меститель (в случае полиэтилена Z — атом водорода, а в случае полипропилена — группа -CH_3); X и Y — концевые группы; n — степень полимеризации.



В процессе реакций полимеризации образуются макромолекулы разной длины, так что величина n соответствует некоторому среднему значению *степени полимеризации*. Она обычно весьма велика, поэтому при подсчете средней молекулярной массы полимера концевые группы можно не учитывать и считать, что

$$M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{элементарного звена}}$$

Нередко используют *упрощенные структурные формулы полимеров*, в которых концевые группы не указаны, например: $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$. Следует, однако, иметь в виду, что природа кон-

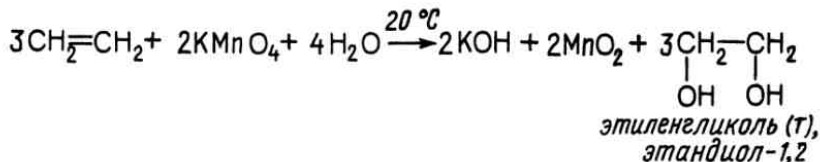


цевых групп в немалой степени влияет на многие свойства полимера, в частности на его термическую и химическую устойчивость.

Полимеризация может происходить и по *радикальному механизму*. В качестве *инициатора* для проведения радикальной полимеризации используют кислород (молекула O_2 — бирадикал), перекисные соединения (они содержат непрочную связь $\text{O}-\text{O}$) или другие вещества, способные служить источниками свободных радикалов. В последнее время все шире применяют *металлокомплексные катализаторы*, на которых происходит координационная полимеризация (катализатор образует комплекс с растущей полимерной цепью).

Полимеры обладают ценными физико-механическими свойствами и поэтому широко применяются в технике, народном хозяйстве и в быту (конструкционные и эластичные материалы, пленки, волокна).

Окисление алкенов происходит очень легко. Изменение окраски водного раствора перманганата калия — вторая *качественная реакция на алкены*. В результате ее образуется диол (другое название — гликоль):



Алкены получают крекингом и дегидрированием алканов, отщеплением воды от спиртов (с. 166), а также отщеплением галогеноводорода от молекулы алкилгалогенида, например:



Этилен в промышленности получают главным образом высокотемпературным ($\sim 700^\circ\text{C}$) крекингом предельных углеводородов.

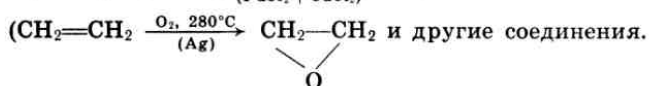
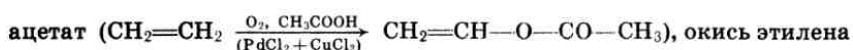
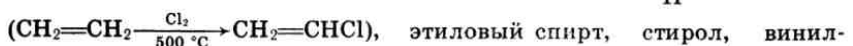
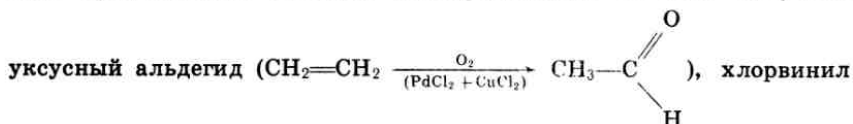
Применение. 1. Присоединением к алкенам галогенов или галогеноводородов получают галогенопроизводные, которые используют для синтеза более сложных веществ, а также в качестве растворителей (например, дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$).

2. Присоединением воды получают спирты.



3. Большое количество алкенов (в первую очередь этилена и пропилена) идет на производство полимерных материалов.

4. Этилен — главное сырье современной промышленности основного органического синтеза. Непосредственно из него получают

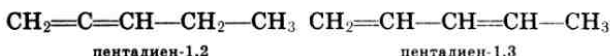


5. Этилен ускоряет созревание плодов, поэтому его добавляют в атмосферу теплиц.

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Общая формула предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Уменьшение числа атомов водорода на два приводит к появлению в молекуле либо одной π -связи, либо цикла (алкены и циклоалканы, общая формула C_nH_{2n}). Потеря еще двух атомов водорода дает соединения с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, которые содержат в своих молекулах либо две π -связи (диеновые и ацетиленовые углеводороды), либо одну π -связь и один цикл (циклоалкены), либо два цикла (бициклические углеводороды) — всего четыре изомерных класса.

Строение, общий обзор свойств. В молекулах диеновых углеводородов имеются две двойные связи. Они могут располагаться рядом (такие связи называют кумулированными, а соединения — кумуленами или алленами), через одну простую $\text{C}-\text{C}$ -связь (диены с сопряженными связями) или через две и более простые связи $\text{C}-\text{C}$ (диены с изолированными двойными связями):



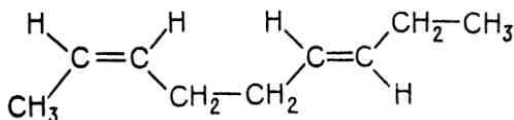
пентадиен-1,2

пентадиен-1,3



пентадиен-1,4

Кроме изомерии положения кратных связей, в диенах возможна геометрическая изомерия:



нонадиен-2-цис-6-транс

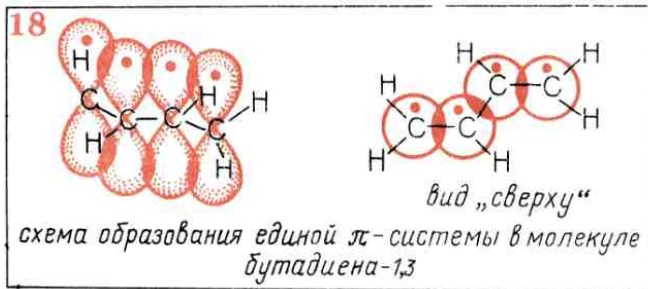
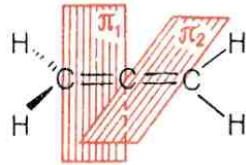


Если двойные связи изолированы друг от друга, то они практически не оказывают взаимного влияния — химия соответствующих соединений не отличается от химии алкенов.

В алленах средний атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации. π -Связи образованы двумя его «чистыми» p -орбиталями, поэтому их плоскости взаимно перпендикулярны.

Для замещенных алленов возможна оптическая изомерия. Так, пентадиен-2,3 ($\text{CH}_3\text{—CH=C=CH—CH}_3$) существует в виде двух зеркальных изомеров. Аллены — очень активные соединения; химия их довольно сложна и в школе не рассматривается.

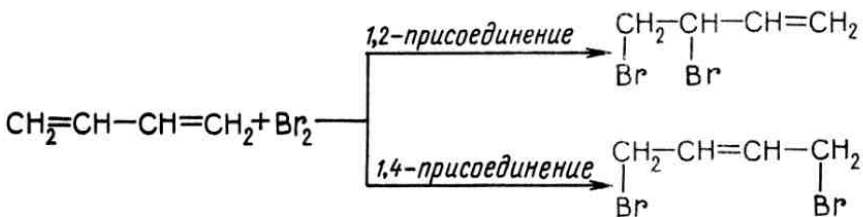
Наибольшее теоретическое и прикладное значение имеют диены с сопряженными двойными связями. В их молекулах облака соседних π -связей перекрываются также по π -типу, при этом образуется единая π -система (18).



Образование общей π -системы называют сопряжением (или мезомерией).

Оно снижает энергию молекулы (стабилизирует ее), так как приводит к эффективной делокализации π -электронов.

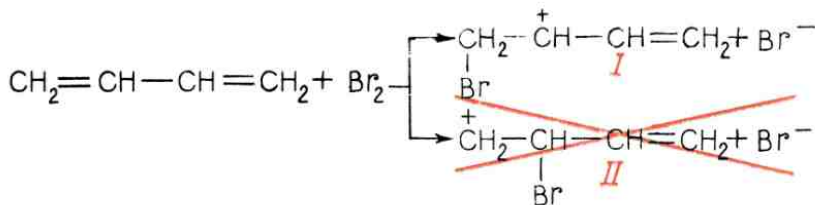
Химические свойства. Сопряженные диены, будучи непредельными соединениями, вступают в те же реакции, что и алкены, в первую очередь в реакции присоединения, полимеризации и окисления. Присоединение может быть электрофильным (наиболее распространенный случай), радикальным или гетерогенно-каталитическим (например, гидрирование идет в присутствии платины или никеля). Процесс протекает ступенчато, т. е. сначала присоединяется одна молекула реагента (HCl , Br_2 и т. д.), а затем вторая. Главная особенность химии сопряженных диенов в том, что на первой ступени образуется не только обычный продукт 1,2-присоединения, но и продукт 1,4-присоединения (который иногда даже преобладает):



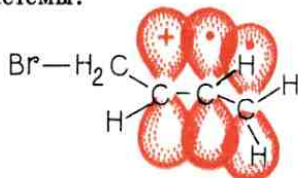


Такое течение реакции наглядно показывает, что двойные связи реагируют не каждая сама по себе, а как единая π -система.

Для понимания того, почему образуется продукт 1,4-присоединения, необходимо рассмотреть механизм процесса. Присоединение брома к непредельным соединениям происходит по электрофильному механизму (с. 140). Взаимодействие молекулы бутадиена-1,3 с катионом Br^+ может привести к двум карбокатионам (I и II). Реально образуется только катион (I), поскольку он значительно более устойчив; следовательно, его возникновение требует меньших затрат энергии:

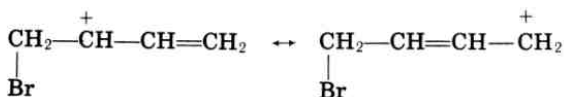


Причина повышенной устойчивости катиона (I) — в сопряжении катионного центра с расположенной рядом π -связью. Атом углерода, несущий заряд «+», находится с состоянием sp^2 -гибридизации, и его p -орбиталь не занята электронами. Боковое перекрывание этой орбитали с p -орбиталью соседнего атома углерода, которая принимает участие в образовании π -связи, приводит к созданию в катионе единой π -системы:



Карбокатионы, в которых рядом с несущим положительный заряд атомом углерода расположена двойная связь $\text{C}=\text{C}$, называют катионами аллильного типа.

В таких катионах за счет сопряжения делокализованы не только π -электроны, но и положительный заряд¹. Особенность катионов аллильного типа в том, что в них заряд несут лишь крайние атомы углерода из трех, образующих π -систему. На среднем атоме углерода аллильной системы заряд отсутствует. Обычные классические формулы не в состоянии передать строение подобных мезомерных частиц, поэтому для его изображения приходится применять более сложные способы, например:

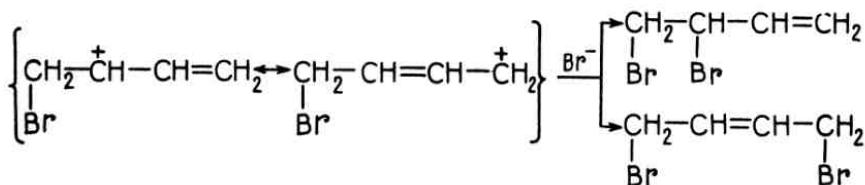


¹ Именно поэтому сопряжение стабилизирует катионы (и анионы) в большей степени, чем молекулы.

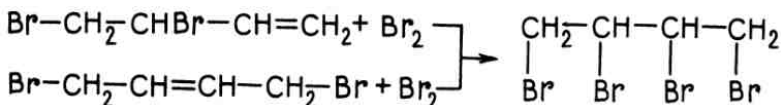


Знак « \leftrightarrow » соединяет так называемые *граничные структуры* и показывает, что действительное электронное строение катиона промежуточное между ними (сами граничные структуры не существуют как таковые). Поэтому в данном случае речь идет не о превращении одной частицы в другую (оно обозначалось бы знаком равновесия \rightleftharpoons), а об изображении строения одной частицы, в данном случае катиона.

Атака мезомерного катиона нуклеофилом (в данной реакции анионом Br^-) приводит к продуктам 1,2- и 1,4-присоединения, поскольку именно второй и четвертый атомы углерода несут в этом катионе положительный заряд:



При избытке брома образуется тетрабромид:

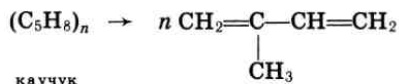


Аналогичным образом *присоединяются хлор, галогеноводороды, вода* (в присутствии сильных кислот) и некоторые другие вещества. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от природы реагента и от условий реакции, главным образом от температуры и применяемого растворителя.

Полимеризация диеновых углеводородов, которая может происходить по катионному, радикальному, координационному и даже анионному (под действием натрия) механизму, приводит к образованию полимеров, обладающих высокой эластичностью и напоминающих природный каучук. Получение синтетических каучуков — основная область применения диеновых углеводородов (главным образом бутадиена и изопрена).

КАУЧУКИ. РЕЗИНА

Природный каучук выделяют из млечного сока некоторых растений, главным образом гевеи. Исследование каучука показало, что это углеводород, имеющий простейшую формулу C_5H_8 и очень большую молекулярную массу. При сильном нагревании он разлагается, давая изопрен (2-метилбутадиен-1,3):



Таким образом, *натуральный каучук* — полимер изопрена (линейного строения). Наиболее важным его свойством является высокая

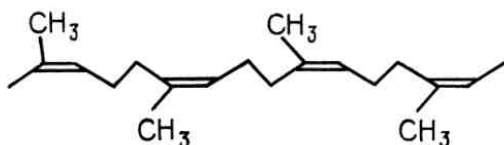


эластичность — способность значительно растягиваться под действием внешней нагрузки и восстанавливать свою форму после снятия последней.

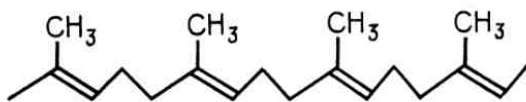
Другой природный полимер изопрена — *гуттаперча* — не обладает эластичностью. Причина такой разницы в свойствах заключена в разном строении молекул. И каучук, и гуттаперча обладают как *структурной регулярностью* (все изопреновые фрагменты в их макромолекулах соединены друг с другом по 1,4-типу), так и *стереорегулярностью*. Отличие в том, что в каучуке фрагменты полимерной цепи у каждой двойной связи расположены в *цис*-конфигурации, а в гуттаперче — в *транс*-конфигурации. Оба полимера имеют, таким образом, одну и ту же структурную формулу



но разные пространственные:



фрагмент макромолекулы натурального каучука



фрагмент макромолекулы гуттаперчи

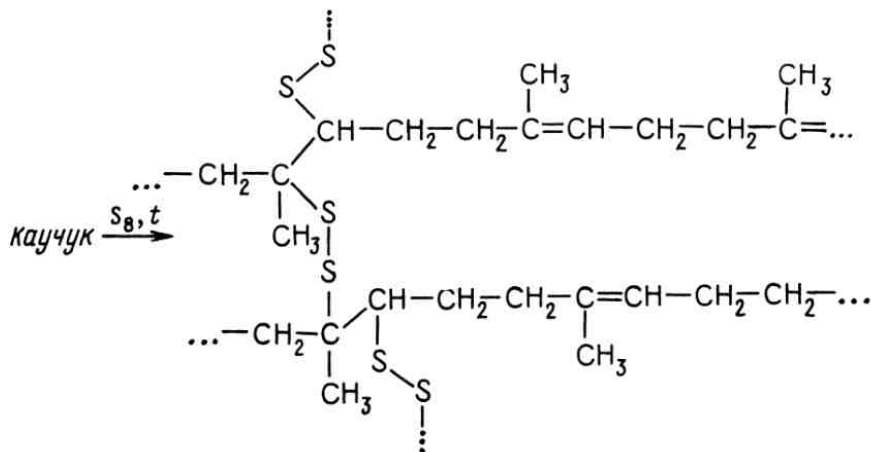
Межмолекулярное притяжение в гуттаперче значительно сильнее, так как ее молекулы в вытянутой конформации могут расположиться ближе друг к другу, чем молекулы каучука, у которого такому сближению мешают направленные в разные стороны метильные группы. Поэтому тепловое движение скатывает молекулы каучука в клубки (глобулы). Растягивая образец каучука, мы разворачиваем глобулы, а когда отпускаем, то тепловое движение вновь скатывает молекулы. В гуттаперче все молекулы вытянуты (не свернуты в глобулы); попытка растянуть образец приводит к его разрыву.

Изделия из каучука обладают рядом недостатков: они липкие, со временем теряют форму («текут»), при понижении температуры теряют эластичность. Поэтому до открытия процесса вулканизации использование каучука было незначительным.

Вулканизация — это нагревание смеси каучука с небольшим количеством серы и наполнителем¹ предварительно сформованной в виде будущего изделия.

В результате вулканизации молекулы каучука «сшиваются» между собой дисульфидными мостиками в одну трехмерную макромолекулу, и образуется пространственный полимер — *резина*:

¹ Наполнитель — это чаще всего сажа или порошок мела.



Вулканизация приводит к существенному изменению свойств: резина не липнет, не растворяется в бензине, а лишь набухает в нем (каучук растворяется). Изделия из резины не теряют форму, их эластичность не ниже, чем изделий из каучука (поскольку серы берется мало и шивки очень редки), более того, резина сохраняет эластичность при более низких, чем каучук, температурах. Такой набор свойств сделал резину важным материалом, необходимым буквально во всех областях человеческой деятельности. Наибольшее количество резины идет на производство шин.

Если вулканизацию проводить с большим количеством серы, то частота шивок увеличивается и эластичность пропадает. Полученный таким образом пространственный полимер, называемый *эбонитом*, долгое время широко использовался как электроизолятор (сейчас его потеснили разнообразные пластмассы).

Рост потребления резины уже в начале века поставил вопрос о создании *искусственного каучука*, впервые решенный в промышленном масштабе в СССР (С. В. Лебедев, 1932 г.). Полученный С. В. Лебедевым полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия каучук сильно уступал по физико-механическим свойствам природному главным образом потому, что у него отсутствовала не только стереорегулярность, но даже структурная регулярность (фрагменты бутадиена, присоединенные по типу 1,2 и 1,4, чередовались в макромолекуле беспорядочно). Попытки проводить полимеризацию под действием радикальных или электрофильных инициаторов также привели к образованию нерегулярных полимеров, что и неудивительно: сопряженные диены дают смесь продуктов 1,2 и 1,4-присоединения (с. 145), полимеризация — частный случай реакции присоединения (с. 147). Лишь использование металлокомплексных катализаторов (на основе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4) дало возможность получать каучуки, в которых все элементарные звенья соединены по 1,4-типу и имеют *цис*-конфигурацию у каждой двойной связи — точно так же, как в природном. Чтобы отличать такие каучуки от нерегулярных, их назвали *синтетическими* (а не искусственными). За создание катализаторов регулярной полимеризации К. Ц и г л е р (ФРГ) и Д. Н а т т а (Италия) получили Нобелевскую премию, а сами катализаторы теперь носят их имя.



АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Алкинами называют ациклические углеводороды, имеющие в молекуле одну тройную связь $C\equiv C$.

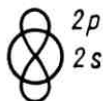
Состав их молекул соответствует общей формуле C_nH_{2n-2} . Алкины и диены — изомерные классы углеводородов (с. 144).

Строение, общий обзор свойств. В алкинах, кроме простых $C-C$ и $C-H$ -связей, имеется тройная связь $C\equiv C$ (она состоит из одной σ - и двух π -связей). Поскольку для образования двух π -связей каждому атому углерода необходимо иметь по две «чистые» (негибридизованные) p -орбитали, то в гибридизации участвует лишь одна p -орбиталь, что приводит к sp -гибридному состоянию этих атомов. Угол между σ -связями, образованными гибридными орбиталями, равен 180° , плоскости π -связей взаимно перпендикулярны. Образующие тройную связь атомы углерода и связанные с ними два соседних атома лежат на одной прямой 19.



Облако двух π -связей имеет высокую (цилиндрическую) симметрию, нарушение которой требует дополнительных затрат энергии. По этой причине алкины, несмотря на большую ненасыщенность, менее активно, чем алкены, вступают в реакции электрофильного присоединения и окисления. Например, обесцвечивание бромной воды и изменение окраски раствора перманганата калия алкинами происходит постепенно (алкены в тех же условиях реагируют практически мгновенно). Многие реакции электрофильного присоединения к алкинам идут лишь в присутствии катализатора.

Вторая особенность электронного строения алкинов — повышенная полярность ацетиленовой связи $C-H$. Она обусловлена следующими причинами. Известно, что $2s$ -электроны в среднем расположены ближе к ядру, чем $2p$ -электроны:



примерное соотношение
размеров $2s$ -и $2p$ -орбиталей

При переходе от sp^3 - к sp^2 - и далее к sp -гибридизации вклад s -орбитали в образование гибридных орбиталей увеличивается — растет « s -характер» последних. Вследствие этого электроны связей, образованных sp -гибридными орбиталями атома углерода, находятся

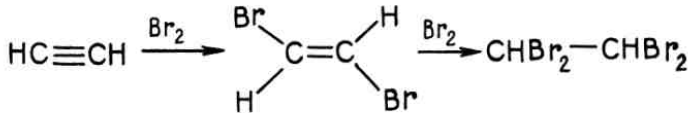


ближе к его ядру, чем связей, образованных sp^2 - и тем более sp^3 -гибридными орбиталями. Фактически это означает, что при изменении гибридизации от sp^3 к sp^2 и sp растет электроотрицательность углерода.

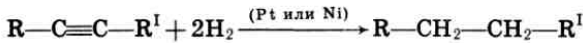
Полярность ацетиленовой С—Н-связи приводит к наличию у алкинов-1 *очень слабых кислотных свойств*.

Алкины, как и алкены, вступают в реакции полимеризации.

Химические свойства. Реакции присоединения, как и в случае диенов, идут ступенчато, например:



Гидрирование приводит к алканам:



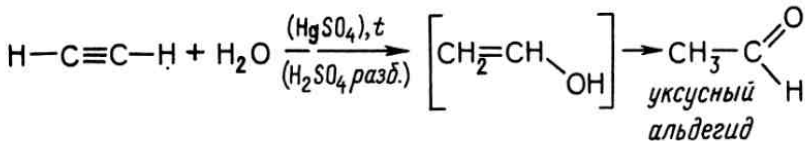
Хлороводород с алкинами реагирует только в присутствии катализатора (безводного хлорида алюминия). Реакция останавливается на стадии присоединения одной молекулы HCl, так как образующееся вещество дает с хлоридом алюминия прочный комплекс, не подвергающийся в этих условиях дальнейшим превращениям. Из ацетилена таким способом получают *хлорвинил*:



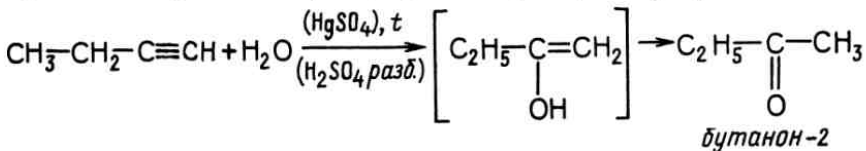
Полимеризацией последнего производят *полихлорвинил* — самый многотоннажный в настоящее время пластик.

Присоединение к замещенным ацетиленам идет по правилу Марковникова (с. 140).

Алкины в отличие от алкенов не присоединяют воду в присутствии кислот. Для гидратации ацетиленов необходим катализатор — ионы Hg^{2+} (или некоторых других тяжелых металлов) в кислой среде. Эта реакция открыта русским химиком М. Г. Кучеровым в 1881 г. При ее протекании в качестве промежуточного продукта образуется *енол* — соединение, содержащее гидроксильную группу у двойной связи С=C. Енолы неустойчивы и перегруппировываются в соответствующее карбонильное соединение:

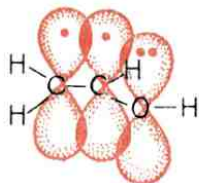


Гидратация гомологов ацетилена происходит в соответствии с правилом Марковникова; в результате реакции образуется кетон:

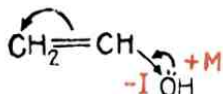




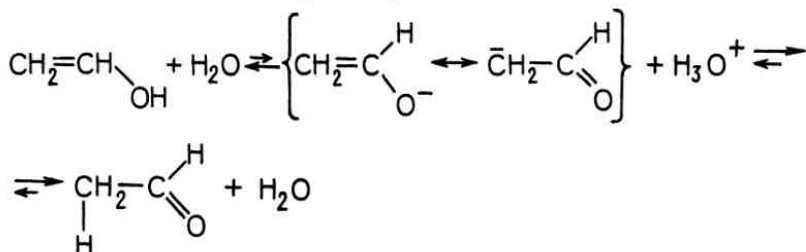
Неустойчивость енолов связана с особенностями их электронного строения. p -Орбиталь атома кислорода, несущая неподеленную пару электронов, перекрывается по π -типу с p -орбиталью соседнего атома углерода, которая уже принимает участие в образовании π -связи. В результате образуется единая π -система (говорят, что группа —ОН сопряжена с соседней двойной связью):



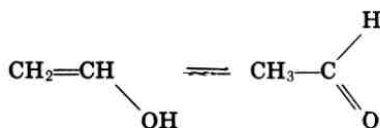
Поскольку на p -орбиталях кислорода два электрона, а на каждой из p -орбиталей углерода по одному, возникает своеобразный «эффект сообщающихся сосудов» — электронная плотность в π -системе частично перетекает от группы —ОН в сторону соседней двойной связи. Это явление называется *положительным мезомерным эффектом* гидроксильной группы ($+M$). Его изображают при помощи *границных структур*, соединенных знаком « \longleftrightarrow » (с. 146), или используя изогнутые стрелки (с. 140). Кроме $+M$ -эффекта, гидроксильная группа обладает еще $-I$ -эффектом, т. е. смещает к себе электроны σ -связи:



Действие $+M$ -эффекта в данном случае проявляется сильнее, чем $-I$ -эффекта, поэтому в целом атом кислорода обедняется электронами и на нем возникает частичный положительный заряд $\delta+$, а это в свою очередь приводит к более сильному смещению электронов связи О—Н к кислороду. В результате полярность этой связи возрастает и соединение приобретает свойства кислоты (по силе немного слабее угольной). При отрыве протона от группы —ОН образуется енолят-анион, также имеющий мезомерную структуру. Заряд в нем несут крайние атомы сопряженной системы (сравните с аллильными катионами, с. 146):

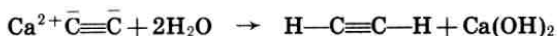


Присоединение протона к атому углерода приводит к образованию менее полярной связи, чем присоединение к кислороду. Следовательно, карбонильное соединение — более слабая кислота, чем енол, и поэтому равновесие смещено в его сторону:



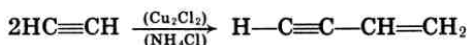


Ацетиленовые углеводороды (с концевым положением тройной связи) проявляют значительно более слабые кислые свойства, чем вода. Поэтому со щелочами (KOH, NaOH) ацетилены не реагируют, а ионные ацетилениды (например, CaC_2 ; о его получении см. с. 94) водой полностью гидролизуются:



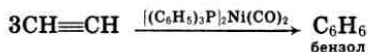
Таким способом ацетилен раньше получали в промышленности; сейчас он используется в основном как лабораторный.

Полимеризация ацетилена и его гомологов в зависимости от применяемого катализатора может проходить по-разному. Димеризацией ацетилена получают *винилацетилен*:



Из-за более высокой электроотрицательности *sp*-гибридного атома углерода по сравнению с *sp*²-гибридным атомом (с. 150) электронная плотность в молекуле винилацетилена смещена в сторону тройной связи, поэтому именно по ней и идут в первую очередь реакции присоединения. Например, действие хлороводорода приводит к 2-хлорбутадиену-1,3 (*хлоропрену*). Его полимеризуют в каучук, вулканизацией которого получают масло- и бензостойкую резину.

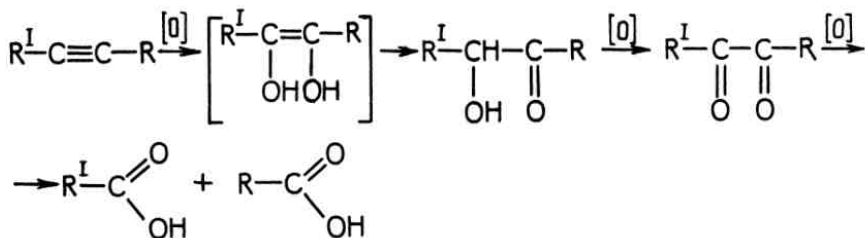
Тримеризация ацетилена происходит на активированном угле при нагревании (Н. Д. Зелинский) или под действием некоторых комплексов никеля (В. Реппе); второй способ лучше:



Гомологи ацетилена дают соответствующие алкилбензолы (с. 159).

При 300°C в присутствии меди ацетилен превращается в линейный полимер $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$, химически очень нестойкий.

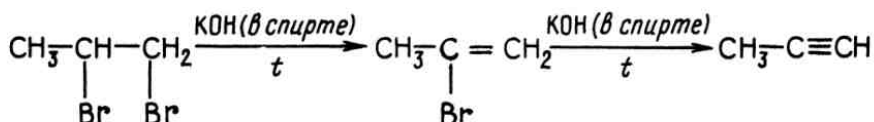
Окисление алкинов идет несколько труднее, чем окисление алкенов, но проходит глубже, как правило, с разрывом углеродной цепи по месту тройной связи (это вызвано тем, что промежуточные продукты в данном случае легко окисляются):



Сам ацетилен при действии раствора KMnO_4 дает соль щавелевой кислоты, которая сразу окисляется дальше.



Получение. Общий метод — отщепление двух молекул H—Hal от дигалогенопроизводных углеводородов или одной молекулы H—Hal от соответствующего винилгалогенида, например:



Простейший ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$ получают гидролизом карбида (ацетиленида) кальция (с. 96) или крекингом метана (с. 136).

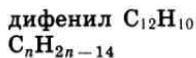
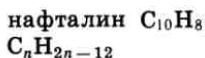
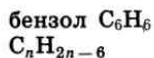
Применение. До недавнего времени ацетилен C_2H_2 был наиболее важным исходным соединением в промышленности основного органического синтеза. Сейчас многие ранее получавшиеся из него вещества производят главным образом из более дешевого сырья — этилена. К таким веществам, например, относятся уксусный альдегид, хлорвинил, винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ (поливинилацетат

применяют в качестве клея и для приготовления вододисперсионных красок). Из ацетилена получают акрилонитрил присоединением циановодорода в присутствии катализатора, некоторые растворители (например, трихлорэтилен $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$, применяемый при химической чистке одежды) и другие соединения. Широко используют ацетилен для сварки и резки металлов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Существуют вещества (не только углеводороды), молекулы которых сильно не насыщены, но не дают характерных для непредельных соединений реакций (не обесцвечивают бромную воду, не изменяют окраски раствора перманганата калия и т. д.), а ведут себя скорее как предельные соединения. Первые (из ставших известными химикам) соединения с такими свойствами имели приятный запах, поэтому их называли *ароматическими*. В настоящее время термином «ароматичность» обозначают указанные выше особенности химических свойств, а не запах соединения, так как многие ароматические вещества не имеют запаха или даже пахнут отвратительно.

Ароматические углеводороды нельзя описать одной общей формулой (в отличие от рассмотренных ранее классов углеводородов), например:

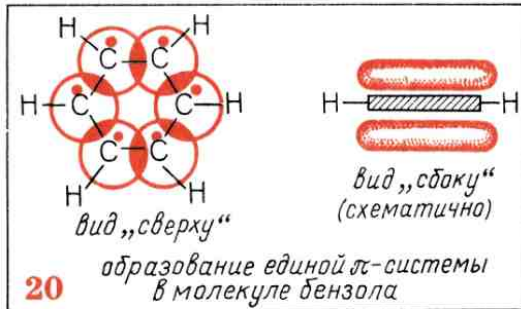


Бензол — простейший по своему строению и вместе с тем наиболее важный ароматический углеводород — был открыт в 1825 г. М. Фарадеем в светильном газе. Это бесцветная жидкость, легче воды ($\rho=0,88 \text{ г/см}^3$), с характерным запахом, кипящая при 80°C и замерзающая при $5,5^\circ\text{C}$. Бензол ядовит.

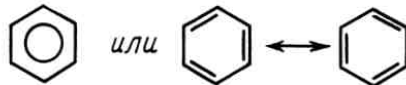
Строение. Молекула бензола плоская, ее углеродный скелет построен в виде правильного шестиугольника. Все атомы углерода нахо-



дятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углы между σ -связями равны 120° . Облака шести p -орбиталей (по одной у каждого атома углерода) направлены перпендикулярно плоскости кольца. Каждая из этих орбиталей перекрывается по π -типу одновременно с двумя соседними, в результате образуется единая замкнутая π -система. В бензоле нет простых и двойных связей — его π -система совершенно симметрична 20. Данную особенность строения молекулы изображают круж-



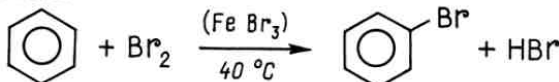
ком в центре шестиугольника или при помощи двух структур Кекуле¹. соединенных знаком мезомерии (с. 146).



Энергия молекулы бензола примерно на 150 кДж/моль меньше, чем можно было бы ожидать для отдельной структуры Кекуле. Это означает, что *ароматическая π -система обладает повышенной устойчивостью*.

Химические свойства. Ароматическая π -система — доступное для атаки место повышенной электронной плотности. Поэтому она может атаковываться электрофилами (частицами с дефицитом электронов), но в более жестких условиях, чем обычные π -связи. Конечным результатом реакции является замещение водорода (а не присоединение, как для алкенов). Для бензола (и других ароматических соединений) наиболее характерны реакции *электрофильного замещения*.

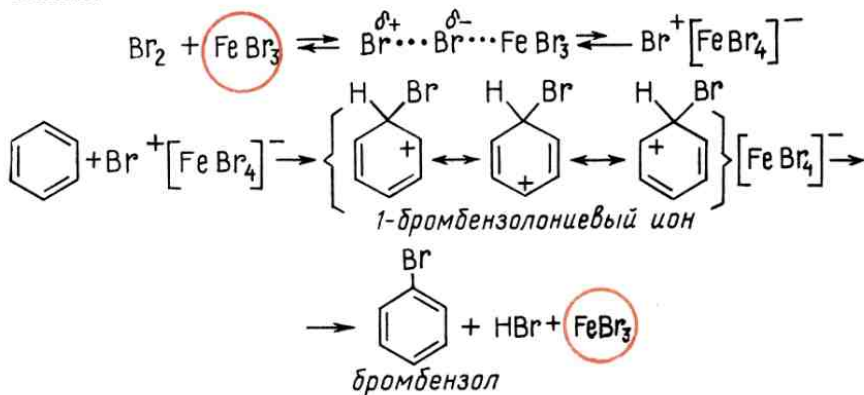
Сравним взаимодействие брома с этиленом и бензолом. Первый уже при комнатной температуре быстро обесцвечивает бромную воду. При этом идет реакция электрофильного присоединения, в результате которой образуется дибромэтан (с. 140). В отличие от этилена бензол с бромной водой не реагирует. Для протекания реакции в этом случае необходимо действие жидкого брома в присутствии катализатора ($FeBr_3$) и умеренное нагревание; в результате получается бромбензол:



¹ А. Кекуле — ученый, предложивший формулу бензола в виде шестиугольника с чередующимися простыми и двойными связями.



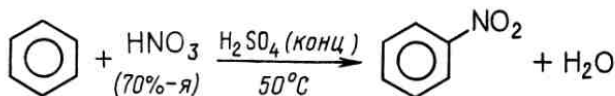
Рассмотрим механизм процесса. Катализатор поляризует молекулу брома, увеличивая ее электрофильность (вместо FeBr_3 можно использовать железные опилки — в этом случае бромид железа (III) образуется непосредственно в реакционной смеси). Присоединение катиона брома к молекуле бензола приводит к мезомерному карбокатиону, положительный заряд в котором несут три атома углерода, находящиеся в *орто*- (рядом) и *пара*- (напротив) положениях кольца по отношению к вступившему в молекулу электрофилу (ионы такого типа называют *бензолониевыми*). Далее этот катион теряет протон, превращаясь в новое ароматическое соединение — замещенный бензол:



Такое течение процесса в данном случае более выгодно, чем присоединение нуклеофила (Br^-), так как оно в конечном счете приводит к сохранению ароматической π -системы в продукте реакции.

Для хлорирования бензола используют хлор в присутствии хлорида железа (III). Продукт реакции — хлорбензол.

Аналогично бромированию и хлорированию происходит и *нитрование бензола*. Реагентом является смесь концентрированных азотной и серной кислот, атакующим бензол электрофилом — катион NO_2^+ ; эта реакция также требует нагревания¹:



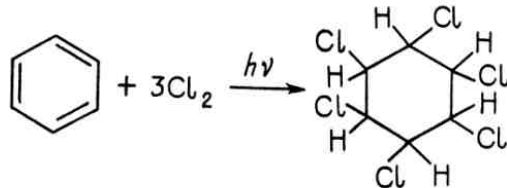
Существует много других реакций электрофильного замещения в бензоле, которые имеют сходный механизм. Благодаря этим реакциям можно получать разнообразные производные бензола, используемые как в лаборатории, так и в промышленности.

Реакции присоединения к бензолу идут в очень жестких условиях, поскольку для разрушения ароматической π -системы необходима дополнительная энергия. Так, *гидрирование бензола* на плати-

¹ NO_2^+ образуется в результате реакции $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$.

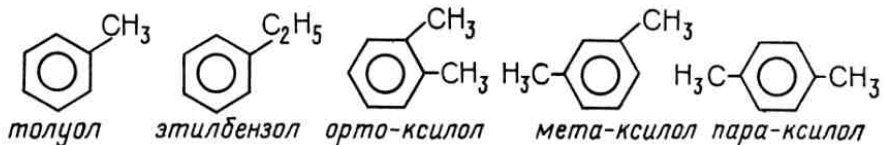


новом катализаторе, приводящее к циклогексану, происходит лишь при 200 °С и давлении $3 \cdot 10^7$ Па, в то время как к этилену водород присоединяется на том же катализаторе при комнатной температуре и обычном давлении (10^5 Па). Хлор присоединяется к бензолу при облучении ультрафиолетовым светом, давая гексахлорциклогексан (*гексахлоран*), который применяется в качестве инсектицида:



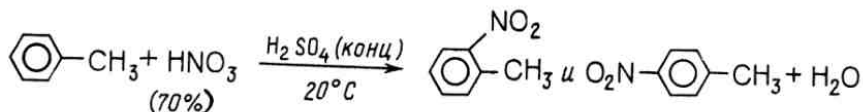
Бензол очень *устойчив к действию окислителей*. При комнатной температуре лишь озон способен окислить его молекулы; растворы KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на него не действуют даже при кипячении. Кислород воздуха реагирует с бензолом только при высокой температуре (реакция горения).

Алкилбензолы. Бензольное кольцо может вместо одного или нескольких атомов водорода содержать алкильные группы, например:



Алкильная группа и ароматическое кольцо взаимно влияют друг на друга, поэтому химические свойства алкилбензолов не являются простой суммой свойств бензола и алканов.

Действие $+I$ -эффекта алкильного радикала повышает электронную плотность в ароматическом кольце, что облегчает реакции электрофильного замещения (статический фактор). Преимущественное направление замещения определяется динамическим фактором: *орто*- и *пара*-замещенные бензолониевые ионы образуются легче, чем *мета*-замещенный катион, поскольку они дополнительно стабилизируются $+I$ -эффектом алкильной группы. Поэтому электрофильное замещение в алкилбензолах приводит к смеси *орто*- и *пара*-изомеров. Например, *нитрование толуола*:

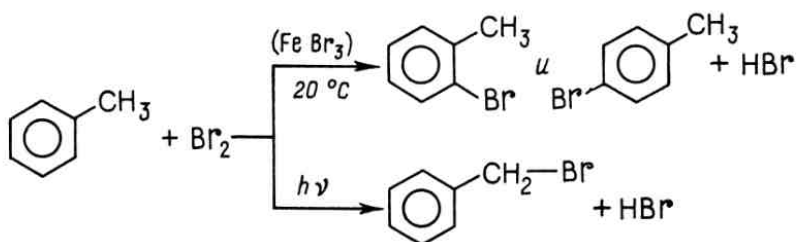


Соотношение продуктов *орто*- и *пара*-замещения зависит от условий проведения реакции. Дальнейшее нитрование требует более жестких условий (использования безводной азотной кислоты и нагревания). Это обусловлено тем, что нитрогруппа, будучи сильным акцептором электронов, уменьшает электронную плотность в бензольном кольце и поэтому затрудняет реакции электрофильного заме-

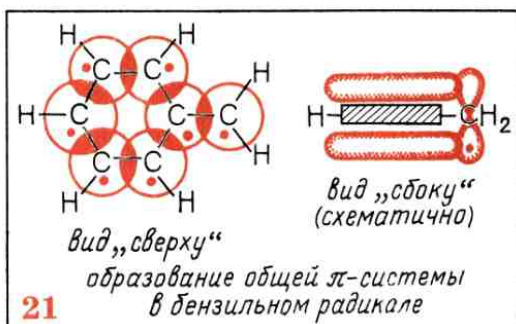


щения. Конечный продукт нитрования толуола — 2,4,6-тринитротолуол (сильное взрывчатое вещество).

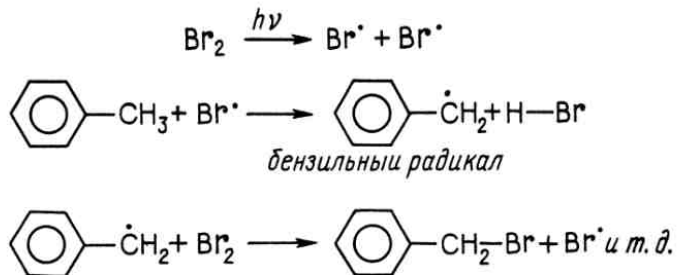
Результат взаимодействия алкилбензолов с хлором или бромом зависит от условий реакции. В присутствии катализатора (FeCl_3 или FeBr_3 соответственно) и при невысоких температурах происходит *электрофильное замещение в ароматическом ядре* и образуется смесь орто- и пара-изомеров ароматических галогенопроизводных. Если же реакцию проводить при высокой температуре или освещении и без катализатора, то осуществляется *радикальное замещение атомов водорода боковой цепи*, находящегося в α -положении к ароматическому кольцу. Например, для толуола:



Повышенная легкость реакции радикального замещения (и окисления) по α -положению связана с тем, что возникающие в ходе этих процессов *радикалы бензильного типа* стабилизируются сопряжением (21) и поэтому легче образуются. Насколько облегчаются данные

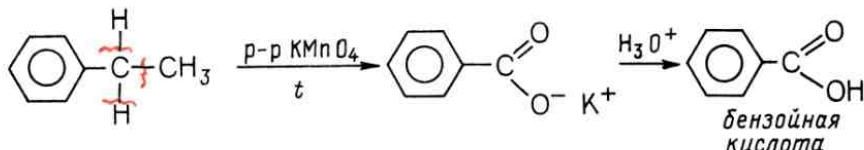


реакции, видно из сравнения прочности связи $\text{C}-\text{H}$ в этане CH_3-CH_3 (409 кДж/моль) и аналогичной связи в метильной группе молекулы толуола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ (355 кДж/моль):





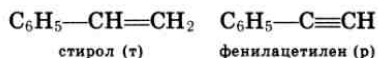
Нагревание алкилбензолов с раствором перманганата калия приводит к их окислению до соли ароматической карбоновой кислоты (углеродная цепь любой длины «отгорает», оставляя лишь один атом углерода); далее кислоту можно выделить из ее соли действием неорганических кислот:



При окислении диалкилбензолов образуются дикарбоновые кислоты. Например, в промышленности окислением *пара*-ксилола производят *терефталевую кислоту* (1,4-бензолдикарбоновую), которую далее используют для получения волокна *лавсан*.

Таким образом, алкилбензолы резко отличаются от самого бензола в реакциях с галогенами при освещении и в реакциях окисления.

Непредельноароматические углеводороды. Существуют углеводороды, в молекулах которых содержится одновременно кратная связь и ароматическое кольцо, например:

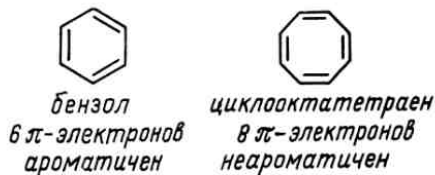


Поскольку кратные связи химически более активны, чем ароматическая π -система, то эти соединения ведут себя как типичные алкены (или алкины); например, они обесцвечивают бромную воду.

Стирол имеет большое промышленное значение. Его полимеризацией получают *полистирол* (важный пластик), а сополимеризацией с бутадиеном — *бутадиен-стирольный каучук*.

Ароматичность. Долгое время не было объяснения того факта, почему одни ненасыщенные циклические соединения обладают ароматическими свойствами, а другие, очень похоже построенные, — нет. Решить этот вопрос удалось только с помощью квантовой механики (В. Хюккель, 1930 г.).

Оказалось, что моноциклические плоские молекулы с замкнутой π -системой обладают *повышенной устойчивостью (ароматичностью)* в том случае, если число π -электронов в этой системе равно $(4n + 2)$:



Ароматическое кольцо может быть построено не только из атомов углерода, но и с участием гетероатомов (с. 120).

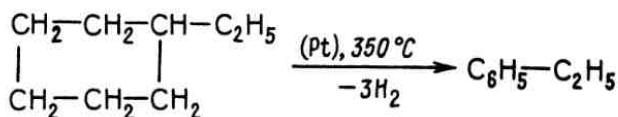
Получение ароматических углеводородов.

1. Бензол, толуол, нафталин и многие другие арены образуются при *коксовании* каменного угля.

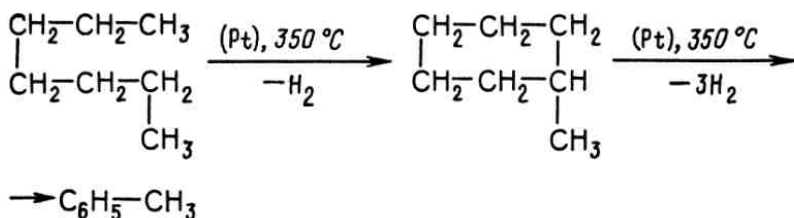
2. Тримеризация ацетилена или его гомологов приводит к бензолу или алкилбензолам соответственно.



3. Соединения ряда циклогексана при нагревании в присутствии платины *дегидрируются* в соединения ряда бензола:



4. При дегидрировании алканов, содержащих в цепи не менее шести атомов углерода, вслед за *дегидроциклизацией* с образованием шестичленных циклов может идти их *ароматизация*:



Данный процесс (под названием *риформинг*) используется для улучшения качества бензина, полученного в результате крекинга (ароматические углеводороды обладают более высокой детонационной стойкостью, чем алканы и алкены).

Применение ароматических углеводородов. Из веществ этого класса получают разнообразные полимерные материалы, лаки, лекарства, средства защиты растений, красители, взрывчатые вещества и т. д. Бензол и толуол используются в лаборатории в качестве растворителей.

АМИНЫ

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

Если с азотом связан один радикал, то амин называют *первичным* ($\text{R}-\text{NH}_2$), если два — *вторичным* ($\text{R}-\text{NH}-\text{R}^1$) и если три — *третичным*. Наибольшее значение имеют первичные амины; содержащаяся в них группировка $-\text{NH}_2$ называется *аминогруппой*.

Предельные амины (алкиламины). Большинство алкиламинов — жидкости (газообразны лишь метиламины и этиламин). Низшие амины имеют резкий, напоминающий аммиачный, запах. Особенно неприятно пахнет триметиламин (он образуется, например, в процессе гниения рыбы).

Строение, общий обзор свойств. Связи $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{N}$ достаточно прочные, а их полярность и поляризуемость невелики. Поэтому амины не проявляют заметных кислотных свойств, и для них нехарактерны реакции замещения аминогруппы. *Неподеленная пара валентных электронов*, которая имеется на атоме азота, может использоваться им для образования новой связи. Поэтому амины, как и аммиак, обладают свойствами *оснований* и *нуклеофилов*.

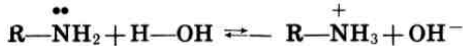
Амины *легко окисляются* (даже кислородом воздуха при сто-



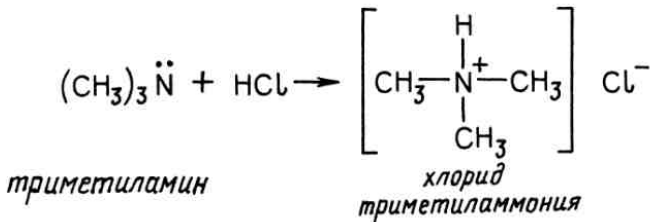
янии). При поджигании на воздухе они горят (аммиак загорается лишь в кислороде):



Химические свойства. Основность. Низшие амины растворимы в воде; их раствор имеет щелочную реакцию (окрашивает лакмус в синий цвет):



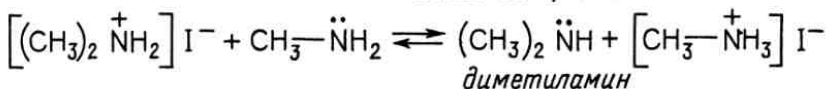
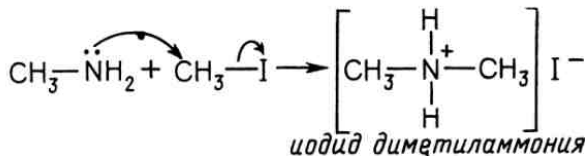
При действии на амины кислот образуются соли:



Обработка этих солей щелочью приводит к выделению из них свободного амина (слабое основание вытесняется из своей соли более сильным основанием).

Влияние алкильных радикалов на основность аминов двоякое. С одной стороны, действие их $+I$ -эффекта приводит к повышению электронной плотности на атоме азота (это способствует присоединению протона), но, с другой стороны, неполярные алкильные группы затрудняют *сольватацию* катиона полярными молекулами растворителя. Поэтому основность первичных и вторичных аминов несколько выше, чем у аммиака, а третичных, наоборот, немного ниже.

Нуклеофильность аминов и аммиака проявляется, например, при взаимодействии этих веществ с алкилгалогенидами: неподеленная пара электронов азота атакует несущий заряд $\delta+$ атом углерода молекулы $\text{R}-\text{Hal}$ и образует новую связь $\text{C}-\text{N}$:



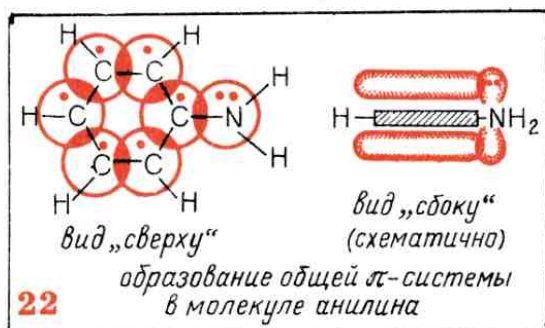
Реакция может идти дальше и приводить к третичному амину или даже к соли тетраалкиламмония. Рассмотренные превращения — наиболее распространенный метод синтеза алкиламинов. Для полу-



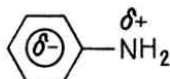
чения первичного амина следует обязательно использовать избыток аммиака, чтобы предотвратить дальнейшие превращения.

Ароматические амины. Простейший представитель класса — анилин $C_6H_5-NH_2$. Это маслянистая жидкость, малорастворимая в воде (3 г на 100 г воды при $20^\circ C$), вследствие частичного окисления кислородом воздуха окрашенная обычно в коричневый цвет. Анилин ядовит. Название «анилины» нередко используют для всех веществ класса ароматических аминов (как родовое).

Строение и свойства. В анилинах атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации; его неподеленная пара электронов занимает негибридизованную («чистую») p -орбиталь, которая образует с ароматическим кольцом единую π -систему 22.

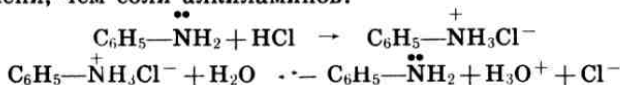


В бензольном кольце на каждую p -орбиталь приходится по одному электрону, а на p -орбитали азота их два — стремление к выравниванию электронной плотности в π -системе приводит к частичному смещению пары p -электронов азота в сторону кольца (это $+M$ -эффект аминогруппы). Действие противоположного $-I$ -эффекта аминогруппы значительно слабее, чем действие $+M$ -эффекта, так что на азоте возникает некоторый заряд δ^+ , а ароматическое кольцо обогащается электронами:



В результате:

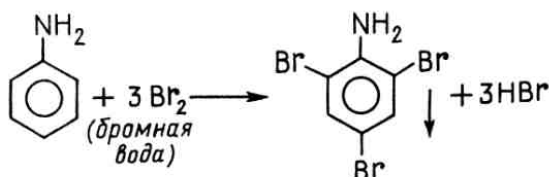
1. Анилин обладает меньшей основностью и нуклеофильностью, чем алкиламины. Его соли в водном растворе гидролизуются в большей степени, чем соли алкиламинов:



2. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце резко облегчены. Это вызвано как наличием повышенной электронной плотности в π -системе кольца исходной молекулы (статический фактор), так и (главным образом) сильной стабилизацией $+M$ -эффектом аминогруппы промежуточных орто- и пара-замещенных бензольных ионов (динамический фактор). Замещение идет в орто- и пара-положения к аминогруппе. Так, анилин в отличие от бензола реаги-

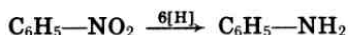


рует с бромной водой; в результате образуется белый осадок 2,4,6-триброманилина (*качественная реакция на анилин*):



3. Анилин очень легко окисляется (с разрушением ароматической структуры), в то время как бензол к окислению устойчив. Причина — избыточная электронная плотность в ароматическом кольце анилина. В зависимости от условий окисление может приводить либо к *хинону* (с. 170), либо к окрашенным веществам сложного строения (например, к анилиновому черному — первому синтетическому красителю).

Получение. Основной метод — восстановление соответствующего нитросоединения. Эта реакция была открыта Н. Н. Зининым в 1842 г. В результате анилин стал легкодоступным веществом, что способствовало появлению анилинокрасочной промышленности:



Н. Н. Зинин в качестве восстановителя использовал сульфид аммония; сейчас для этих целей в лаборатории обычно применяют металлы (железо, олово, цинк и др.) в присутствии кислот, а в промышленности — гидрирование водородом на платиновом катализаторе.

Применение. Анилин является исходным веществом для синтеза разнообразных красителей, лекарств, пластмасс и многих других незаменимых в настоящее время соединений.

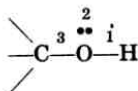
СПИРТЫ

Спиртами называются вещества, в молекулах которых имеется одна или несколько *гидроксильных групп* (—ОН), связанных с углеводородным радикалом.

Спирты бывают *предельные*, *непредельные* и *ароматические* (в последних гидроксильная группа соединена не с ароматическим кольцом, а с алкильным радикалом, например бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—OH}$). Различают *первичные*, *вторичные* и *третичные* спирты (с. 120). Спирты, содержащие в молекуле несколько гидроксильных групп, называют *многоатомными*.

Предельные одноатомные спирты. Наиболее важный представитель класса — этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этиловый спирт). Это бесцветная, легкоподвижная жидкость со специфическим запахом. При попадании в организм нарушает работу центральной нервной системы.

Строение, общий обзор свойств. Выделим в молекуле спирта характерные для этого класса соединений особенности:



1. Связь O—H полярна, поэтому спирты проявляют свойства слабых кислот. Метиловый спирт $\text{CH}_3\text{—OH}$ и вода — кислоты примерно одинаковой силы; кислотность остальных спиртов (например, этилового) несколько ниже.

2. Неподделенная пара электронов на кислороде придает спиртам свойства слабых оснований и нуклеофилов (по силе примерно таких же, как вода).

3. Связь C—O полярна, вследствие чего на атоме углерода имеется некоторый заряд δ^+ . Прочность этой связи выше, а поляризуемость ниже, чем связи C—Cl в алкилхлоридах. Поэтому группа —OH труднее, чем атом хлора, замещается под действием нуклеофилов. Реакция идет лишь после присоединения протона к атому кислорода (что увеличивает положительный заряд на атоме углерода и ослабляет связь C—O).

Для спиртов характерны также реакции отщепления воды и окисления.

Физические свойства. Наличие в спиртах гидроксильной группы приводит к образованию между их молекулами *водородных связей*. Поэтому у них относительно высокие температуры кипения. Водородные связи с участием гидроксильных групп могут возникать и между разными молекулами, например спирта и воды. Вследствие этого низшие спирты растворимы в воде. При переходе к высшим спиртам растворимость в воде из-за наличия в молекуле большой неполярной группировки резко падает (табл. 29).

Т а б л и ц а 29. Структурные формулы, названия и физические свойства некоторых предельных одноатомных спиртов

Структурная формула	Название	Температура, °C		Растворимость в воде (при 20°C)
		плавления	кипения	
$\text{CH}_3\text{—OH}$	Метиловый спирт (т), метанол	—98	+65	∞
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	Этиловый спирт (т), этанол	—117	+78	∞
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Пропиловый спирт (т), пропанол-1	—127	+97	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Изопропиловый спирт (т), пропанол-2	—89	+82	∞
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—OH}$	Бутиловый спирт (т), бутанол-1	—80	+118	10 г на 100 г H_2O

Химические свойства. *Кислотность спиртов* можно обнаружить при помощи реакции с натрием:



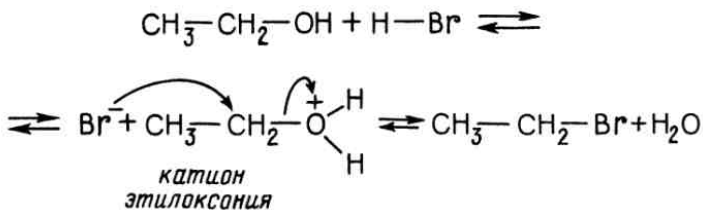
После отгонки из реакционной смеси избытка спирта остается твердое белое вещество — *этилат натрия*. Это соединение является более сильным основанием, чем гидроксид натрия, поскольку у спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ кислотные свойства выражены слабее, чем у воды (чем слабее кислота, тем более сильными основными свойствами обладает анион, образующийся при отрыве от нее протона).

Если в спирте растворить твердую щелочь, то в полученном растворе установится равновесие:



Оно смещено влево (в силу меньшей кислотности спирта по сравнению с водой), но некоторое количество этилат-ионов все же образуется. Именно поэтому спиртовой раствор щелочи проявляет более сильные основные свойства, чем водный раствор. Добавление воды полностью смещает равновесие влево (принцип Ле Шателье). Это означает, что с водным раствором щелочи спирт не реагирует, а этилат натрия при растворении в воде гидролизуется нацело.

Реакции с кислотами. При действии *бромоводорода* на спирт (например, *этиловый*) сначала происходит обратимое протонирование атома кислорода, а затем нуклеофильная атака аниона Br^- , приводящая к образованию бромэтана:



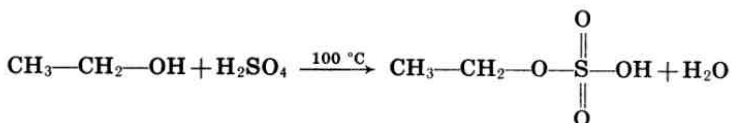
Взаимодействие спиртов с галогеноводородами — один из методов получения алкилгалогенидов:



Эта реакция обратима: щелочная среда способствует сдвигу равновесия влево (за счет связывания $\text{H}-\text{Hal}$, с. 167), а кислая среда и удаление воды — вправо. Легкость протекания реакции зависит от природы галогеноводорода и спирта: хлороводород реагирует менее активно, чем бромоводород, а из спиртов наиболее реакционноспособны третичные.

Взаимодействие спиртов с концентрированной серной кислотой может приводить к образованию разных продуктов (в зависимости от соотношения количества реагентов и от температуры).

При нагревании примерно равных молярных количеств *этилового спирта* и *серной кислоты* до 100°C образуется главным образом *этилсульфат*:

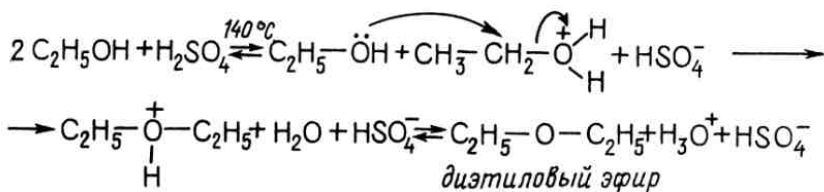




Реакция протекает по такому же механизму, что и при действии на этанол бромоводорода: сначала к атому кислорода спирта присоединяется протон, а затем образовавшийся катион этилоксония атакуется нуклеофилом (анионом HSO_4^-).

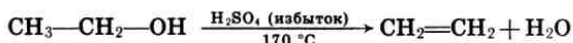
Обработка этилсульфата водой при слабом нагревании приводит к его гидролизу до спирта и серной кислоты.

При избытке спирта и более высокой температуре получается *простой эфир* (в этом случае катион этилоксония атакуется другим нуклеофилом — молекулой спирта):



Диэтиловый эфир используется как растворитель.

Нагревание спирта с избытком кислоты до 170°C ведет к отщеплению воды и образованию алкена (реакции *дегидратации*):

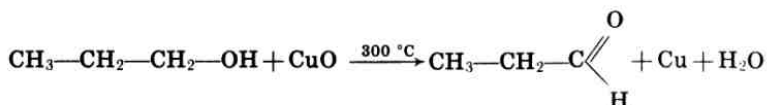


Последняя реакция используется как лабораторный способ получения этилена. Она является обратной по отношению к присоединению воды к алкенам в присутствии серной кислоты (с. 141).

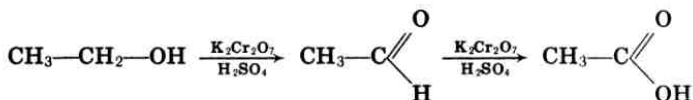
При переходе от первичных к вторичным и далее к третичным спиртам легкость отщепления воды сильно возрастает, а склонность к образованию простых эфиров уменьшается.

Окисление спиртов идет, например, при действии на них оксида меди (II) при 300°C . В этом случае из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных — кетоны. Третичные спирты не содержат C—H связей и поэтому в этих условиях не окисляются.

Появление характерного запаха альдегида при опускании в пробирку со спиртом раскаленной на воздухе медной проволоки — *качественная реакция на первичные спирты*:



Альдегиды (в отличие от кетонов) очень легко окисляются, поэтому при действии на первичные спирты других окислителей образуются не альдегиды, а карбоновые кислоты:



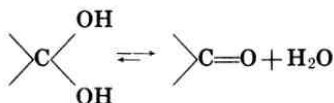


Основные способы получения спиртов — гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений, а также гидролиз алкилгалогенидов, например:



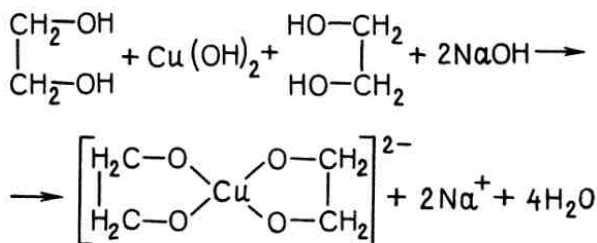
Применение. Метиловый спирт используется главным образом для получения формальдегида (окислением кислородом воздуха в присутствии меди), а также некоторых сложных эфиров. Из этилового спирта получают уксусную кислоту (окислением кислородом воздуха в присутствии соответствующего катализатора), диэтиловый эфир, сложные эфиры и другие вещества; широко применяется этанол и в качестве растворителя.

Многоатомные спирты. Соединения с двумя гидроксильными группами у одного атома углерода (1,1-диолы) неустойчивы. Они легко теряют молекулу воды и превращаются в соответствующее карбонильное соединение:



Из других диолов наибольшее значение имеют те, в которых гидроксильные группы расположены у соседних атомов углерода (их называют 1,2-диолами или гликолями).

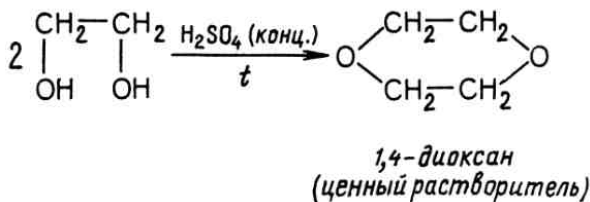
В гликолях под влиянием —I-эффекта второй гидроксильной группы увеличены полярность связи O—H (что ведет к некоторому усилению кислотных свойств) и заряд $\delta+$ на атомах углерода (это облегчает реакции нуклеофильного замещения групп —OH). Обычные для спиртов реакции (с натрием, галогеноводородами, окислителями и др.) в случае гликолей протекают ступенчато: сначала по одной гидроксильной группе, а затем по другой. Кроме них, для гликолей характерна особая группа реакций, ведущих к образованию пяти- или шестичленных циклов. Например, взаимодействие с гидроксидом меди (II) в присутствии избытка щелочи приводит к образованию комплексного аниона, окрашенного в темно-синий цвет (аналогично окрашены многие другие комплексы меди, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). В результате этой качественной реакции на гликоли голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется и образуется темно-синий раствор:



В отсутствие гидроксида натрия гликоли не реагируют с гидроксидом меди (II) — их кислотность для этого недостаточна.



В реакциях с «обычными» для спиртов реагентами также могут образовываться циклические структуры, например:



Существуют и спирты с большим числом гидроксильных групп, например: *глицерин* (пропантриол-1,2,3), *сорбит* (один из пространственных изомеров гексангексаола-1,2,3,4,5,6). Этиленгликоль и глицерин — бесцветные вязкие жидкости, сладкие на вкус, с водой смешиваются в любых соотношениях.

Основной метод получения — гидролиз соответствующего галогенопроизводного. Специфический метод синтеза гликолей — окисление алкенов раствором перманганата калия (с. 143). Глицерин раньше получали *гидролизом жиров*, сейчас его производят из пропилена.

Применение. Этиленгликоль используется главным образом для производства *лавсана* и для приготовления *антифризов* — водных растворов, замерзающих значительно ниже 0°C (использование их для охлаждения двигателей позволяет автомобилям работать в зимнее время). Глицерин смягчает кожу и поэтому входит в состав кремов и мазей; из него также получают полимерные смолы, служащие основой некоторых лаков. *Тринитрат глицерина* (его неправильно называют *нитроглицерином*) — сильное взрывчатое вещество, а также лекарство (сосудорасширяющее средство). Сорбит используется как заменитель сахара для больных диабетом.

ФЕНОЛЫ

Фенолами называют соединения, в которых гидроксильная группа —ОН связана непосредственно с ароматическим кольцом. Их не следует путать с ароматическими спиртами (с. 163).

Простейший фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$ представляет собой бесцветное, легкоплавкое ($+41^\circ\text{C}$) кристаллическое вещество, с характерным запахом, вследствие окисления розовеющее на воздухе. При комнатной температуре фенол умеренно растворим в воде (10 г на 100 г H_2O), а при 70°C смешивается с ней в любых отношениях. Фенол ядовит.

Электронное строение фенола имеет много общего со строением *енолов* и *анилинов*: *p*-орбиталь атома кислорода образует с ароматическим кольцом единую π -систему, электронная плотность в которой частично смещена от атома кислорода (на его *p*-орбитали два электрона) в сторону бензольного ядра (на каждой из шести *p*-орбиталей которого по одному электрону)¹. Это $+M$ -эффект группы —ОН. Электроны σ -связи С—О смещены к кислороду ($-I$ -эффект гидро-

¹ Геометрия перекрывания *p*-орбиталей при образовании единой π -системы в молекуле фенола такая же, как в молекуле анилина (20).



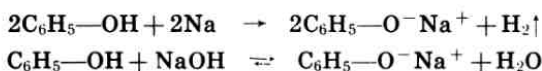
кисильной группы). Как и в случае анилина, $+M$ -эффект выражен значительно сильнее, чем $-I$ -эффект. В результате:

атом кислорода в феноле обеднен электронами, электронная плотность в ароматическом кольце повышена, полярность $O-H$ связи увеличена:



Химические свойства. Взаимное влияние изменяет свойства как гидроксильной группы, так и бензольного кольца.

1. *Кислотность фенолов заметно выше, чем спиртов*; она примерно соответствует кислотности енолов и несколько меньше кислотности угольной кислоты по первой ступени. Поэтому фенол взаимодействует не только с натрием, но и с водным раствором щелочи, растворяясь в нем с образованием фенолята (спирты с водной щелочью не реагируют):



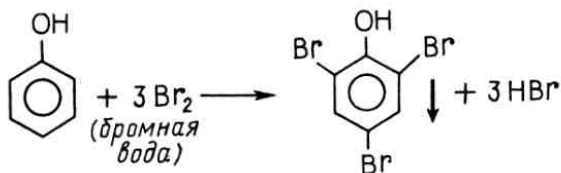
В водном растворе фенолят натрия подвергается гидролизу (это соль слабой кислоты). Угольная кислота вытесняет фенол из фенолята, поскольку она более сильная:



Раствор фенола не окрашивает лакмус в красный цвет.

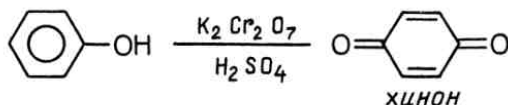
2. *Основность и нуклеофильность атома кислорода в фенолах резко снижена* по сравнению с аналогичными свойствами этого атома в спиртах. Поэтому фенолы (в отличие от спиртов) не реагируют с галогеноводородами и не образуют простых эфиров при действии концентрированной серной кислоты (с. 166).

3. *Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенола весьма облегчены* и протекают почти так же легко, как и в анилине. По тем же причинам (с. 162) электрофил вступает в орто- и пара-положения. Образование белого осадка при действии избытка бромной воды — *качественная реакция* не только на анилин, но и на фенол¹:

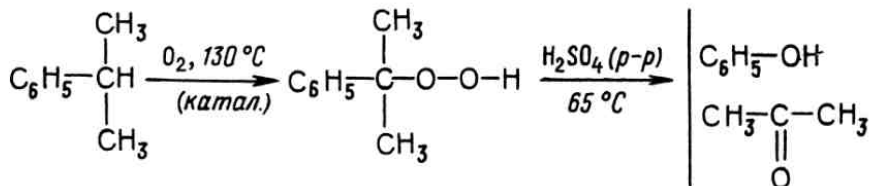


4. *Фенолы очень легко окисляются* (с разрушением ароматической структуры) даже кислородом воздуха. Более энергичное окисление приводит к хинону (кристаллическому веществу золотисто-желтого цвета):

¹ В отличие от фенола анилин не растворяется в щелочи, но растворяется в кислоте.



Получение. Простейший фенол получается в настоящее время главным образом из *кумола* (изопропилбензола):



Эта реакция была открыта и положена в основу промышленного процесса в нашей стране. Наряду с фенолом в ней образуется еще один ценный продукт — *ацетон*.

Применение. Фенол используется для получения пластмасс (в основном фенолформальдегидных, с. 173), лекарств, средств защиты растений и других веществ. Находят применение и более сложные соединения класса фенолов. Например, *гидрохинон* (1,4-диоксибензол) используется в фотографии в качестве проявляющего вещества (благодаря его способности легко окисляться).

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

Карбонильными называют соединения, в которых *карбонильная группа* (>C=O) связана с углеводородными радикалами или водородом.

В альдегидах карбонильная группа связана с водородом и радикалом (в формальдегиде — с двумя атомами водорода), а в кетонах эта группа соединена с двумя радикалами, одинаковыми или разными.

Строение, общий обзор свойств. Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации; одна из его гибридных орбиталей образует σ -связь с кислородом, а две другие — с атомами водорода или углеводородными радикалами; все три σ -связи лежат в одной плоскости и угол между ними равен $\sim 120^\circ$. «Чистая» p -орбиталь углерода образует π -связь с атомом кислорода за счет бокового перекрывания с его p -орбиталью. Плоскость π -связи перпендикулярна плоскости σ -связей (как у алкенов [16](#)).

Атом кислорода (он более электроотрицателен) притягивает к себе электронную плотность как σ -, так и π -связи. π -Электроны смещаются сильнее, так как их подвижность выше. В результате на карбонильном атоме углерода возникает заметный положительный заряд:

$\text{>}\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$. Для углерода такое состояние нехарактерно (энергетически невыгодно). Поэтому заряд $\delta+$ на карбонильном углероде —



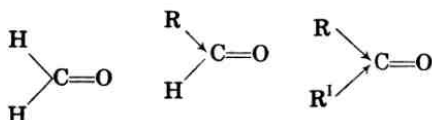
Таблица 30. Структурные формулы, названия и физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Структурная формула	Название	Температура, С		Растворимость в воде (20°С)
		плавления	кипения	
$\text{CH}_2=\text{O}$	Формальдегид (т), метаналь	-92	-21	Высокая
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	Уксусный альдегид (т), этаналь	-124	+21	∞
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	Пропионовый альдегид (т), пропаналь	-81	+49	20 г на 100 мл H_2O
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Ацетон (т), пропанон	-95	+56	∞
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Метилэтилкетон (р), бутанон-2	-84	+80	29 г на 100 мл H_2O
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Ацетофенон	+20	+202	Нерастворим

«горячая точка» молекулы; он в значительной степени определяет особенности химии альдегидов и кетонов.

Для альдегидов и кетонов характерны *реакции присоединения* по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ (аналогия с алкенами, с. 139). Большинство из них протекает как *нуклеофильное присоединение*, что обусловлено наличием на атоме углерода заряда δ^+ ¹. Действие *+I*-эффекта алкильных радикалов приводит к тому, что в кетонах положительный заряд на атоме углерода наименьший, а в формальдегиде наибольший; соответственно различается и активность в реакциях присоединения:

увеличение заряда δ^+ на атоме углерода



повышение активности в реакциях присоединения



¹ Алкены вступают в реакции электрофильного или радикального, но не нуклеофильного присоединения.

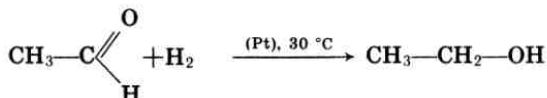


Влияние алкильных и карбонильной групп взаимно: под действием $-I$ -эффекта группы $C=O$ увеличивается полярность ближайших к ней $C-H$ -связей углеводородного радикала. Повышенная полярность этих связей проявляется в некоторых реакциях карбонильных соединений (например, при взаимодействии с галогенами в щелочной среде).

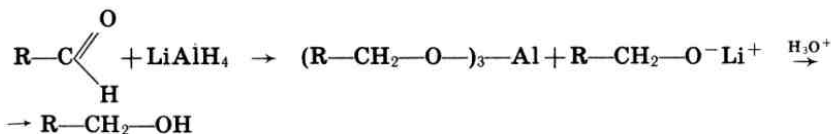
Альдегиды очень легко окисляются до соответствующей карбоновой кислоты (или ее соли, если реакция идет в щелочной среде). Причина: образующийся при отрыве атома водорода радикал

$R-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{O}$ обладает повышенной устойчивостью, которая вызвана сопряжением p -орбитали углерода, несущей неспаренный электрон, с p -орбиталью атома кислорода, занятой неподеленной парой электронов. Окисление кетонов происходит значительно труднее и сопровождается разрывом связи $C-C$, примыкающей к карбонильной группе.

Химические свойства. Карбонильные соединения присоединяют водород в присутствии катализатора, превращаясь в соответствующие спирты:

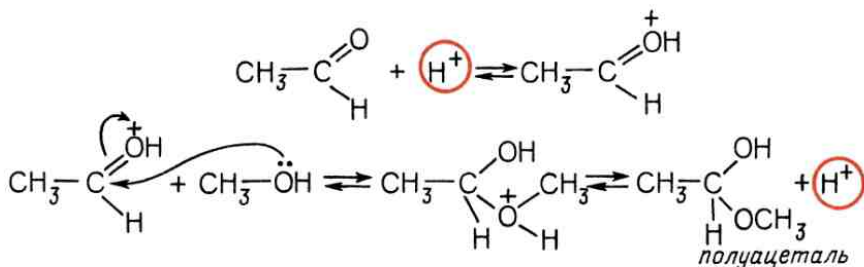


В лабораторной практике для восстановления карбонильных соединений обычно применяют не водород, а комплексные гидриды $LiAlH_4$ и $NaBH_4$:

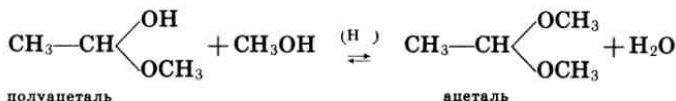


Первая стадия этой реакции — нуклеофильное присоединение гидрид-иона H^- к альдегиду (донором H^- служит анион $[AlH_4]^-$). Образовавшиеся алкоголяты лития и алюминия на второй стадии гидролизуются до спирта разбавленным раствором кислоты.

Спирты — слабые нуклеофилы, поэтому их присоединение к альдегидам идет в присутствии кислотного катализатора:

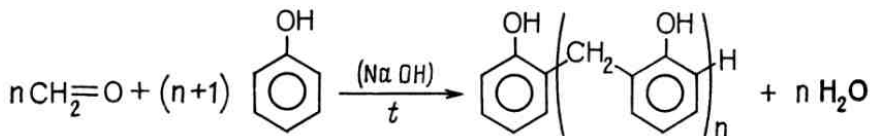


Полуацетали могут вступать в дальнейшую реакцию со спиртом, давая ацетали (по механизму, аналогичному реакции образования простых эфиров):



Процесс образования полуацеталей и ацеталей обратим — разбавленные кислоты легко гидролизуют их до альдегидов. Важность этих классов соединений трудно переоценить: циклические формы моносахаридов, например глюкозы, являются полуацетальми, а в состав дисахаридов (например, сахарозы) и полисахаридов (крахмала, целлюлозы и др.) остаток той же глюкозы входит в виде ацетала.

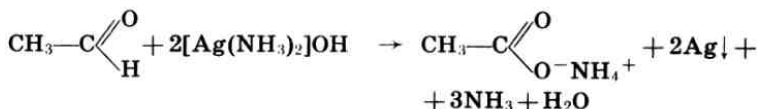
Взаимодействие фенола с формальдегидом в присутствии катализатора (кислоты или щелочи) приводит к образованию полимера — *фенолформальдегидной смолы*. По отношению к формальдегиду это реакция нуклеофильного присоединения, а по отношению к фенолу реакция электрофильного замещения (поэтому она происходит по *орто*- и *пара*-положениям фенольных колец, с. 169). При избытке фенола и умеренном нагревании образуется линейный полимер со следующей структурой:



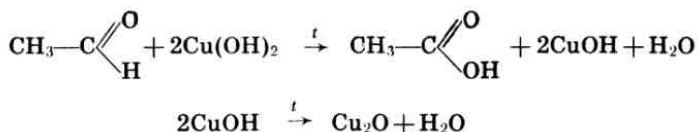
Реакции образования полимера, сопровождающиеся выделением низкомолекулярного вещества (например, H_2O , NH_3 , HCl), называют *моликонденсацией*.

Фенолформальдегидная смола, состоящая из линейных макромолекул, обладает *терморективностью*: при нагревании в присутствии щелочи и избытка формальдегида она сначала плавится, а затем превращается в жесткий трехмерный полимер, ни в чем не растворимый, обладающий высокой прочностью и термостойкостью. Причина этого превращения — «сшивание» полимерных цепей метиленовыми мостиками по незанятым *пара*-положениям фенольных колец. В промышленности обычно смесь смолы с избытком формальдегида, катализатором и наполнителем нагревают в специальных пресс-формах, из которых вынимают уже готовые изделия (это очень похоже на процесс вулканизации, также приводящий к образованию пространственного полимера — резины). Полученный таким образом материал носит название «бакелит» (по фамилии его создателя) и широко применяется уже в течение столетия. Из него делают штепсельные розетки, электрические выключатели, другие электротехнические изделия, некоторые детали машин (например, шестерни), ручки для кастрюль.

Альдегиды окисляются даже такими слабыми окислителями, как $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (получаемый растворением оксида серебра (I) в аммиачной воде) или гидроксид меди (II) — это *качественные реакции на альдегиды*. Первая из них проходит при слабом нагревании, и в ее результате на стенках пробирки появляется зеркальный налет серебра (*реакция серебряного зеркала*):



Вторая реакция требует более сильного нагревания. Голубой цвет осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ сначала изменяется на зеленый (смесь голубого с желтым), затем на желтый (это цвет гидроксида CuOH), а в конце реакции образуется красный осадок Cu_2O :



Получение. Основные лабораторные способы: *окисление спиртов и гидратация ацетиленов*. В промышленности формальдегид получают окислением метанола, а уксусный альдегид — окислением этилена; окислителем в обоих случаях служит кислород воздуха в присутствии катализатора.

Применение. Формальдегид используют для получения пластмасс, например бакелита, дубления кож, дезинфекции, протравливания семян. Совсем недавно в нашей стране разработан метод получения такого *полиформальдегида* $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, который обладает высокой химической и термической устойчивостью. Это ценнейший конструкционный пластик, способный во многих случаях заменить металлы. Ацетальдегид используют для получения уксусной кислоты и некоторых пластмасс. Ацетон применяется как исходное вещество для синтеза многих соединений (например, метилметакрилата, полимеризацией которого получают оргстекло); он используется также в качестве растворителя.

ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновые кислоты — соединения, в которых *карбоксильная группа* $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ связана с углеводородным радикалом (в муравьиной кислоте — с атомом водорода).

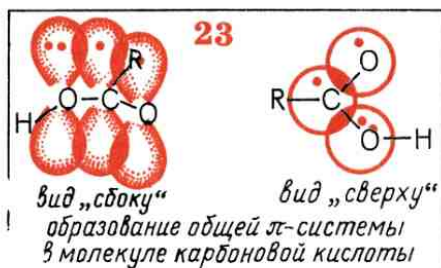
Низшие кислоты — жидкости с резким запахом. Например, неприятный запах прогоркшего сливочного масла обусловлен образованием масляной кислоты. При попадании на кожу или внутрь организма низшие кислоты дают ожог. Ожог пищевода неразбавленной кислотой (например, уксусной эссенцией) может привести к смертельному исходу!

Строение, общий обзор свойств. Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, но ее свойства не являются простой суммой свойств этих групп. Причина в сопряжении: *p*-орбиталь кислорода гидроксильной группы, на которой имеется неподеленная пара электронов, образует единую π -систему с соседней π -связью (как и в енолах) 23.



Т а б л и ц а 31. Структурные формулы, названия и физические свойства некоторых карбоновых кислот

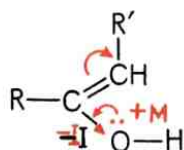
Структурная формула	Название	Температура, °С		Растворимость в воде (на 100 мл)
		плавления	кипения	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Муравьиная кислота (т), метановая кислота	+8,4	+100	∞
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Уксусная кислота (т), этановая кислота	+16,6	+118	∞
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Пропионовая кислота (т), пропановая кислота	-20	+141	∞
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Масляная кислота (т), бутановая кислота	-8	+164	5,6 г (-1°C) ∞ (20°C)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Стеариновая кислота (т), октадекановая кислота	+70	+370 (разл.)	Нерастворима



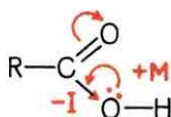
Стремление к выравниванию электронной плотности в π-системе приводит к смещению пары *p*-электронов кислорода гидроксильной группы в сторону карбонильной группы — это *+M*-эффект группы —OH. В данном случае этот эффект выражен значительно сильнее, чем в енолах и фенолах, поскольку электроны смещаются к атому кислорода, а не углерода. Противоположно направленный



— *I*-эффект гидроксильной группы значительно слабее, чем + *M*-эффект:



*енол или фрагмент
молекулы фенола*

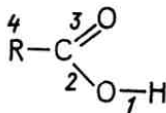


*карбоновая
кислота*

В карбоновой кислоте +M эффект проявляется в большей степени, чем в енолах и фенолах

В итоге электронная плотность на атоме кислорода гидроксильной группы уменьшается, поэтому он сильнее притягивает к себе электроны связи О—Н. Это ведет к увеличению полярности данной связи (в большей степени, чем в случае фенолов). Карбонильная группа, наоборот, обогащается электронами: заряд $\delta+$ на углероде уменьшается, а заряд $\delta-$ на карбонильном кислороде увеличивается. Карбоксильная группа в целом стабилизирована сопряжением.

Переходя к рассмотрению химических свойств, выделим в молекуле кислоты те связи и группировки, по которым возможно протекание реакций:

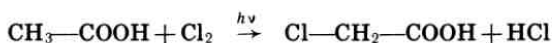


1. Высокая полярность связи О—Н — причина кислотных свойств (более сильных, чем у фенолов, и тем более у спиртов). Это главная особенность химии данного класса соединений.

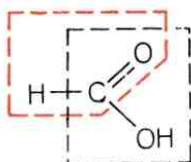
2. Действие нуклеофилов приводит к замещению группы —ОН и образованию функциональных производных кислот, например сложных эфиров.

3. Присоединение по связи С=О для кислот нехарактерно, поскольку требует дополнительных затрат энергии на разрушение сопряженной системы (сравните с бензолом!).

4. Возможны реакции по радикалу, например хлорирование:

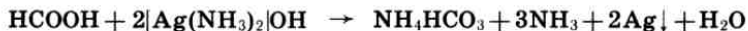


Муравьиная кислота содержит в своей молекуле как карбоксильную, так и альдегидную группы.

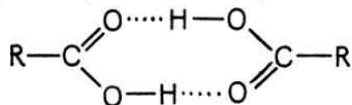




Поэтому она в отличие от других кислот *очень легко окисляется*, превращаясь в угольную кислоту или ее соль:

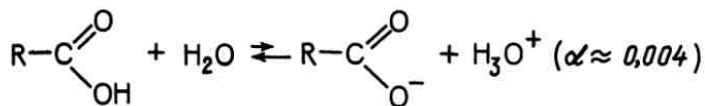


Физические свойства. Молекулы карбоновых кислот образуют димеры (за счет двух *водородных связей*):

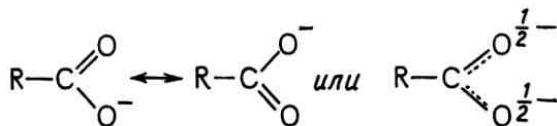


Как следствие эти соединения имеют достаточно высокие температуры кипения — выше, чем у спиртов близкой молекулярной массы (табл. 29 и 31). Муравьиная кислота даже в парах при температуре кипения полностью состоит из димерных молекул; доля димера в парах уксусной кислоты (при 118 °С) составляет 70%. Образованием водородных связей обусловлена и растворимость первых членов гомологического ряда кислот в воде.

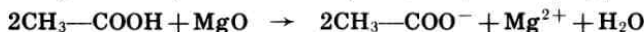
Химические свойства. Карбоновые кислоты слабые, но все же их *кислотные свойства* проявляются в водном растворе (они окрашивают лакмус в красный цвет, имеют кислый вкус). По силе эти кислоты слабее фосфорной (по первой ступени), но сильнее угольной. Например, в растворе, содержащем 1 моль уксусной кислоты в 1 л, степень диссоциации последней составляет 0,004:



Анионы карбоновых кислот стабилизированы сопряжением и поэтому легче образуются. В этом заключена вторая причина более сильных кислотных свойств данных веществ по сравнению со спиртами. Строение этих анионов может быть выражено следующими способами:



Карбоновые кислоты дают те же реакции, что и минеральные: они взаимодействуют с металлами, основными оксидами и гидроксидами, с солями более слабых кислот:



Выделение газа при обработке органического вещества насыщенным раствором гидрокарбоната натрия — *качественная реакция*



на карбоновые кислоты, она позволяет отличить их от фенолов.

Ацетат натрия в водном растворе подвергается гидролизу (но в меньшей степени, чем фенолят):

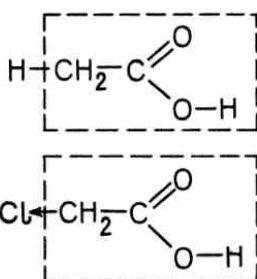


Степень гидролиза ацетатов меди, цинка, железа больше, чем ацетата натрия.

Карбоновые кислоты вытесняются из своих солей более сильными кислотами:



Заместители в углеводородном радикале влияют на силу кислоты. Например, степень диссоциации хлоруксусной кислоты примерно в 10 раз больше, чем уксусной. Это явление обусловлено тем, что атом хлора сильнее, чем атом водорода, притягивает к себе электроны σ -связи. В результате на соседнем атоме углерода возникает частичный положительный заряд ($\delta+$), который вызывает смещение электронов следующей σ -связи и т. д. — электроноакцепторное действие атома хлора передается по цепи σ -связей по индукции. Именно поэтому такой эффект назвали *индуктивным*. В итоге полярность связи O—H в хлоруксусной кислоте оказывается выше, чем в уксусной; соответственно выше и кислотность.

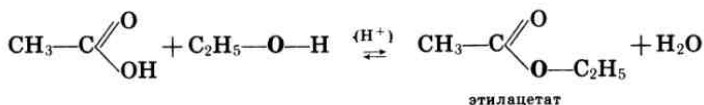


Действие — I-эффекта хлора передается по цепи σ -связей и приводит к увеличению полярности связи O—H.

Индуктивный эффект передается по цепи σ -связей с затуханием. По этой причине, например, β -хлорпропионовая кислота Cl—CH₂—CH₂—COOH заметно слабее α -хлорпропионовой CH₃—CHCl—COOH (но все же несколько сильнее пропионовой кислоты). Понятие «индуктивный эффект» было введено именно при изучении силы замещенных уксусных кислот.

Карбоновые кислоты и спирты при нагревании в присутствии сильной кислоты (катализатор) реагируют с образованием сложного эфира и воды (реакция *этерификации*). Она обратима, и, чтобы довести ее до конца, требуется связывать воду (например, концентрированной серной кислотой) или отгонять сложный эфир.

В состав сложного эфира входит кислород спирта (т. е. в молекуле кислоты происходит замещение гидроксильной группы) — это доказано использованием изотопа ¹⁸O:



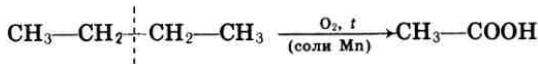
Механизм этой реакции сходен с механизмом образования *простых эфиров и полуацеталей*: сначала к карбонильному атому кислорода молекулы кислоты присоединяется протон (катализатор), после чего происходит нуклеофильная атака молекулы спирта на карбоксильный



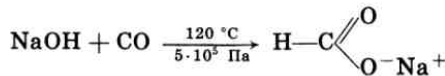
атом углерода; завершается реакция отщеплением молекулы воды и протона.

Получение кислот. 1. Окислением соответствующего альдегида или первичного спирта (с. 166).

2. Окислением углеводородов воздухом в присутствии катализаторов (солей марганца или кобальта). Из бутана так получают уксусную кислоту, а из парафина — высшие кислоты, из которых затем делают мыло:



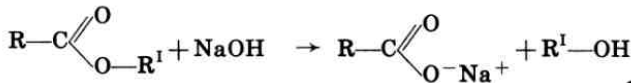
3. Муравьиную кислоту (в виде соли) получают взаимодействием оксида углерода (II) с концентрированным раствором гидроксида натрия при нагревании и под давлением:



Сложные эфиры. Электронное строение сложных эфиров аналогично строению кислот с той разницей, что в эфирах нет связи O—H. Последнее приводит к более низким, чем у изомерных кислот, температурам кипения (+77 °C — в случае этилацетата), к меньшей растворимости в воде и к отсутствию кислотных свойств.

Химические свойства. Для сложных эфиров наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения группы —OR, которые могут осуществляться под действием воды (гидролиз), аминов или аммиака (с. 181) и других нуклеофилов.

Гидролиз сложных эфиров происходит при их нагревании с избытком воды в присутствии сильной кислоты. Эта реакция обратная по отношению к этерификации; она приводит к образованию карбоновой кислоты и спирта (с. 178). Гидролиз под действием щелочи идет быстрее и является необратимым, поскольку карбоновая кислота превращается в соль, с которой спирт не реагирует:

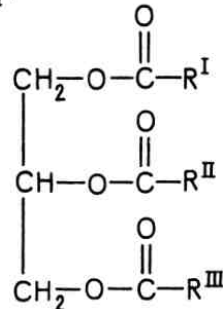


Щелочь в данном случае — реагент, а не катализатор; вместо нее можно использовать карбонат натрия или кальция.

Сложные эфиры распространены в природе — они, в частности, обуславливают запах многих плодов, ягод и цветов.

Жиры встречаются во всех живых организмах. Они представляют собой сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот (как правило, высших). В молекулу жира обычно входят остатки разных кислот.

Твердые жиры образованы предельными кислотами нормального строения, главным

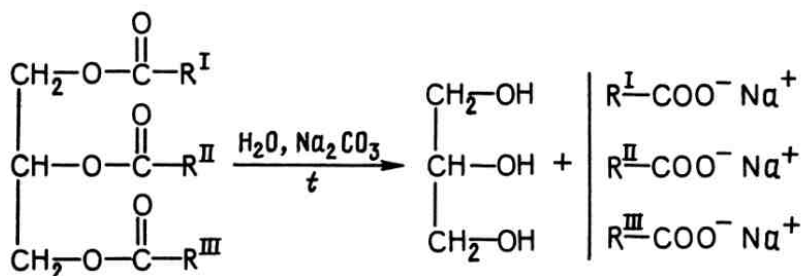


общая формула жиров



образом пальмитиновой $C_{15}H_{31}-COOH$ и стеариновой $C_{17}H_{35}-COOH$. Это *животные жиры*. Жидкие жиры (их называют *маслами*) в большинстве случаев растительного происхождения; в состав их молекул входят остатки непредельных кислот: олеиновой $C_{17}H_{33}-COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}-COOH$ и др.

Гидролиз жиров в присутствии щелочи или соды приводит к образованию глицерина и мыла — солей высших кислот (по этой причине гидролиз сложных эфиров нередко называют *омылением*):

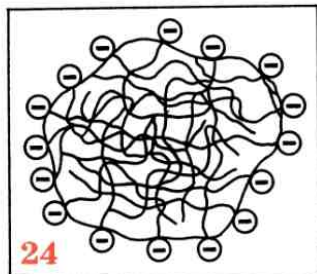


Жиры являются важным компонентом питания, поэтому сейчас глицерин и мыло производят другими методами (с. 179).

Гидрирование непредельных жиров (действием водорода в присутствии платины) превращает их в твердые предельные жиры. Этот процесс осуществляется в промышленности; полученный таким образом продукт используют для приготовления *маргарина*.

Растительные масла используют также для изготовления *олифы*. Она дает на воздухе прозрачную водонепроницаемую пленку и поэтому применяется как основа так называемых *масляных красок*.

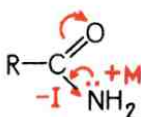
Мыло, синтетические моющие средства. Обычное мыло — это натриевые соли стеариновой и пальмитиновой кислот. В водном растворе мыла анионы собираются в агрегаты таким образом, что все углеводородные радикалы оказываются «спрятанными» внутрь частицы, а на поверхности находятся группы $-\text{COO}^-$, обеспечивающие ее растворимость в воде (24). Жировые загрязнения, которые в воде нерастворимы, растворяются в неполярной «сердцевине» таких агрегатов и поэтому могут быть удалены мыльным раствором. В жесткой воде мыло не обладает моющим действием, поскольку оно превращается в нерастворимые кальциевые и магниевые соли. Этому недостатка лишены *синтетические моющие средства* (СМС), содержащие на конце длинной углеводородной цепи не группу $-\text{COO}^-$, а другую заряженную группировку. Пример: $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ (соль алкилсульфата, с. 141). Однако применение СМС имеет негативную сторону: попадая в водоемы, они губят живые организмы, нарушают природное равновесие. Поэтому сейчас стоит проблема синтеза таких веществ, которые, обладая высоким моющим действием, не вредили бы природе (или быстро разлагались бы на безвредные соединения).



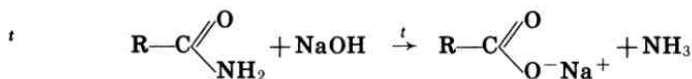
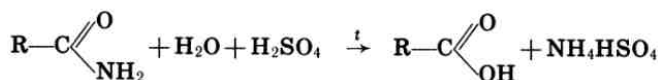


Амиды. Кроме сложных эфиров и солей, известны и другие функциональные производные карбоновых кислот, например *амиды*.

Строение и свойства. В амидах атом азота проявляет $+M$ - и $-I$ -эффекты, причем $+M$ сильнее, а $-I$ слабее, чем группа $-\ddot{O}H$ в кислотах или группа $-\ddot{O}R$ в сложных эфирах (вследствие меньшей электроотрицательности азота по сравнению с кислородом). В результате:



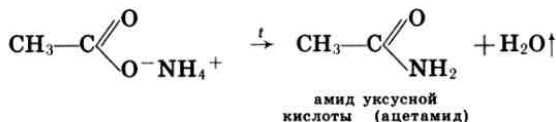
1. В *амидной группе* заряд $\delta+$ на атоме углерода меньше, чем в карбоксильной или сложноэфирной группах, а степень сопряжения выше (напоминаем, что сопряжение стабилизирует молекулу!). Это приводит к *низкой химической активности амидов*. Например, их гидролиз до соответствующих кислот идет значительно труднее, чем гидролиз сложных эфиров (необходимо нагревание с достаточно концентрированной кислотой или щелочью):



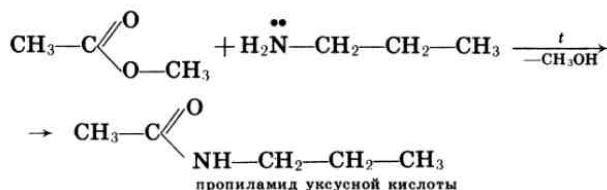
2. На атоме азота электронная плотность сильно понижена. Поэтому *амиды в отличие от аминов не обладают свойствами оснований*; например, они не дают солей с HCl .

3. Полярность $N-H$ связей увеличена; заряд $\delta-$ на кислороде оказывается также весьма высоким (выше, чем в кислотах). Поэтому *амидные группы образуют между собой водородные связи*. Это приводит к высоким температурам плавления и кипения этих веществ (в случае ацетамида $+82$ и $+222$ °C соответственно).

Амиды получают. 1. Нагреванием сухой соли аммония соответствующей карбоновой кислоты:



2. Действием аммиака или амина на сложный эфир:

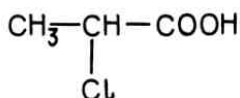




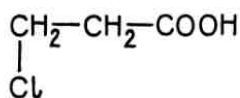
Амиды имеют большое значение. Белки — это природные полиамиды; промышленностью выпускаются искусственные полиамиды, например капрон.

ЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ (ГАЛОГЕНО-, ОКСИ- И АМИНОКИСЛОТЫ)

Галогенозамещенные кислоты. Как уже указывалось (с. 176), в углеводородном радикале карбоновых кислот возможно замещение атома водорода на галоген. Существуют кислоты с атомом галогена в α -, β -, γ -, δ - и других положениях цепи, например:

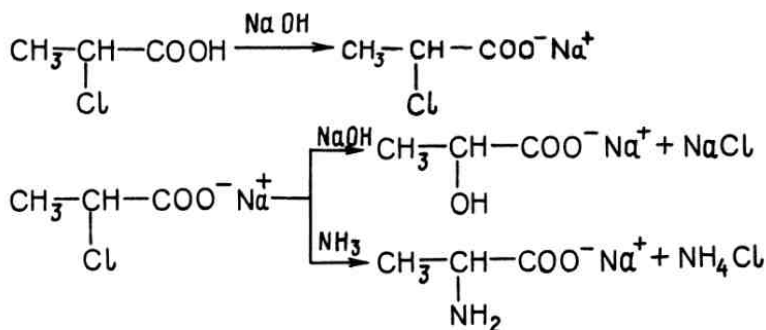


α -хлорпропионовая кислота (р),
2-хлорпропановая кислота (з)

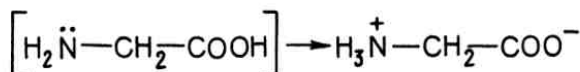


β -хлорпропионовая кислота (р),
3-хлорпропановая кислота (з)

При обработке хлоркислоты щелочью сначала образуется соль, а затем происходит нуклеофильное замещение хлора на группу —ОН с образованием соли *оксиислоты*. Аналогичная реакция может происходить и под действием других нуклеофилов; например, реакция соли хлоркислоты с аммиаком приводит к образованию соли аминокислоты:



Аминокислоты существуют в форме *внутренних солей* (биполярных ионов):



Такое строение приводит к высокой растворимости аминокислот в воде, причем не только низших, но и содержащих достаточно большой углеводородный радикал.

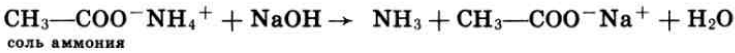
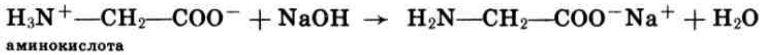
Аминокислоты — нейтральные соединения; их растворы в воде не дают ни кислотной, ни щелочной реакции¹ — в этом они похожи

¹ Существуют аминокислоты, содержащие в молекуле 2 аминогруппы или 2 карбоксильные группы. В таких соединениях полной внутренней компенсации нет, и они проявляют соответственно основные или кислотные свойства, как обычные амины или карбоновые кислоты (с. 184).

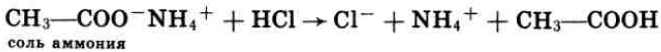
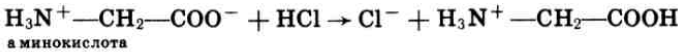


на обычные соли аммония карбоновых кислот (например, на $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$).

Кислотные свойства у аминокислот выражены очень слабо. Носителем этих свойств является группа $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$:

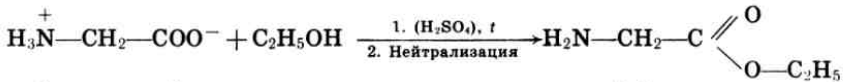


Аминокислоты обладают и основными свойствами, но также весьма слабыми, поскольку их проявляет группа $-\text{COO}^-$:



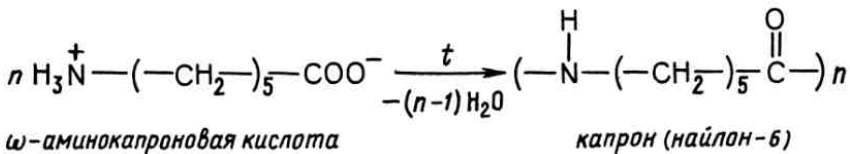
Таким образом, аминокислоты — это амфотерные соединения, реагирующие как со щелочами, так и с сильными кислотами.

Аминокислоты вступают в реакцию *этерификации*; соответствующий сложный эфир выделяется из реакционной смеси после нейтрализации кислоты, которая использовалась в качестве катализатора:

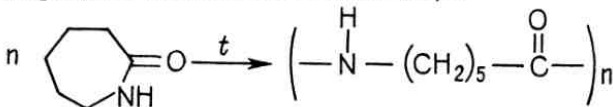


Сложные эфиры аминокислот представляют собой малополярные соединения, как правило жидкие при 20 °С.

Нагревание аммониевых солей карбоновых кислот приводит к образованию амидов (с. 181). Аналогично ведут себя и аминокислоты. Большинство из них при нагревании вступает в реакцию *поликонденсации*, в результате которой получается *полиамид*, например:



Капрон благодаря наличию многочисленных водородных связей между амидными группами соседних макромолекул обладает высокой прочностью, а также рядом других ценных свойств. В промышленности его получают полимеризацией циклического амида *ω*-аминокапроновой кислоты (*капролактама*)¹:



¹ Буква *ω* последняя в греческом алфавите; она показывает, что аминогруппа находится на конце цепи.



эти аминокислоты следует получать синтетически и добавлять в пищу в тех районах мира, где она оказывается несбалансированной по аминокислотному составу. Особенно большое значение имеет добавление недостающих аминокислот в корм скоту — малые их дозы резко увеличивают привес и равносильны экономии огромного количества кормов. Сложность проблемы состоит в том, что необходимы исключительно L-аминокислоты (их D-изомеры не используются природой для построения белков). В обычных химических реакциях оба оптических изомера образуются в равных количествах, поэтому приходится производить незаменимые L-аминокислоты с помощью микроорганизмов или использовать смесь L- и D-изомеров. Первое — по ряду причин — не очень удобно, второе экономически невыгодно. В последнее время появились чисто химические методы получения индивидуальных L-изомеров некоторых незаменимых аминокислот, от развития которых в немалой степени зависит решение проблемы белкового дефицита в питании — в мировом масштабе это очень острый вопрос.

БЕЛКИ

Сто с лишним лет назад Ф. Энгельс определил жизнь как «способ существования белковых тел». Время лишь подтвердило ведущую роль белков в процессах жизнедеятельности. Конечно, в осуществлении того, что мы просто и кратко называем «жизнь», участвуют и другие вещества, но все они не могут сравниться с белками по разнообразию своих функций и, что самое главное, практически все реакции с их участием идут при действии ферментов — сложнейших катализаторов белковой природы. Даже молекулы нуклеиновых кислот (в которых, как в книге, записана информация о структуре самих белков, а также и другие важные для организма сведения) «включаются в работу» только определенными ферментами. *Каталитическая функция белков главная.* Ферменты обладают исключительной эффективностью и специфичностью — для проведения каждой реакции имеется строго определенный белок-фермент, причем аналогичные ферменты разных организмов отличаются друг от друга. Белки служат также строительным материалом, «транспортным средством», защитой от инфекций и регулируют многие биохимические процессы в организме.

Причина таких, поистине безграничных возможностей заключена в строении и многообразии белков.

Белки — это природные полиамиды (полипептиды), построенные из остатков не одной, а двадцати α -L-аминокислот.

В состав молекулы белка может входить от нескольких десятков до сотен тысяч и даже миллионов аминокислотных остатков. Если учесть, что последовательность чередования различных аминокислотных звеньев может быть в принципе любой, то становится понятным, почему число возможных белков практически не ограничено — природе есть из чего выбирать.

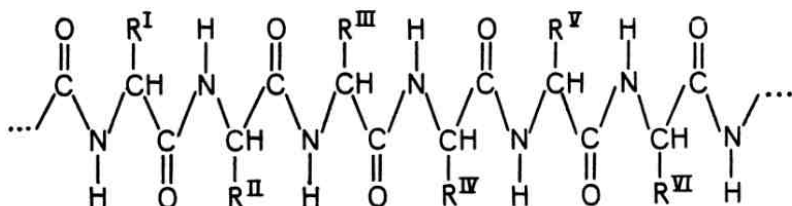
Белки содержат всевозможные функциональные группы (практически «всю органическую химию»). Присутствие кислотных и основных групп придает белкам амфотерные свойства. Многие группировки в белках могут быть заряженными, и белок в результате



тоже может нести заряд, знак которого зависит от соотношения числа катионных и анионных групп.

При нагревании с кислотой или щелочью происходит *гидролиз белков* по амидным (пептидным) связям до соответствующих аминокислот. В природе этот процесс идет в гораздо более «мягких» условиях — под действием ферментов. В желудке и кишечнике поступившие с пищей белки расщепляются на аминокислоты, которые поступают в кровь и используются затем организмом для синтеза «своих» белков. Собственные белки организма также постоянно подвергаются обновлению — одни разрушаются, а другие синтезируются.

В белках различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру. *Первичная структура* белка — это последовательность соединения различных аминокислотных остатков в полипептидной цепи (в приведенной ниже формуле — последовательность чередования групп R):



Чаще всего первичную структуру записывают следующим образом: гли-изол-вал-глут-глутн-цис-цис-ал-сер-вал-..., используя сокращенные названия аминокислот. Каждый индивидуальный белок имеет характерную только для него первичную структуру.

Полипептидная цепь может принимать определенные конформации, которые фиксируются водородными связями между амидными группами. Это *вторичная структура белка*; один из ее вариантов — α -спираль. При образовании α -спирали заместители в аминокислотных звеньях (R) оказываются направленными наружу, что обеспечивает возможность их взаимодействия с заместителями других участков цепи. Водородные связи в α -спирали образуются между амидными группами соседних витков.

Молекула белка в целом принимает в пространстве определенную форму, нередко весьма сложную. Эта форма называется *третичной структурой* белка. В белке с определенной третичной структурой вторичная структура отдельных участков цепи может быть различной. Третичная структура фиксируется взаимодействиями разных типов, в первую очередь дисульфидными мостиками —S—S— (между остатками цистеина), водородными связями, притяжением соответственно расположенных заряженных группировок.

Наконец, огромные белковые субъединицы, обладающие определенной третичной структурой, могут объединяться в еще более крупный агрегат — так образуется *четвертичная структура*. Пример белка с четвертичной структурой — гемоглобин. Этот тип надмолекулярной организации имеется не у всех белков.

Третичная (и — где она существует — четвертичная) структура белка определяет его специфические свойства, его физиологическую активность.



Нарушение этой структуры приводит к утрате белком своих особых свойств — например, у ферментов пропадает каталитическая активность. Данный процесс может быть обратимым; так, при небольшом изменении кислотности раствора некоторые белки лишаются необходимой для их функционирования в организме третичной структуры, но при приведении кислотности к исходному значению вновь обеспечивается восстановление этой структуры и, таким образом, соответствующих функций белка. Однако гораздо чаще нарушение третичной (и даже вторичной) структуры белка происходит необратимо (например, при нагревании) — этот процесс называют *денатурацией* белка.

Расшифровка первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуры некоторых белков — грандиозный успех науки. Чтобы достичь его, потребовались десятки лет труда многих выдающихся ученых. Сейчас мы знаем даже механизм каталитического действия некоторых ферментов. Осуществлен лабораторный синтез простейших белков. С помощью генной инженерии удается уже сегодня заставить бактерию производить необходимый человеческий белок, например инсулин (он нужен для лечения больных диабетом). Но все это только начало. Биоорганическая химия лишь начинает по-настоящему глубоко постигать тайны происходящих в живом организме химических процессов.

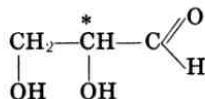
УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Дать единое определение того, что такое углеводы, вряд ли возможно. *Углеводы* — природные вещества, большая часть которых имеет состав, отвечающий формуле $C_m(H_2O)_n$, где $m \geq 3$ — отсюда и название. Некоторые углеводы, в том числе обычный сахар (сахароза), сладкие на вкус, поэтому второе их название — сахара.

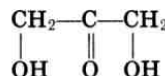
Углеводы делятся на *моно-, ди- и полисахариды*: ди- и полисахариды при гидролизе дают моносахариды, которые уже далее не гидролизуются.

Моносахариды содержат в молекуле карбонильную ($>C=O$) и несколько гидроксильных ($-OH$) групп; многие из них (с числом атомов углерода больше трех) чаще всего существуют в циклической форме, в которой карбонильная группа отсутствует.

Моносахариды. Простейшие углеводы имеют следующее строение:



глицериновый альдегид (г),
2,3-диоксипропаналь



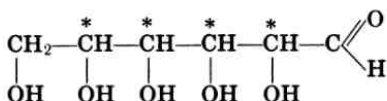
диоксиацетон (р),
диоксипропанон

Первый из них дает начало ряду *полиоксиальдегидов*, а второй — ряду *полиоксикетонов*. Глицериновый альдегид существует в виде двух зеркальных изомеров (их обозначают буквами D и L), поскольку в его молекуле имеется один асимметрический атом углерода (в формуле он отмечен звездочкой).

Молекулы более сложных моносахаридов содержат не один, а



несколько асимметрических атомов углерода, и у каждого из них возможны две различные конфигурации заместителей. Если в молекуле таких атомов n , то общее число пространственных изомеров равно 2^n . Например, существует 16 изомерных полиоксиальдегидов (8 пар зеркальных антиподов), имеющих следующую структурную формулу:



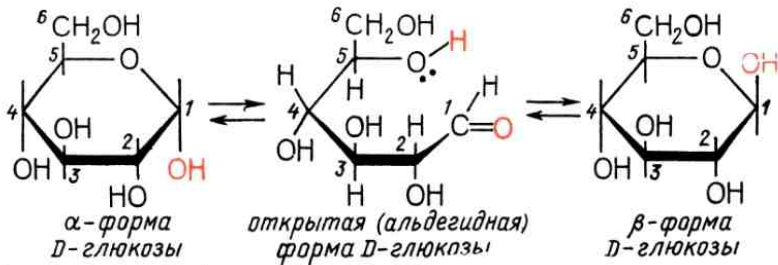
Одним из этих шестнадцати изомеров является *D*-глюкоза — очень распространенный в природе моносахарид (ее зеркальный антипод *L*-глюкоза в природе почти не встречается).

Глюкоза представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Наличие большого числа водородных связей между ее молекулами приводит к тому, что глюкоза при нагревании не переходит в газообразное состояние, а разлагается.

Проследим, как была установлена структура *D*-глюкозы. Сначала по данным элементного анализа нашли, что ее простейшая формула CH_2O . Затем определили относительную молекулярную массу — она оказалась равной 180, из чего следует, что молекулярная формула глюкозы $(\text{CH}_2\text{O})_6$ или $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Молекула такого состава должна содержать либо одну двойную связь ($\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}=\text{O}$), либо один цикл, поскольку в ней на два атома водорода меньше, чем в соответствующем предельном соединении ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$). Глюкоза дает реакцию «серебряного зеркала», значит, в ней имеется *альдегидная группа*. При взаимодействии с гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи образуется темно-синий раствор, что доказывает принадлежность вещества к *многоатомным спиртам*. Других функциональных групп в глюкозе не обнаружено. При восстановлении водородом на платине (при 20°C) образуется шестиатомный спирт состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (*сорбит*)¹. Это значит, что в глюкозе имеется скелет из шести атомов углерода и пять гидроксильных групп, находящихся у разных атомов углерода (с. 167). Несколькими независимыми методами (например, окислением азотной кислотой) доказано, что углеродный скелет имеет неразветвленное строение. Впоследствии была определена и пространственная конфигурация у всех четырех асимметрических атомов углерода.

Дальнейшее изучение показало, что чаще всего глюкоза существует в форме *циклического полуацетала* (с. 172). В ходе его образования «бывший карбонильный» атом углерода становится асимметрическим, что приводит к двум новым изомерам — их называют *α*- и *β*-формами. В водном растворе обе формы существуют в равновесии друг с другом; взаимопревращение происходит через открытую — альдегидную — форму (на схеме приведена нумерация атомов углерода):

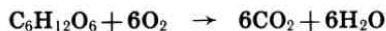
¹ Число гидроксильных групп в веществе можно установить, например, превращением его в соответствующий сложный эфир с последующим определением молекулярной формулы полученного соединения.



В приведенных формулах показано расположение заместителей относительно условной плоскости цикла (реальный цикл неплоский). Атомы водорода не нарисованы, чтобы не загромождать формулу — их наличие подразумевается. Полуацетальный гидроксил — его называют *глюкозидным*¹ — выделен красным цветом; именно ориентацией этого гидроксила и отличаются между собой две циклические формы. Так, в α -форме группа $-\text{CH}_2\text{OH}$, связанная с атомом углерода ^5C , и глюкозидный гидроксил находятся по разные стороны условной плоскости цикла (т. е. в *транс*-положении по отношению друг к другу). В β -форме эти группы расположены по одну сторону кольца (в *цис*-положении).

Содержание открытой формы в растворе очень мало, а из двух циклических преобладает β -форма. Однако если в какой-либо реакции участвует лишь одна из форм, то равновесие смещается в сторону ее образования; в итоге все вещество реагирует именно в этой форме. Так происходит, например, в реакции серебряного зеркала, в которую глюкоза вступает в альдегидной форме. В твердом виде глюкоза обычно находится в α -форме.

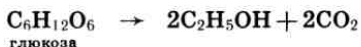
Одна из двух наиболее важных функций глюкозы в живых организмах — обеспечение их энергией. Образование глюкозы в процессе фотосинтеза из CO_2 и H_2O идет за счет энергии Солнца, которая как бы «запасается впрок» в данном веществе. При *окислении глюкозы* (оно идет постепенно) эта энергия выделяется и используется для обеспечения процессов жизнедеятельности. Конечными продуктами окисления являются CO_2 и H_2O (как при горении):



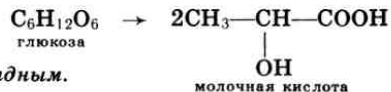
Глюкоза, образовавшаяся при фотосинтезе, служит исходным веществом для построения молекул большинства других необходимых живому организму соединений — в этом заключается ее вторая важная биохимическая роль.

Под действием вырабатываемых микроорганизмами ферментов глюкоза может подвергаться *брожению* (это очень сложная цепь превращений, в результате которой образуются более простые вещества), например:

Спиртовое брожение
(идет в присутствии дрожжей)



Молочнокислородное брожение



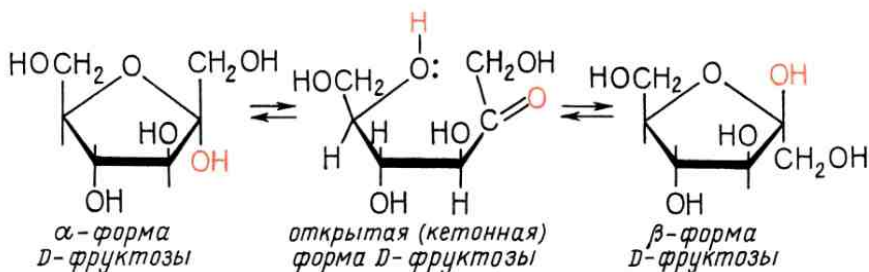
¹ В случае других углеводов — *гликозидным*.



Молочнокислородное брожение происходит при скисании молока, квашении капусты, силосовании трав и в других случаях. Образующаяся молочная кислота предохраняет полученный продукт от порчи, препятствуя развитию процессов гниения.

Фруктоза имеет такую же, как и глюкоза, молекулярную формулу ($C_6H_{12}O_6$), но является не полиоксальдегидом, а *полиоксикетоном*. Молекула фруктозы содержит три асимметрических атома углерода, причем конфигурация у них такая же, как и у соответствующих атомов в молекуле глюкозы. Итак, фруктоза — изомер и «близкий родственник» глюкозы. Она хорошо растворима в воде, имеет сладкий вкус (~ в 3 раза слаще глюкозы).

Фруктоза также наиболее часто встречается в циклических формах (α - или β -), но — в отличие от глюкозы — в пятичленных. В водных растворах фруктозы имеет место равновесие:

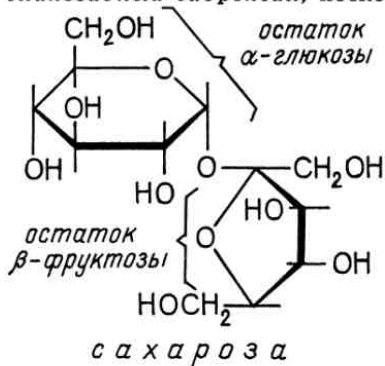


Фруктоза и глюкоза в больших количествах содержатся в сладких фруктах, в частности в меде.

Дисахариды. Молекулы этих углеводов образуются из двух циклических молекул моносахаридов (одинаковых или разных) и построены по типу простых эфиров:



Из всех гидроксильных групп, содержащихся в циклических формах моносахаридов, наиболее легко подвергается замещению гликозидный гидроксил, поскольку связанный с ним атом углерода несет наибольший заряд δ^+ (этот атом углерода соединен сразу с двумя атомами кислорода, в то время как остальные лишь с одним). Поэтому в образовании дисахарида участвует гликозидный гидроксил хотя бы одного из двух исходных моносахаридов; второй моносахарид может использовать либо гликозидный, либо другой гидроксил.



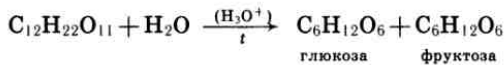
Сахароза представляет собой дисахарид, имеющий молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ и построенный из остатков α -глюкозы и β -фруктозы:

Сахароза представляет собой дисахарид, имеющий молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ и построенный из остатков α -глюкозы и β -фруктозы:



В воде сахараза растворяется хорошо, но медленно (в горячей — быстро), на вкус она сладкая. Молекула сахаразы образована при участии двух гликозидных гидроксильных групп, так что остатки глюкозы и фруктозы входят в состав сахаразы в виде *ацеталей*. Отсутствие полуацетальных групп делает невозможным равновесие с альдегидной формой. Поэтому сахараза является *невосстанавливающим дисахаридом* — она не дает качественных реакций на альдегидную группу (например, реакцию серебряного зеркала).

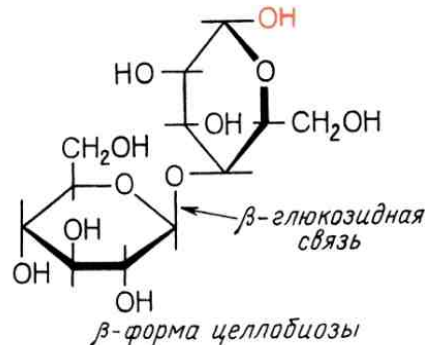
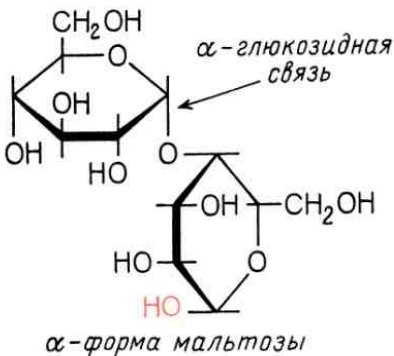
При нагревании сахаразы с раствором кислоты происходит *гидролиз* ацетальных групп и образуются D-глюкоза и D-фруктоза:



Полученный раствор после нейтрализации кислоты дает реакцию серебряного зеркала (вследствие наличия в нем глюкозы).

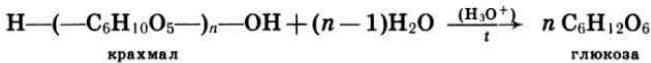
Сахараза при действии гидроксида кальция образует растворимые в воде *сахараты кальция*. Последние имеют характер молекулярных комплексов, а не солей. При действии на них оксида углерода (IV) выпадает осадок карбоната кальция, а сахараза выделяется в свободном виде. Данную особенность используют для очистки сахаразы от соединений кислотного характера и белков в процессе ее промышленного извлечения из сахарной свеклы или сахарного тростника (названные вещества при обработке гидроксидом кальция выпадают в осадок в виде кальциевых солей, а сахараза остается в растворе в виде сахара).

Мальтоза и целлобиоза имеют молекулярную формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и являются изомерами сахаразы. Они образованы из двух молекул D-глюкозы за счет гликозидного гидроксильного остатка одной молекулы и гидроксильного, находящегося в положении «4» другой молекулы. В мальтозе остатки D-глюкозы соединены *α-гликозидной связью*, а в целлобиозе — *β-гликозидной связью*. Поскольку в одном из этих остатков сохранился гликозидный гидроксил, оба дисахарида могут существовать как в α-, так и в β-форме, которые в растворе находятся в равновесии с альдегидной формой. Вследствие этого мальтоза и целлобиоза являются *восстанавливающими дисахаридами* — они в отличие от сахаразы дают качественные реакции на альдегиды:





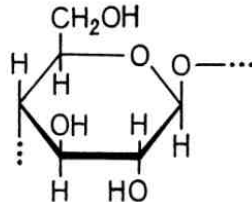
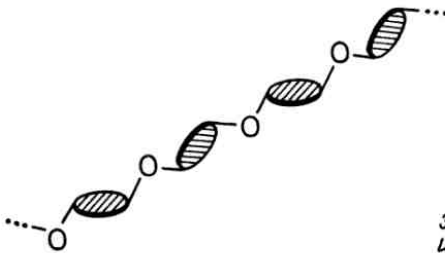
ность крахмала обусловлена тем, что в организме он под действием соответствующего фермента (способного расщеплять α -гликозидные связи) гидролизуется до глюкозы. *Гидролиз крахмала* можно провести и вне организма — нагреванием его с водным раствором кислоты (например, серной). При этом сначала образуются обрывки цепей небольшой длины (декстрины), затем мальтоза и, наконец, глюкоза. Реакция гидролиза крахмала открыта в 1811 г. русским ученым К. Кирхгофом и до сих пор применяется для получения глюкозы в промышленности:



Гликоген — полисахарид, по строению аналогичный крахмалу, но его молекулы более разветвлены и имеют большую молекулярную массу. Он используется животными организмами как форма хранения глюкозы, т. е. для тех же целей, что и крахмал в растениях. У млекопитающих гликоген накапливается в печени и скелетной мускулатуре.

Целлюлоза (клетчатка) — природный полисахарид, состоящий из остатков D-глюкозы, соединенных между собой по положениям «1» и «4» β -гликозидными связями (как в целлобиозе).

Молекулы целлюлозы имеют *линейное строение* и большую молекулярную массу. Они в отличие от молекул крахмала не свернуты в спираль, а находятся в *вытянутой конформации*. Это обусловлено сочленением элементарных звеньев по *транс*-типу (а не по *цис*-типу, как в крахмале).



Элементарное звено макромолекул целлюлозы (остаток β -D-глюкозы)

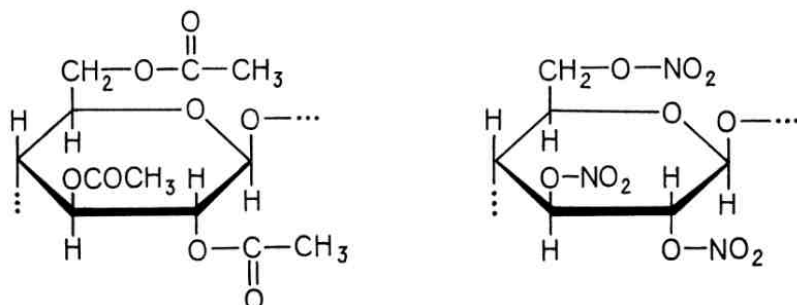
В каждом элементарном звене имеются три гидроксильные группы. За счет этих групп между макромолекулами образуется множество водородных связей, что приводит к большой механической прочности целлюлозы. Именно это ее свойство и использует природа, применяя данный полисахарид в качестве конструкционного материала растений (в древесине содержится ~50% целлюлозы).

Переплетенные волокна целлюлозы составляют основу *бумаги* (фильтровальная бумага — практически чистая целлюлоза). Получение бумаги сводится главным образом к отделению целлюлозы от других соединений, присутствующих в древесине. В некоторых растениях (лен, конопля, хлопчатник и др.) молекулы целлюлозы располагаются параллельно друг другу, образуя волокна. После извлечения из растения эти *натуральные волокна* используют для изготовления нитей, тканей, канатов, ваты.



Чтобы получить волокно из целлюлозы, выделенной из древесины, нужно суметь все ее молекулы сориентировать параллельно друг другу. Обычно для этого раствор или расплав полимера продавливают через отверстие очень малого диаметра (фильеру). Но сама целлюлоза при нагревании не плавится, а разлагается и ни в одном растворителе не растворяется. Ее можно перевести в раствор только после химической модификации.

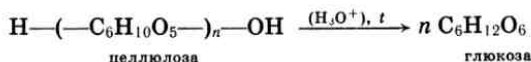
Благодаря наличию групп —ОН целлюлоза образует *сложные эфиры* как минеральных, так и карбоновых кислот. В этих веществах водородные связи между молекулами либо отсутствуют совсем (если все группы —ОН превращены в сложноэфирные), либо их значительно меньше, чем в исходной целлюлозе. Поэтому сложные эфиры целлюлозы растворяются во многих органических растворителях, что позволяет использовать их для получения лаков (на основе нитратов целлюлозы), пленок и волокон (на основе ди- и триацетатов целлюлозы). Тринитрат целлюлозы (пироксилин) — основа бездымного пороха.



элементарные звенья макромолекул триацетата и тринитрата целлюлозы

Целлюлоза взаимодействует с водно-аммиачным раствором гидроксида меди (II), образуя растворимый в воде *гликолятный комплекс* (с. 167). Его растворимость вызвана отталкиванием полимерных цепей, которые приобрели отрицательный заряд.

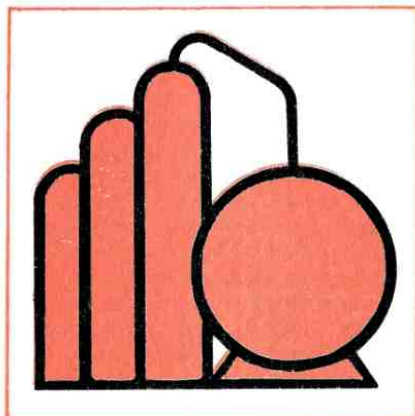
Гидролиз целлюлозы идет труднее, чем гидролиз крахмала. При неполном гидролизе образуется целлобиоза, полный гидролиз приводит к глюкозе:



Эта реакция используется в промышленности; полученную глюкозу далее сбраживают в спирт.

В организмах многих животных, в том числе и в человеческом организме, нет фермента, способного гидролизовать β-глюкозидные связи — это исключает возможность употреблять целлюлозу в пищу. Такой фермент вырабатывается некоторыми микроорганизмами, живущими в желудках жвачных животных, термитов, муравьев-древоточцев, а также в почве. Перечисленные животные поэтому могут питаться целлюлозой. Почвенные бактерии способствуют переработке целлюлозы, содержащейся в опавших листьях, стволах деревьев и т. д.

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО



- 196 Химизация народного хозяйства и развитие химической промышленности в СССР
- 197 Общие научные принципы химического производства
- 199 Сырье
- 200 Энергетика химической промышленности
- 205 Основные химические производства
 - 206 Производство металлов
 - 209 Производство основных неорганических продуктов
 - 212 Промышленная переработка топлива
 - 214 Силикатная промышленность
 - 215 Производство важнейших органических соединений
 - 217 Производство высокомолекулярных соединений
 - 221 Охрана окружающей среды
- 223 Химические специальности



ХИМИЗАЦИЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

«Страна крайне нуждается в том, чтобы усилия «большой науки», наряду с разработкой теоретических проблем, в большей мере были сосредоточены на решении ключевых народнохозяйственных вопросов, на открытиях, способных внести подлинно революционные изменения в производство» (Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 42—43). *Химизация* — это внедрение достижений химии в народное хозяйство с целью ускоренного развития производительных сил, повышения эффективности общественного производства и создания условий для удовлетворения материальных и культурных потребностей социалистического общества. Проблема химизации народного хозяйства СССР была впервые поставлена В. И. Лениным, который указывал на необходимость всемерно развивать химическую промышленность как условие успешного развития социалистической экономики. Химизация народного хозяйства имеет двойное значение. Во-первых, она совершенствует технологию производственных процессов, заменяя механические операции химическим воздействием. Во-вторых, химия вообще и химия полимеров и керамики в частности являются важнейшим источником дешевого сырья и новых материалов. Химизация народного хозяйства включает:

- 1) широкое использование химических процессов во всех отраслях материального производства;
- 2) использование в промышленности и строительстве синтетических материалов и пластмасс вместо цветных металлов, сплавов и природных материалов;
- 3) развитие производства минеральных удобрений и химических средств защиты растений;
- 4) замену природных материалов и пищевого сырья, расходуемых химической промышленностью на синтетические продукты;
- 5) развитие химических производств для нужд здравоохранения;
- 6) использование химических продуктов и синтетических материалов в производстве товаров широкого потребления.

Основу химизации народного хозяйства составляет *химическая промышленность*. Поэтому темпы ее развития в нашей стране опережают темпы роста промышленного производства в целом. Принятые на XXVI съезде КПСС решения по «Основным направлениям экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года» предусматривают увеличение объема производства химической и нефтехимической продукции на 30—33% при условии, что объем промышленной продукции будет увеличен на 26—28%¹. В таблице 33 представлена информация о темпах роста производства важнейших химических продуктов и материалов.

¹ См.: Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 147, 152.



Т а б л и ц а 33. Производство важнейших продуктов химической промышленности в СССР

Продукты	Единицы измерения	Годы						
		1940	1945	1961	1970	1975	1980	1985
Серная кислота Минеральные удобрения	млн. т	1,6	0,8	5,4	12,0	18,6	23,0	—
	млн. т в условн. ед. ¹	3,2	1,2	13,9	55,4	90,2	143,0	150—155
Синтетические смолы и пластмассы	тыс. т	11	21	312	1670	2800	3600	6250
Химические волокна	тыс. т	11	1,0	211	623	955	1500	1600

¹ В пересчете на оксид калия, оксид фосфора (V) и азот.

ОБЩИЕ НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Научную основу химической промышленности составляет *химическая технология* — наука о методах и средствах массовой химической переработки сырья в предметы потребления и средства производства.

Химическая технология является своеобразным мостом, соединяющим химию с производством. Самые грандиозные научные открытия остаются нереализованными в практическом плане, пока на основе этих открытий не будет разработана и внедрена в производство приемлемая технология. Иначе говоря, химия становится производительной силой только через технологию. Других путей нет.

Длительное время считали, что основу химической технологии составляют сырье, энергия и аппаратура. В настоящее время выделяют по меньшей мере 10 элементов химической технологии. К ним относятся:

- 1) физико-химия процесса и поиски оптимальных физико-химических условий его осуществления;
- 2) сырье, основные и побочные продукты, отходы производства;
- 3) энергетика процесса, условия максимального полезного действия энергии;
- 4) аппаратура, среди которой наиболее важны химические реакторы, аппараты для осуществления химико-технологических процессов;
- 5) материалы аппаратуры и средства их защиты от коррозии, создание новых материалов;
- 6) аналитический контроль и управление процессом (включая автоматизацию и управление ЭВМ);



- 7) организация и охрана труда;
- 8) защита окружающей среды и создание *экотехнологии*, т. е. технологии, при использовании которой химическое производство не наносит ущерба окружающей среде;
- 9) экономика производства, включая капиталовложения, производительность труда и себестоимость продукции;
- 10) развитие принципиально новых химико-технологических процессов, в том числе с использованием экстремальных воздействий (космическая технология, радиационные, плазмохимические, криохимические процессы).

В современных химических производствах широко используются **общие технологические принципы**: непрерывность процесса, противоток, утилизация теплоты реакции (благодаря теплообмену), комплексное использование сырья и отходов производства.

Процессы бывают непрерывные, периодические и циркуляционные. В *непрерывных процессах* исходное сырье непрерывно подается в реакционный аппарат, а продукты химического взаимодействия отводятся из аппарата (с. 207). Принцип непрерывности используется в производстве чугуна, при обжиге извести, в контактном способе производства серной кислоты, при синтезе аммиака и в производстве водяного газа.

В *периодическом (прерывном) процессе* стадии смешивания реагирующих веществ, химического взаимодействия и выделения продуктов реакции, составляющие цикл, следуют друг за другом и периодически повторяются через определенные промежутки времени. В каждом цикле условия протекания реакции непрерывно изменяются, так как с течением времени концентрация исходных веществ уменьшается, что ведет к снижению скорости реакции, изменению температуры и т. д. Вследствие этого периодические процессы менее производительны. Их используют в производстве стали, кокса, многих органических красителей, взрывчатых веществ, соляной кислоты и других химических продуктов.

В современной химической промышленности стремятся (там, где это возможно) перейти от периодических к непрерывным способам производства. Например, периодический способ получения анилина путем восстановления нитробензола чугунной стружкой с соляной кислотой в настоящее время заменен непрерывным методом — каталитическим гидрированием нитробензола водородом.

Некоторые процессы производства осуществляются *полунепрерывным путем*. Например, в коксохимическом производстве коксование — периодический процесс, а переработка коксового газа — непрерывный.

В *циркуляционном (циклическом) процессе* реакционная смесь, покидающая реактор, разделяется. Непрореагировавшие исходные смеси после обогащения реагентами снова направляют в аппарат (с. 210). Применение циркуляционного принципа способствует более полному использованию сырья и позволяет значительно повысить производительность процесса (с. 210 и 216).

В химической технологии осуществляются следующие принципы. **Принцип противотока.** *Противотоком* называется противоположно направленное движение взаимодействующих веществ.

Движение веществ в одном и тот же направлении носит название *прямотока* (схема а):



Противоток (схема б) применяют для реализации оптимальных условий массо- и теплообмена (проведение химических реакций, поглощение газов, растворение твердых тел, охлаждение продуктов реакции, нагревание исходных веществ и т. д.).

Принцип кипящего слоя, или псевдооживления. Для организации кипящего слоя, или псевдооживления, газообразные реагенты продавливают через отверстия снизу аппарата, а находящиеся в нем твердые исходные вещества при этом как бы кипят, находясь все время во взвешенном состоянии. Этот принцип получил широкое распространение в химической промышленности для интенсификации гетерогенных процессов, т. е. химического или физического взаимодействия веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях (обжиг пирита в производстве серной кислоты, каталитический крекинг нефтепродуктов, сушка влажных материалов, сорбция из газовых смесей и растворов и т. д.).

Принцип утилизации теплоты реакции. Утилизация теплоты реакции, т. е. использование выделяющейся при химических взаимодействиях теплоты для подогрева исходного сырья или дальнейшей тепловой обработки образующихся продуктов позволяет резко снизить производственные энергетические затраты. Например, в производстве чугуна в домну подают воздух, нагретый за счет теплоты происходящих реакций.

Принцип использования производственных отходов (комплексное использование сырья, безотходная технология). Превращение отходов в побочные продукты производства позволяет полнее использовать сырье, что в свою очередь снижает стоимость продукции и предотвращает загрязнение окружающей среды. Например, из полиметаллических сульфидных руд при комплексной переработке получают цветные металлы, серу, серную кислоту и оксид железа (III) для выплавки чугуна. Комплексное использование сырья служит основой комбинирования предприятий. При этом возникают новые производства, перерабатывающие отходы основного предприятия, что дает высокий экономический эффект и является важнейшим элементом химизации народного хозяйства.

Организация химического производства — процесс чрезвычайно трудоемкий. Необходимо решить много проблем, связанных с выбором сырья и способов его подготовки, определить оптимальные физико-химические параметры ведения химико-технологического процесса (температура, давление, применение катализатора и т. д.). Современное химическое предприятие характеризуется высокой степенью автоматизации.

СЫРЬЕ

Любое химическое производство начинается с сырья, которое по происхождению может быть минеральным, растительным или животным. В химической промышленности чаще всего используется



минеральное сырье, т.е. добываемые из земных недр природные минералы. Минеральное сырье делится на рудное, нерудное и горючее. *Рудное сырье*, или *руда*, служит для получения металлов. *Нерудное минеральное сырье* — это горные породы или минералы, являющиеся источником получения неметаллических химических продуктов. *Горючее минеральное сырье* — ископаемые, которые могут служить в качестве топлива (каменные и бурые угли, нефть, природный газ и т.п.). Этот вид сырья иногда называют *органическим*, так как оно имеет органическое происхождение. В последние годы органическое сырье все чаще используют не в качестве топлива, а как сырье для химической промышленности.

До поступления на химическое производство минеральное сырье, как правило, подвергается предварительной обработке, после которой его состав и свойства удовлетворяли бы требованиям данного технологического процесса. Такая обработка состоит из совокупности ряда механических, химических и физико-химических операций (измельчение, укрупнение, обезвоживание, обогащение, или флотация). *Флотация* основана на различной смачиваемости водой полезных компонентов и пустой породы минерального сырья. Например, флотацией полиметаллических сульфидных руд получают отдельные концентраты, отделяя при этом пустую породу.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химико-технологические процессы, как правило, требуют значительных энергетических затрат. Расход энергии связан не только с осуществлением химических превращений, но и с проведением вспомогательных механических операций (подготовка и транспорт сырья, смешение и фильтрование растворов, сжатие газов и т.д.).

Из всей вырабатываемой в СССР энергии более 10% расходуется химической промышленностью.

Основным источником энергии для осуществления химико-технологического процесса является тепловая и электрическая энергия. *Электрическая энергия* используется: 1) для различных электрохимических процессов (электролиз растворов и расплавов солей); 2) для электротермических процессов (плавление, возгонка, получение элементного фосфора и т.д.); 3) в электромагнитных процессах (разделение продуктов); 4) в электростатических процессах (электрокрекинг углеводородов) и т.д.

Энергия, получаемая из топлива, используется для разнообразных физических процессов (нагревание, плавление, сушка и т.д.) и для нагревания реагентов при химических превращениях.

Топливо — это материал, служащий источником энергии. Название топлива, как правило, отражает его природу или назначение (например, горючие вещества, ядерное топливо, ракетное топливо и т.д.). В горючих веществах основной составной частью является углерод. Эти вещества находят широкое применение для получения энергии или служат сырьем в химической промышленности. По происхождению топливо делится на *природное* (нефть, уголь, при-



Т а б л и ц а 34. Расход энергии в некоторых химических производствах (на 1 т продукта)

Название продукта	Расход энергии		
	электрической, квт·ч ¹	при сгорании топлива, кДж	в переводе на условное топливо, кг
Чугун (доменная выплавка)	—	$3,14 \cdot 10^7$	1000
Мартеновская сталь	—	$5,85 \cdot 10^6$	160
Алюминий	15 000—18 000	—	2040
Магний	20 000—24 000	—	2700
Карбид кальция	2700—3200	—	360
Фосфор (электровозгонка)	12 000—20 000	—	2000
Серная кислота	75—80	$2,9 \cdot 10^5$	20
Фарфоровые и фаянсовые изделия	300—900	$10,5 \cdot 10^7$	2900
Хлор (электролиз поваренной соли)	2600—3700	—	390
Синтетический каучук на основе ацетилена (включая получение полупродуктов)	14 000—16 000	—	1840
Синтетический аммиак	1200—1500	—	165

¹ 1 квт·ч электроэнергии 3600 кДж.

² Условным называется топливо, калорийность которого равна 29 314 кДж/кг.

родный газ, горючие сланцы, торф, древесина) и *искусственное* (кокс, моторные топлива, генераторные газы и пр.), а по агрегатному состоянию — на твердое, жидкое и газообразное.

Т а б л и ц а 35. Мировые запасы энергии различных источников

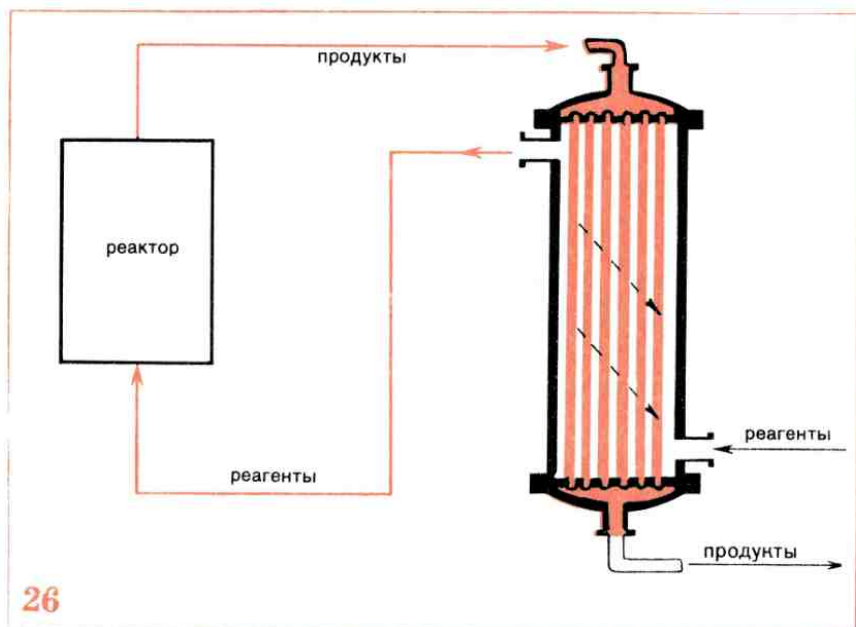
Источники энергии	Запасы энергии, млрд. квт·ч
Торф	$480 \cdot 10^3$
Угли бурые	$5,8 \cdot 10^6$
Угли каменные	$30 \cdot 10^6$
Сланцы горючие	$700 \cdot 10^3$
Газ природный	$80 \cdot 10^3$
Нефть	$223 \cdot 10^3$
Древесина (годовой прирост)	$200 \cdot 10^3$
Солнечная энергия	$150 \cdot 10^6$
Энергия ветра	$150 \cdot 10^3$
Энергия приливов и отливов	$70 \cdot 10^6$
Энергия рек	$23 \cdot 10^3$
Энергия ядерного горючего	Практически безграничны

В настоящее время основным источником получения тепловой энергии служит нефть. В топливно-энергетических балансах промышленно развитых стран доля нефти составляет 27%, газа — 17%,



угля — 30%. Остальные 6% приходятся на все прочие источники энергии, включая гидроэлектростанции, атомные электростанции, геотермальные, ветровые, солнечные и другие установки. Тенденция увеличения расхода природного газа и нефти объясняется большей их экономичностью (относительная простота добычи, транспорта, хранения и использования). Однако природные ресурсы нефти и газа ограничены и невозполнимы. Их нужно беречь, поэтому принципом топливной энергетики СССР является *максимальное и комплексное энергохимическое использование топливных ресурсов*. Из соображений экономии вытекает необходимость: 1) максимального использования теплоты; 2) максимального использования местных топливных ресурсов и производственных отходов; 3) вторичного использования теплоты; 4) регенерации и рекуперации теплоты; 5) уменьшения потерь теплоты в окружающую среду.

Теплота, выделяющаяся при химических превращениях в реакторе, используется для нагревания исходных продуктов (26, 27).



Горячие газы, проходя по трубам, отдают теплоту воде, находящейся в межтрубном пространстве, а образующийся пар используется далее.

Бережное использование энергетических ресурсов — хозяйственная политика КПСС.

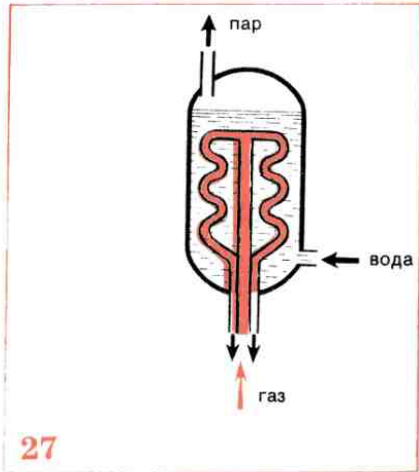
В будущем восполнение топливных ресурсов связывают с *рациональной переработкой угля*, который необходимо научиться сжигать (запасы угля превышают 95% от запасов природных топлив).

Неисчерпаемые возможности таит *ядерная энергетика*. Расчеты показали, что при правильном использовании урана можно не бо-



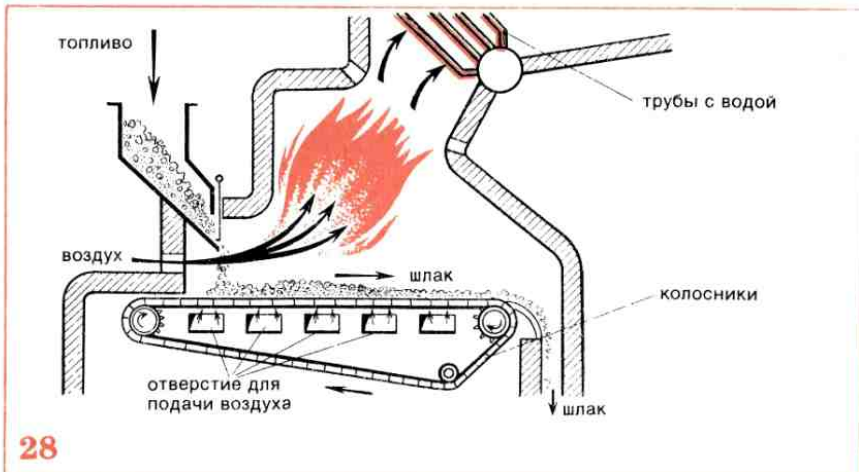
яться его истощения в ближайшие тысячелетия. В перспективе получение энергии *управляемым термоядерным синтезом* ядер дейтерия и трития.

В промышленности твердое топливо сжигают в печах непрерывного действия. Принцип непрерывности осуществляется при помощи подвижной колосниковой решетки (28), на которую непрерывно подается твердое топливо. Жидкое топливо вводится в топку через форсунку при помощи водяного пара или сжатого воздуха. Еще лучше смешивается с воздухом и полнее сгорает газообразное топливо. Для сжигания газообразного топлива используются также особые керамические печи, в которых горючий газ и требуемое количество воздуха подаются в мельчайшие каналы, где происходит сгорание.



Т а б л и ц а 36. Виды топлива

Название топлива	Содержание углерода, %	Теплота сгорания, кДж/кг
Антрацит	95	34 000
Каменный уголь	75—90	35 000
Бурый уголь	65—70	28 000
Торф сухой	55—60	23 000
Нефть	80—87	44 000
Природный газ	До 95% метана	50 000



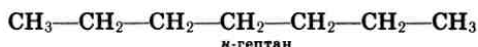


Газообразное топливо имеет ряд преимуществ перед твердым топливом: 1) экономически более выгодна добыча и транспортировка; 2) упрощается устройство топок и облегчается труд человека при подаче топлива в печь; 3) упрощается управление процессом горения и облегчается соблюдение гигиены труда; 4) достигается более полное и рациональное сжигание топлива; 5) почти полностью устраняется засорение окружающей среды. По этим причинам газообразное топливо находит себе все более широкое применение в промышленности, а также в качестве бытового топлива и в автотранспорте.

Природное газообразное топливо — природный газ содержит около 95% метана. Его добывают из газовых или нефтяных месторождений. Искусственное газообразное топливо получают переработкой угля. Это *генераторные* (воздушный, смешанный, водяной) и *коксовый газы* (с. 212). Газообразное топливо является не только удобным видом топлива, но и ценнейшим сырьем в производстве основного органического синтеза (например, ацетилен, метанола, формальдегида и др.).

Единственное жидкое природное топливо — *нефть* является сложной смесью циклопарафинов (нафтен), предельных и ароматических углеводородов. Нефть как топливо непосредственно не применяется, а перерабатывается в товарные нефтепродукты методами фракционированной перегонки, термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга и т. д. (с. 212).

Важнейшими группами нефтепродуктов являются *топлива* и *смазочные масла*. Нефтяные топлива разделяются на *моторные*, применяемые в двигателях, и *котельные* — для сжигания в топках паровых котлов и в промышленных печах. Первые из них подразделяются в свою очередь на *карбюраторные*, *дизельные* и *топлива для реактивных авиационных двигателей*. Карбюраторным топливом для двигателей внутреннего сгорания с карбюраторами является бензин, важнейшей характеристикой которого является его стойкость к детонации. *Детонация* — это чрезмерно быстрое сгорание топливной смеси в цилиндре карбюраторного двигателя, нарушающее нормальную работу двигателя. Наиболее склонны к детонации предельные углеводороды нормального строения, тогда как предельные углеводороды с сильно разветвленной цепью детонируют слабо. Способность бензина к детонации оценивается *октановым числом*. В качестве стандарта принимается *n*-гептан и 2,2,4-триметилпентан (изооктан), октановые числа которых считают равными 0 и 100 соответственно:



Если октановое число равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом как смесь, состоящая из 80% изооктана и 20% гептана.



Т а б л и ц а 37. Октановые числа бензина

Способ получения бензина	Октановое число
Прямая перегонка	66—80
Термический крекинг	60—75
Каталитический крекинг	80
Каталитический риформинг	85—90

Сорта автомобильных бензинов обозначают буквой А и цифрой, указывающей его октановое число, например: бензин А-72, А-91, А-95. Сорта авиационного бензина обозначают буквой В, например: В-95, В-100.

Промышленной переработкой каменных углей, называемой *коксованием*, занимаются коксохимические предприятия. Основными продуктами являются *кокс, каменноугольная смола и коксовый газ*. Дальнейшей переработкой каменноугольной смолы получают ценнейшие органические продукты: бензол, толуол, фенолы, нафталин и др. (с. 212).

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Современная химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов. Все многообразие химико-технологических процессов можно свести к пяти основным группам: механические, гидродинамические, тепловые, диффузионные (массообменные) и химические.

Механические процессы — это процессы дробления, измельчения, агломерации, транспортирования твердых материалов, гранулирования и т. п. *Гидродинамические процессы* — это процессы перемещения жидкостей и газов по трубопроводам, перемешивания, псевдосжижения, очистка газов от пыли и тумана и др. *Тепловые процессы* — это процессы нагревания, охлаждения, конденсации, выпаривания и т. д. *Диффузионные (массообменные) процессы* — это процессы абсорбции, ректификации, растворения, кристаллизации, сушки и т. д.

Наиболее важна и многообразна группа химических процессов, связанных с изменением химического состава и свойств веществ. К ним относятся: *процессы горения* — сжигание топлива, серы, пирита и других веществ; *пирогенные процессы* — коксование углей, крекинг нефти, сухая перегонка дерева; *электрохимические процессы* — электролиз растворов и расплавов солей, электроосаждение металлов; *электротермические процессы* — получение карбида кальция, электровозгонка фосфора, плавка стали; *процессы восстановления* — получение железа и других металлов из руд и химических соединений; *термическая диссоциация* — получение извести и глинозема; *обжиг, спекание* — высокотемпературный синтез силикатов, получение цемента и керамики; *синтез неорганических соединений* — получение кислот, щелочей, солей, металлических сплавов и других неорганических веществ; *гидрирование* — синтез аммиака, метанола,



гидрогенизация жиров; *основной органический синтез* веществ на основе оксида углерода (II), олефинов, ацетилен и других органических соединений; *полимеризация и поликонденсация* — получение высокомолекулярных органических соединений и на их основе синтетических каучуков, резин, пластмасс и т. д.

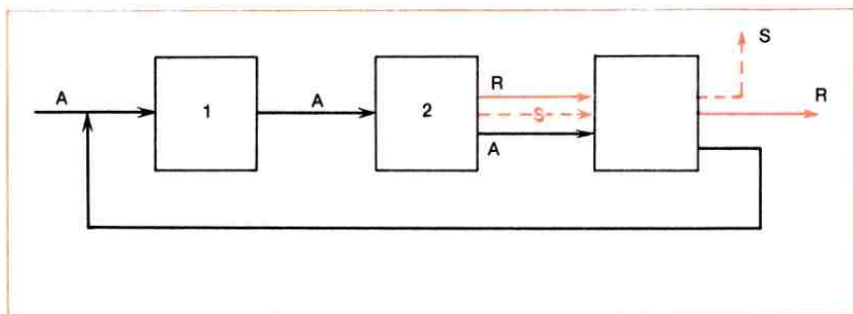
Каждое химическое производство состоит из трех взаимосвязанных стадий:

1) подготовка сырья и подвод реагирующих компонентов в зону реакции;

2) химическое превращение;

3) отвод продуктов и непрореагировавших веществ из зоны реакции, выделение целевого продукта.

Схематически химико-технологический процесс изображается следующей схемой:



A — реагент, R — целевой продукт, S — побочный продукт.

Каждая стадия осуществляется комбинацией различных типовых процессов на основе общих принципов и закономерностей химической технологии (с. 197).

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛОВ

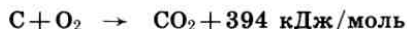
Производство чугуна. Сырье: железная руда.

Вспомогательные материалы: кокс (иногда природный газ), воздух, обогащенный кислородом, флюсы (известняк, доломит).

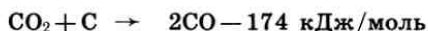
Основной химический процесс: содержащийся в руде оксид железа (III) восстанавливается оксидом углерода (II):



Кокс сгорает до оксида углерода (IV), при этом выделяется теплота, необходимая для расплавления железа, шлаков, а также проведения самой реакции:



Оксид углерода (IV) восстанавливается коксом до оксида углерода (II):

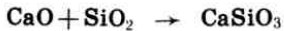




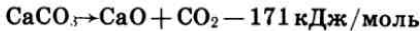
Побочные процессы: одновременно восстанавливаются оксиды других элементов, содержащихся в железной руде:



Содержащиеся в руде тугоплавкие примеси (оксид кремния) удаляются в виде легкоплавких шлаков взаимодействием с оксидом кальция:



Оксид кальция образуется при разложении известняка или доломита:

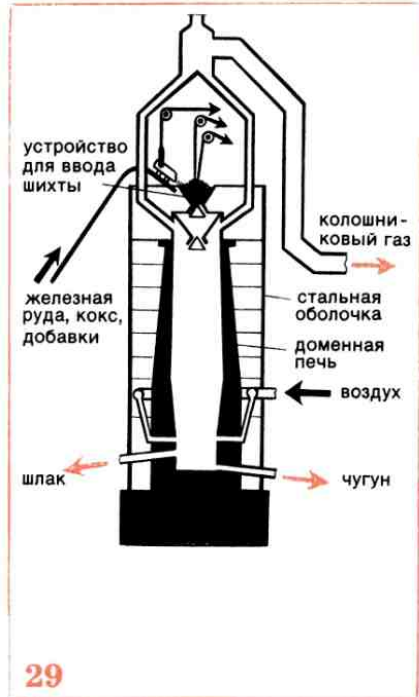


Особенности технологического процесса: чугун получают в специальных печах — домнах 29. В верхнюю часть домны (колошник) подают последовательно сырье и вспомогательные материалы, в нижнюю (горн) продувают противотоком воздух, предварительно нагретый в регенераторе (с. 198) за счет сжигания колошникового газа.

Характеристика процесса: производство непрерывное (однако засыпание шихты и выпуск чугуна производятся периодически), используются теплота реакции и принцип противотока.

Основной продукт: чугун.

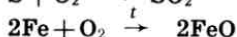
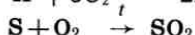
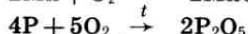
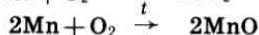
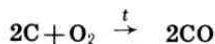
Побочные продукты: шлак, колошниковый газ.



Производство стали. Сырье: чугун, металлолом, оксиды железа.

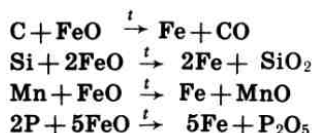
Вспомогательные материалы: воздух, обогащенный кислородом, добавки (например, оксид кальция, ферромарганец).

Основной химический процесс: содержащиеся в жидком чугуне элементы (углерод, кремний, марганец, фосфор и сера) окисляются кислородом:

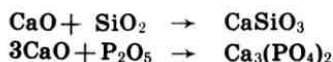




Образовавшийся оксид железа (II) тоже принимает участие в окислении примесей:



Оксиды кремния и фосфора удаляют в виде шлаков добавлением извести:



Побочные процессы: для удаления образующегося оксида железа (II) добавляют ферромарганец (так называемый раскислитель):



Оксид марганца (II) удаляют в виде шлака:



Особенности технологического процесса: 1) *кислородно-конверторный способ*. Окисление примесей проводят в специальных аппаратах — конверторах продуванием воздуха через расплавленный чугун; 2) *мартековский способ*. Окисление примесей проводят в мартевских печах, пропуская предварительно нагретый в регенераторах воздух над расплавленным чугуном.

Характеристика процесса: производство периодическое.

Основной продукт: сталь.

Побочные продукты: шлак, отходящий газ.

Производство алюминия электролизом расплава.

Сырье: боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Вспомогательные материалы: криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, угольные электроды.

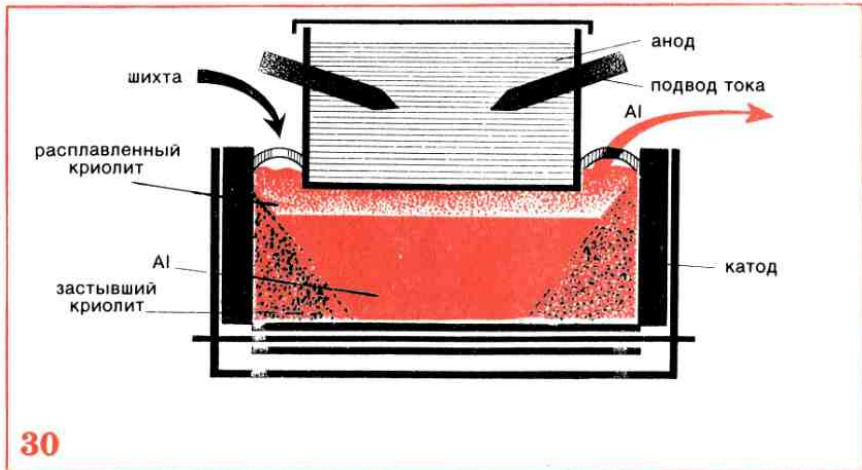
Основной химический процесс: раствор оксида алюминия в расплавленном криолите при 950°C подвергается электролизу:



Графитовые аноды окисляются выделяющимся кислородом, поэтому их по мере сгорания автоматически заменяют другими. Суммарный процесс может быть изображен уравнением:



Особенности технологического процесса: в электролизер периодически загружают шихту, плавление и электролитическое разложение оксида алюминия ведут непрерывно при разности потенциалов 4—5 В, расплавленный алюминий по мере накопления периодически перекачивают в вакуумный ковш (30).



30

Основной продукт: алюминий.
Побочный продукт: отходящий газ.

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Контактный способ производства серной кислоты.

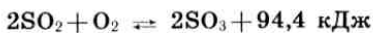
Сырье: пирит FeS_2 , самородная сера, серосодержащие газы — отходы цветной металлургии, воздух.

Вспомогательные материалы: серная кислота (98%), катализатор — оксид ванадия (V).

Основной химический процесс: пирит подвергают обжигу кислородом воздуха:

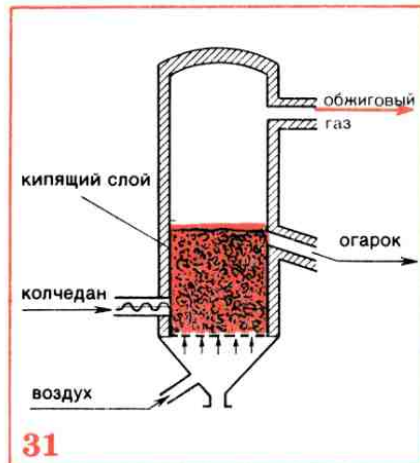


Обжиговый газ после тщательной очистки поступает в контактный аппарат, где в присутствии катализатора при 450°C окисляется до оксида серы (VI):

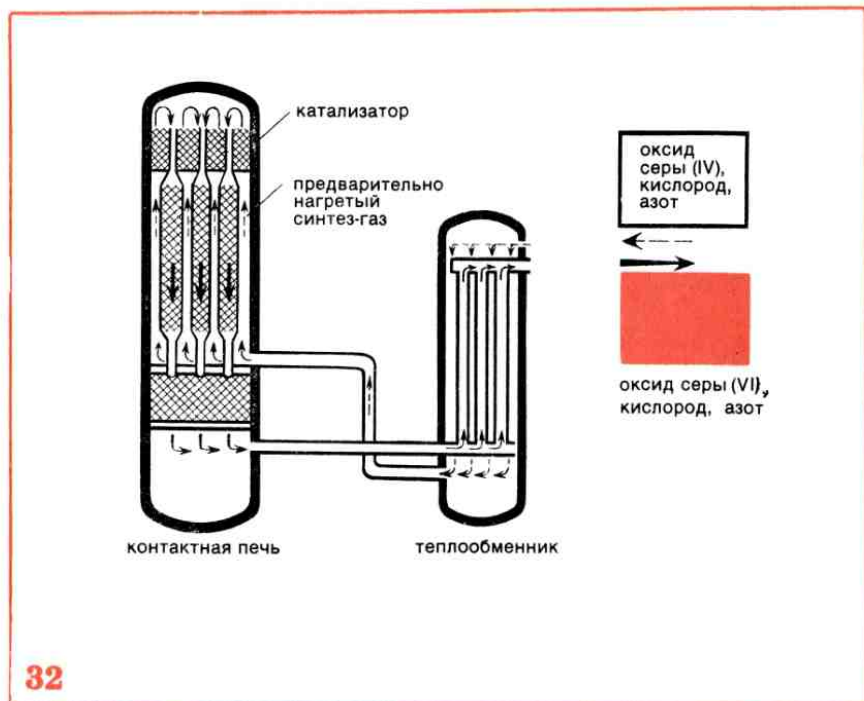


Оксид серы (VI) поглощают концентрированной серной кислотой, образуется олеум, из которого можно приготовить серную кислоту любой концентрации.

Особенности технологического процесса: производство непрерывное, обжиг колчедана ведут в кипящем слое, продувая в печь воздух, нагретый отходящим обжиговым газом (31). Тщательно



31



очищенный обжиговый газ перед поступлением в контактный аппарат нагревают за счет теплоты газов, выходящих из контактного аппарата (32). В поглотительных башнях оксид серы (VI) поглощают серной кислотой противотоком.

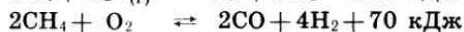
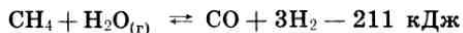
Основной продукт: олеум.

Синтез аммиака.

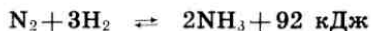
Сырье: азотоводородная смесь.

Вспомогательный материал: катализатор (пористое железо).

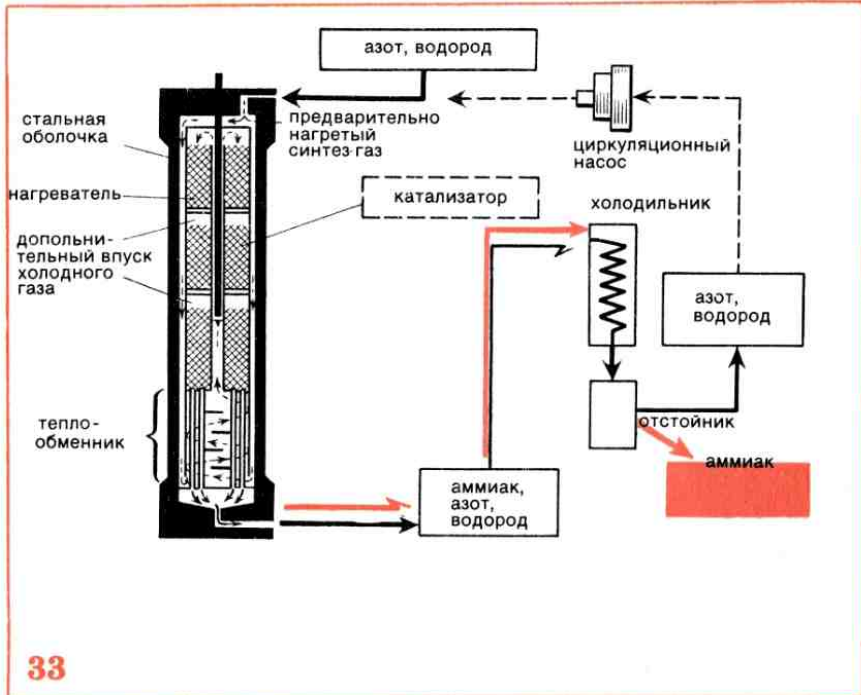
Основной химический процесс: азотоводородную смесь получают парокислородной конверсией метана:



Газы реагируют при 450—500 °С в присутствии катализатора под давлением $15 \cdot 10^6$ Па с образованием 10—20% аммиака:



Особенности технологического процесса: направление движения азотоводородной смеси в колонне синтеза выбирают таким образом, чтобы максимально использовать теплоту реакции и предохранить наружные стенки аппарата от чрезмерного нагревания (см. направ-



33

ление потоков, 33). Образующийся аммиак (10—20%) отделяют сжижением, возвращая непрореагировавшую азотоводородную смесь в колонну синтеза. Процесс непрерывный, циркуляционный.

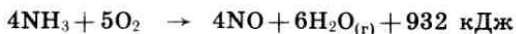
Основной продукт: аммиак.

Производство азотной кислоты.

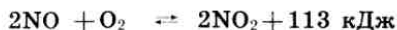
Сырье: аммиак, воздух.

Вспомогательные материалы: катализаторы (платинородиевые сетки), вода, концентрированная серная кислота.

Основной химический процесс: аммиак в смеси с воздухом окисляется при температуре 800 °С в присутствии катализатора до оксида азота (II):



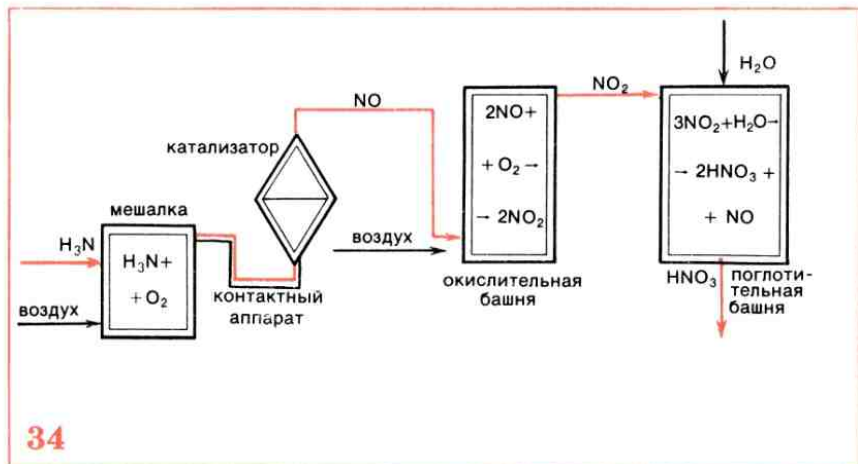
Окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) происходит при обычной температуре:



Оксид азота (IV) при взаимодействии с кислородом и водой превращается в азотную кислоту:



Особенности технологического процесса: получение азотной кислоты 34 — производство непрерывное, воздушноаммиачная



смесь поступает в контактный аппарат, где происходит окисление аммиака. Необходимая температура поддерживается за счет выделяемой теплоты. Газовую смесь, содержащую оксид азота (II), охлаждают в топке котла-утилизатора. Полученную смесь, содержащую оксид азота (IV), направляют в поглотительную башню, где по принципу противотока происходит смешивание воды и газовой смеси с образованием азотной кислоты (концентрация не менее 60%). Более концентрированную азотную кислоту получают добавлением концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства.

Основной продукт: азотная кислота.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА

Коксование угля. Сырье: коксующиеся угли.

Вспомогательные материалы: воздух, горючий газ.

Основной химический процесс: нагревание угля без доступа воздуха до 900—1050 °С приводит к его термическому разложению с образованием летучих продуктов (каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ) и твердого остатка — кокса.

Особенности технологического процесса: в коксовую печь 35, состоящую из камер, загружают уголь и в каналах отопительных простенков зажигают газ. Коксование угля — периодический процесс, однако при объединении коксовых печей в батареи загрузка угля и выгрузка кокса происходят непрерывно.

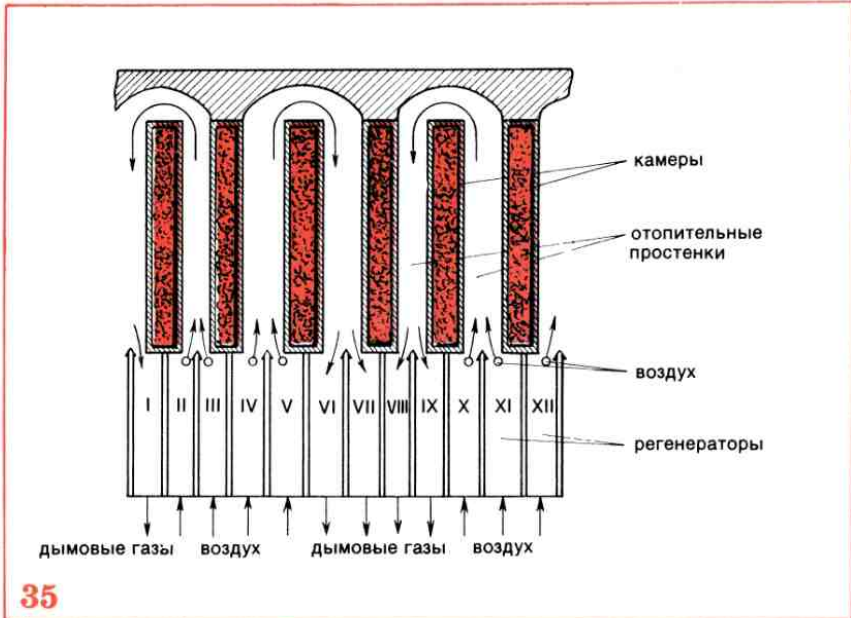
Основные продукты: кокс и коксовый газ.

Побочные продукты: аммиак, бензол, фенол и др.

Переработка нефти методом ректификации. Сырье: нефть.

Особенности технологического процесса: предварительно очищенную нефть подвергают атмосферной (или вакуумной) перегонке на фракции с определенными интервалами температур кипения 36. Перегонку проводят в ректификационных колоннах непрерывного действия.

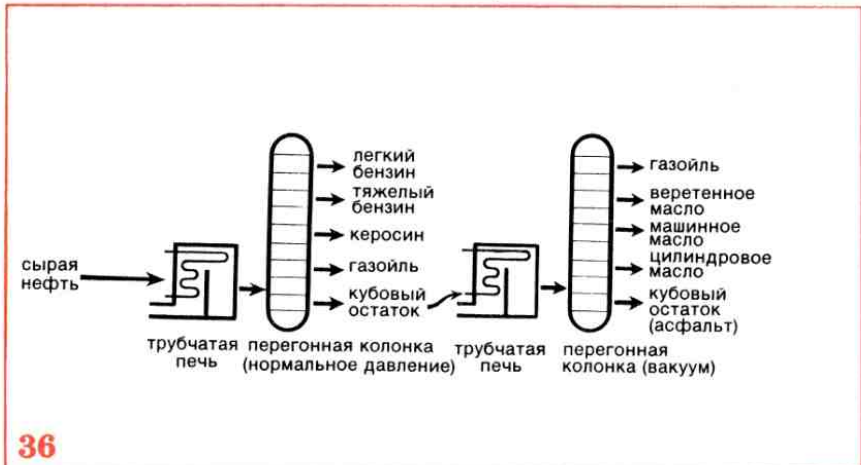
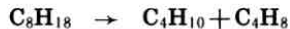
Продукты: легкий и тяжелый бензин, керосин, газойль, смазочные масла, асфальт.

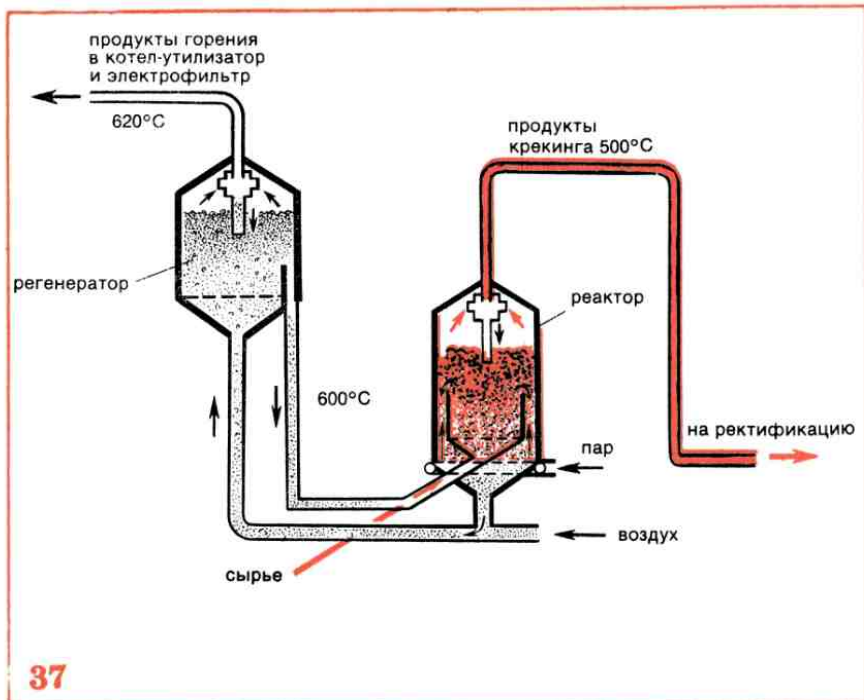


Переработка нефти каталитическим крекингом. Сырье: высококипящие нефтяные фракции (керосин, газойль и др.).

Вспомогательные материалы: катализаторы (модифицированные алюмосиликаты).

Основной химический процесс: при температуре 500—600 °С и давлении $5 \cdot 10^5$ — $8 \cdot 10^6$ Па молекулы углеводородов расщепляются на более мелкие молекулы, каталитический крекинг сопровождается реакциями ароматизации, изомеризации, алкилирования:





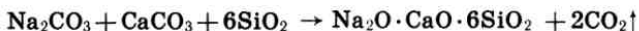
Особенности технологического процесса: нагретое в теплообменнике сырье поступает в реактор, смешиваясь с катализатором. Пары продуктов крекинга отделяются от катализатора и поступают в ректификационную колонну непрерывного действия 37.

Продукты: смесь более низкокипящих углеводородов (топливо, сырье для нефтехимии).

СИЛИКАТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Получение стекла.

Сырье: кварцевый песок SiO_2 , известняк CaCO_3 и сода Na_2CO_3 . **Основной химический процесс:** при расплавлении смеси оксида кремния (IV), карбонатов кальция и натрия при 900°C происходит образование силикатов:



Избыток оксида кремния (IV) растворяется при $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ в расплавленных силикатах.

Особенности технологического процесса: стекло варят в ваннах печей непрерывного действия, расплавление шихты производят сжиганием горючих газов или с помощью электрической энергии. Предварительное подогревание горючих газов осуществляют в регенераторах, используя теплоту продуктов горения.

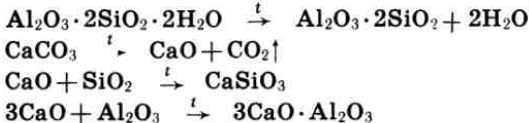
Основной продукт: стекло. При замене оксидов натрия и кальция на оксиды калия и свинца получают хрусталь.



Производство цемента.

Сырье: глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, известняк CaCO_3 .

Основной химический процесс: спекание при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ смеси глины с известняком приводит к образованию силикатов и алюминатов кальция:



При смешивании с водой происходит постепенная гидратация:



Образующиеся кристаллогидраты нерастворимы в воде.

Особенности технологического процесса: размельченную в воде шихту непрерывно подают во вращающуюся печь и нагревают движущимися противоточно раскаленными топочными газами.

Основной продукт: клинкер. Цемент готовят, смешивая размельченный клинкер с водой.

ПРОИЗВОДСТВО ВАЖНЕЙШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Производство ацетилен.

Сырье: природный газ.

Основной химический процесс: метан пропускают через вольтовую дугу между металлическими электродами (электрокрекинг) при 1500°C :



Особенности технологического процесса: природный газ нагревают пламенем электрической дуги в специальных печах 38, пребывание газа в зоне высоких температур должно быть кратковременным, после чего газ быстро охлаждают (закалка).

Основной продукт: ацетилен.

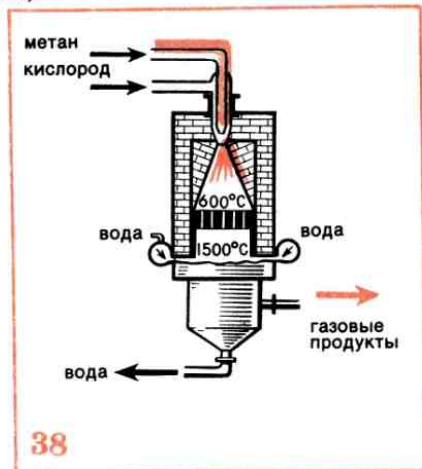
Побочные продукты: водород и метан, которые применяют для получения азотоводородной смеси в синтезе аммиака.

Производство метанола (метилового спирта).

Сырье: синтез-газ — смесь оксида углерода (II) с водородом (1 : 2).

Вспомогательные материалы: катализаторы (оксиды хрома (III) и цинка).

Основной химический процесс: синтез-газ при температуре $380\text{--}420^\circ\text{C}$ и давлении $25 \cdot 10^6$ Па восстанавливается каталитически до метанола:





Особенности технологического процесса: при прохождении газовой смеси через слой катализатора образуется 10—15% метанола, который конденсируют, а непрореагировавшую смесь смешивают со свежей порцией синтез-газа и после нагревания снова направляют в слой катализатора (циркуляция). Общий выход 85%.

Основной продукт: метанол.

Условия проведения синтеза метанола и аммиака при среднем давлении сходны, а сырье (природный газ) общее для обоих процессов. Поэтому чаще всего производства метанола и аммиака объединяют (азотно-туковые заводы).

Производство этанола (этилового спирта).

1) *Метод спиртового брожения.*

Сырье: крахмал, целлюлоза, сахар, фруктовые соки или отработанные щелока целлюлозных производств.

Вспомогательные материалы: дрожжевые ферменты, вода.

Основной химический процесс: сырье превращают сначала в сбраживаемые сахара. Затем сахаросодержащие растворы с добавлением дрожжей сбраживают при температуре 25 °С в бродильных котлах в течение нескольких дней:



Из полученного таким образом раствора отгоняют чистый этанол.

Основной продукт: этанол.

Побочные продукты: дрожжи, оксид углерода (IV), более высокомолекулярные спирты.

2) *Метод гидратации этилена.* **Сырье:** этилен, вода.

Вспомогательные материалы: катализаторы (серная и фосфорная кислоты).

Основной химический процесс: присоединение воды к этилену (гидратация) при 280—300 °С и давлении $7 \cdot 10^6$ — $8 \cdot 10^6$ Па:



Особенности технологического процесса: выход этилового спирта после прохождения этилена через контактный аппарат с катализатором составляет 5%, поэтому этанол отделяют, а непрореагировавший этилен повторно вводят в контактный аппарат (принцип циркуляции). Нагретые продукты реакции поступают в теплообменник, где охлаждаются и отдают теплоту этилену, поступающему на гидратацию. Этанол из водного раствора выделяют в ректификационной колонне.

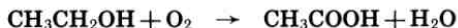
Основной продукт: этанол (этиловый спирт).

Производство уксусной кислоты.

Сырье: этанолсодержащие жидкости (вино, забродившие соки), кислород из воздуха.

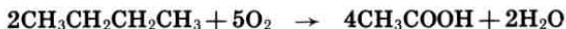
Вспомогательный материал: ферменты бактерий, способствующих уксуснокислому брожению.

Основной химический процесс: этанол биокаталитически окисляется до уксусной кислоты:



Основной продукт: столовый уксус.

Синтетическую уксусную кислоту для технических целей получают окислением бутана:



Сульфитный способ получения целлюлозы.

Сырье: древесина, гидросульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Вспомогательный материал: вода.

Основной химический процесс: измельченную древесину с раствором гидросульфита кальция нагревают в автоклавах при температуре 150°C и давлении $5 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ Па. Полученную массу отделяют от раствора, очищают, отбеливают и обезвоживают.

Основной продукт: целлюлоза.

Побочный продукт: отработанный сульфитный щелок.

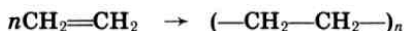
ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Производство полиэтилена низкого давления.

Сырье: этилен (степень чистоты 99,8%).

Вспомогательные материалы: бензин ($t_{\text{кип}}$ — 75 — 95°C) в качестве растворителя, катализаторы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 , метиловый спирт.

Основной химический процесс: этилен в присутствии катализатора при температуре 60 — 80°C и давлении $2 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^5$ Па полимеризуется:



Прямой синтез триэтилалюминия осуществляют из алюминия, этилена и водорода в среде готового продукта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при 130°C и $6 \cdot 10^6$ Па:



Особенности технологического процесса: в реактор непрерывно поступает суспензия катализатора в бензине и этилен. Малорастворимый в бензине полимер отфильтровывают, катализатор удаляют отмывкой метиловым спиртом. Бензин и непрореагировавший этилен возвращают после очистки в реактор (принцип циркуляции). Выход продукта 85—98%.

Основной продукт: полиэтилен со средней относительной молекулярной массой 70 000—350 000, степенью кристалличности 80—90%, плотностью 0,94—0,96 г/см³.

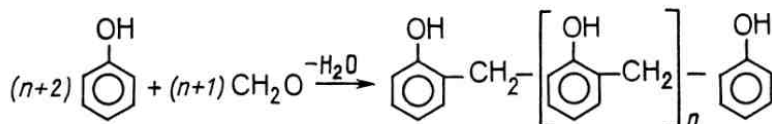
Аналогично полиэтилену низкого давления из пропилена, растворенного в бензине (60 — 70°C , $6 \cdot 10^5$ — $10 \cdot 10^5$ Па) в присутствии 0,3% катализатора ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4), получают *изотактический полипропилен*. Благодаря высокой степени кристалличности он превосходит по своим свойствам полиэтилен.

Получение фенолформальдегидной смолы и пластмасс (фенопластов). Сырье: фенол, формалин (40-процентный раствор формальдегида в воде).

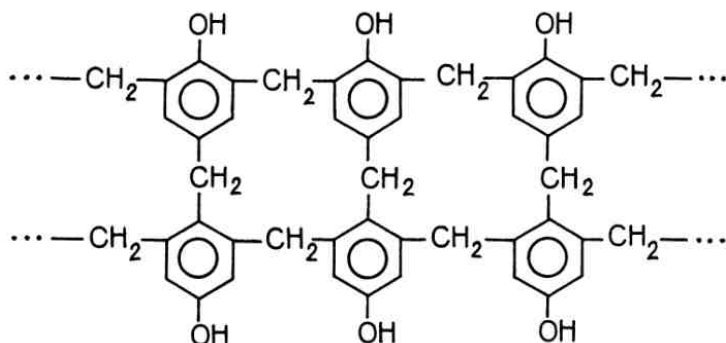


Вспомогательные материалы: катализаторы — соляная кислота и 20—25-процентный раствор аммиака.

Основной химический процесс: при взаимодействии 7 моль фенола и 8 моль формальдегида в присутствии соляной кислоты получают *термопластичные новолачные смолы* (полимер линейного строения):



При небольшом избытке формальдегида (на 6 моль фенола берут 7 моль формальдегида) с применением в качестве катализатора аммиачной воды поликонденсация протекает с образованием *резольной термореактивной смолы*, способной при нагревании образовывать трехмерную структуру:

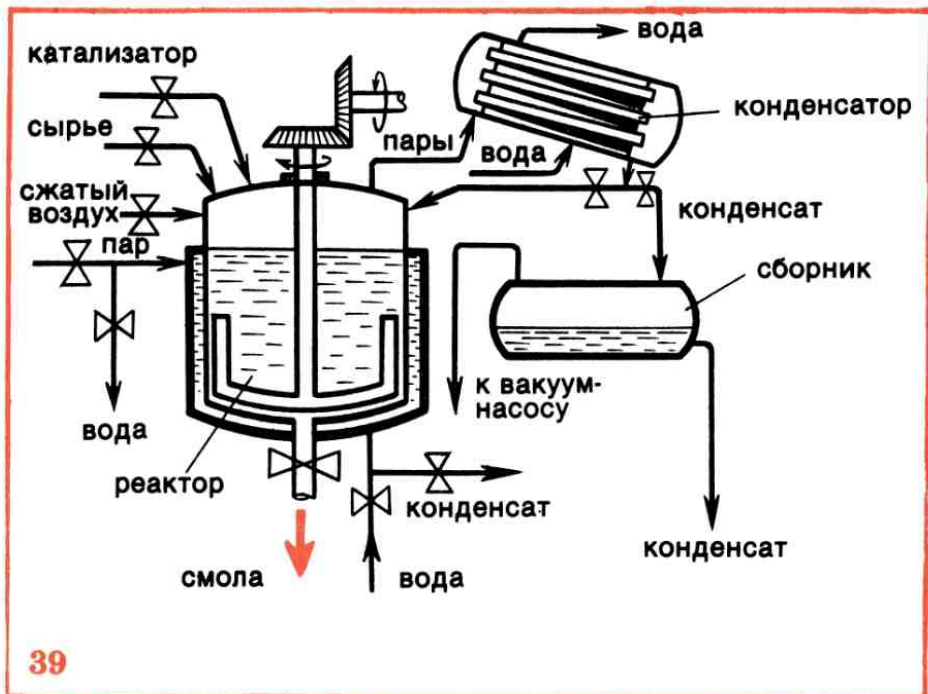


Особенности технологического процесса: производство периодическое. Сырье загружают в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой для регулирования температуры реакционной смеси. Удаление воды производят в вакууме (для резольной смолы) или при атмосферном давлении (для новолачных смол). Готовую смолу выдавливают из реактора сжатым воздухом 39.

Основные продукты: новолачная смола, резольная смола.

Для получения фенопластов спиртовым раствором (лаком) или водной эмульсией фенолформальдегидной смолы пропитывают ткань, стекловолокно, фанеру или древесные стружки и прессуют при 150—170 °С и $7 \cdot 10^5$ — $15 \cdot 10^6$ Па. Таким образом получают соответственно *текстолит*, *стеклотекстолит*, *гетинакс*, *древеснослоистые пластики*. Из смеси резольной смолы с асбестом или графитом в качестве наполнителей получают *фаолит* — материал, обладающий высокой химической стойкостью к действию большинства кислот и органических растворителей.

Композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол впервые были получены еще в начале нашего века и до сих пор не потеряли своего значения; их производство является в настоящее время одним из наиболее многотоннажных.



39

Производство синтетического каучука и резин. Дивинилстирольный каучук. Сырье: бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, стирол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Вспомогательные материалы: гидроперекись изопропилбензола

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{OON} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (инициатор сополимеризации), вода, додецилмер-

каптан $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ (регулятор роста цепи).

Основной химический процесс: водная эмульсия бутадиена (70%) и стирола (30%) в присутствии инициатора при 5°C и $1 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$ Па сополимеризуется.

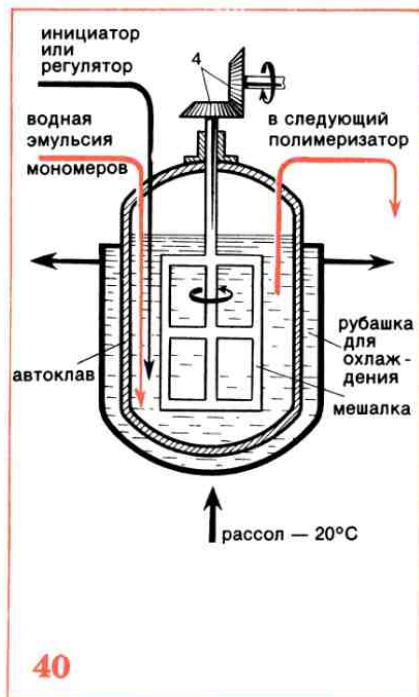
Особенности технологического процесса: эмульсионную сополимеризацию проводят в батарее, состоящей из двенадцати последовательно соединенных полимеризаторов (40). Это автоклавы, снабженные мешалками и водяными рубашками для регулирования температуры. Реакционная смесь последовательно перетекает из одного аппарата в другой, степень превращения мономеров в сополимер составляет 60—70%. Процесс непрерывный.

Основной продукт: каучук.

Изопреновый каучук. Сырье: 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Вспомогательные материалы: растворитель — изопентан, катализатор — триизобутилалюминий и хлорид титана (IV).

Основной химический процесс: изопрен в растворе изопентана в присутствии катализатора при 30°C полимеризуется (с. 142).



Особенности технологического процесса: в растворитель, содержащий катализатор, вводят изопрен и смесь пропускают через батарею полимеризаторов. Готовый раствор полимера промывают для отделения катализатора и высаживают в горячую воду. Это непрерывный процесс.

Основной продукт: стереореглярный каучук, содержащий 95—98% *цис*-формы.

Получение резин. Сырье: каучук.

Вспомогательные материалы: вулканизаторы (сера), наполнители (сажа, «белая сажа» — коллоидная кремниевая кислота), красители, пластификаторы и другие ингредиенты.

Основной химический процесс: смесь каучука, сажи, серы и других компонентов подвергают термической обработке при 130—160°C, при этом происходит сшивание макромолекул атомами серы (с. 148).

Особенности технологического процесса: получение однородной

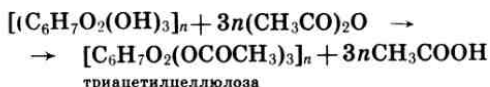
резиновой смеси осуществляют в специальных аппаратах — *резиносмесителях* тщательным растиранием между валами.

Производство химических волокон.

Получение ацетатного волокна. Сырье: целлюлоза.

Вспомогательные материалы: уксусный ангидрид, уксусная кислота, катализатор, вода, ацетон.

Основной химический процесс: целлюлозу ацетируют уксусным ангидридом в среде уксусной кислоты при температуре 35 °C:



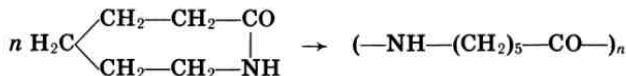
Особенности технологического процесса: прядельный раствор получают растворением ацетилцеллюлозы в ацетоне, волокно формируют *сухим способом*, продавливая прядельный раствор через фильеры и удаляя растворитель током теплого воздуха.

Основной продукт: ацетатное волокно.

Получение капрона. Сырье: капролактама.

Вспомогательный материал: вода.

Основной химический процесс: поликапролактама получают ступенчатой полимеризацией капролактама в присутствии активатора — воды (1—5%):



Особенности технологического производства: непрерывную полимеризацию ведут при атмосферном давлении за 18—24 ч в вертикальном реакторе. Реакционная смесь медленно опускается, затем поступает в камеру, где удаляются низкомолекулярные фракции, а расплавленный полимер отправляют на формование волокна в прядильные машины.

Основной продукт: капрон.

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Охрана природы в СССР является важной государственной задачей, возведенной в закон. В статье 18 Конституции СССР говорится: «В интересах настоящего и будущих поколений в СССР принимаются необходимые меры для охраны и научно обоснованного, рационального использования земли и ее недр, водных ресурсов, растительного и животного мира, для сохранения в чистоте воздуха и воды, обеспечения воспроизводства природных богатств и улучшения окружающей человека среды»¹.

XXVI съезд КПСС утвердил на одиннадцатую и двенадцатую пятилетки вплоть до 1990 г. основные мероприятия по охране окружающей среды, предусматривающие: 1) комплексное использование сырья и создание безотходной технологии; 2) создание систем оборотного и повторного использования воды, включая внедрение на промышленных предприятиях бессточных систем водоиспользования; 3) создание высокоэффективных очистных сооружений².

Характеристикой качества газообразных отходов и промышленных сточных вод является *предельно допустимая концентрация (ПДК)*, определяющая количество загрязняющих примесей в миллиграммах на 1 м³ воздуха или 1 л воды и не вызывающая заболеваний или отклонений в состоянии здоровья работающих на химических предприятиях или живущих в близлежащей местности. ПДК различают по длительности воздействия на окружающих: восьмичасовое воздействие на работающих в течение всего рабочего стажа — ПДК рабочей зоны (ПДК_{р.з.}), среднесуточное и максимально разовое воздействия на окружающих (ПДК_{с.с.} и ПДК_{м.р.}) и др. Капитальные затраты на очистные сооружения в зависимости от природы и концентрации загрязнений составляют от 2 до 60% всех затрат на сооружение объекта. Методы обезвреживания газовых выбросов и сточных вод чрезвычайно многообразны, и их выбор определяется степенью загрязненности.

В настоящее время большое значение приобретает биохимический способ очистки сточных вод.

¹ Конституция (Основной Закон) Союза Советских Социалистических Республик. М., 1977, с. 11.

² См.: Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 183—184.



Т а б л и ц а 38. Обезвреживание газообразных отходов

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/м ³			Способ очистки	Степень очистки, %
	ПДК _{р,з}	ПДК _{м,р}	ПДК _{с,с}		
Азота (IV) оксид	5	0,85	0,85	Абсорбция 75—90%-ной серной кислотой в пенных аппаратах	80
				Каталитическое окисление	95
Азотная кислота	25	0,1	0,1	Адсорбция на угле	99
Апатит	5	—	—	Центрифугирование	90
Ацетон	200	0,35	0,35	Абсорбция в пенных аппаратах	98,5
				Каталитическое окисление на медно-хромовом катализаторе	80—100
Бензол	5	1,5	0,8	Каталитическое окисление	85—100
Метилвый спирт	5	—	—	* *	100
Серная кислота	1	0,3	0,1	Центрифугирование	95
Сероводород	10	0,008	0,008	Абсорбция раствором моноэтаноламина	99,5
Серы (IV) оксид	10	0,5	0,05	Адсорбция гидроксидами щелочных металлов	80
Суперфосфат	2,5	—	—	Центрифугирование	85—95
Углерода (IV) оксид	30	—	—	Абсорбция водой в скруббере	99
Углерода (II) оксид	20	3	1	Абсорбция медно-аммиачным ацетон-карбонатным раствором	99,9
				Отмывка жидким азотом (вымораживание)	99,9
Уголь	2	—	—	Фильтрование через бумажный фильтр	96
Фенол	5	0,01	0,01	Каталитическое окисление	100
Формальдегид	1	0,035	0,012	Абсорбция 30%-ным раствором уротропина	70
Цемент	6	—	—	Улавливание в инерционном пылеуловителе	90

Т а б л и ц а 39. Обезвреживание сточных вод

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/л	Способ очистки	Степень очистки, %
Ароматические органические соединения	—	Абсорбция на угольных фильтрах	
Ацетон	0,1	Биохимическое окисление	



Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/л	Способ очистки	Степень очистки, %
Грубодисперсные примеси	10—15	Отстаивание	70
	10	Фильтрация через слой вспомогательных материалов	99
Железа (III) гидроксид	0,5	Хлорирование	99
Железа (II) соли	1		99,9
Марганца (II) соли	0,3	Отстаивание	65—95
Масла			
Минеральные соли (NaCl, K ₂ SO ₄ и др.)	1000	Сорбция на анионитах	99,9
Нефть	0,1	Фильтрация через песок	50—90
		Улавливание в нефтеловушках	99,9
		Биохимическое окисление	53
Сероводород		Отдувка воздухом из воды	80
Фенол	0,001	Экстракция	
		Озонирование	
		Биохимическое окисление	
Формальдегид	0,5	* *	100

ХИМИЧЕСКИЕ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Химические специальности чрезвычайно разнообразны. Чтобы овладеть химической профессией, необходимо пройти специальную подготовку. Например, одно рабочее место аппарата контактирования в производстве серной кислоты оснащено 19 регистрирующими приборами, 16 устройствами автоматического регулирования. Замер температуры газов при помощи термопар проводится в 234 точках, для анализа газов применяется 4 газоанализатора. Регулирование процесса проводится при помощи 55 газовых задвижек с ручным и механическим приводом.

Квалифицированных рабочих химической промышленности готовят в *училищах профессионально-технического образования*. В средних профессионально-технических училищах могут поступить юноши и девушки, окончившие восьмилетнюю общеобразовательную школу. За три года обучения они получают не только химическую профессию, но и среднее образование. В эти училища принимается и молодежь, имеющая среднее образование, химическую специальность они приобретают за 1—1,5 года обучения. Большинство профессионально-технических училищ организовано на базе крупных промышленных предприятий, например: в Москве ПТУ № 94 — на базе Московского нефтеперерабатывающего завода, ПТУ № 127 — на базе Московского шинного завода и завода «Каучук», ПТУ № 143 — на базе научно-производственного объединения «Пластик» и т. д.

Существует более 80 наименований рабочих профессий химических производств. Основное место среди них занимает *аппаратчик*, обслуживающий тот или иной технологический процесс. Каж-



дый из них должен знать: 1) технологическую схему производства, продукт, устройство, принцип работы и правила эксплуатации основного оборудования, контрольно-измерительных приборов; 2) физико-химические и технологические свойства сырья, полуфабрикатов, продуктов, а также топлива, смазочных и других вспомогательных материалов; 3) физико-химические основы и сущность технологического процесса на обслуживаемом участке, нормальный технологический режим и правила регулирования процесса; 4) методику анализов, необходимых для контроля данного процесса.

Основное содержание работы аппаратчика — это контроль и регулирование технологических процессов при помощи пультов управления или вручную, когда аппаратура автоматического управления выходит из строя. Процессы, совершающиеся в аппаратах, очень чувствительны к колебаниям температуры, давлению, силе тока, реакции среды. Аппаратчик сам не производит ни загрузки, ни выгрузки, ни транспортировки реакционной массы. Большую часть дня он наблюдает за показаниями контрольно-измерительных приборов. Если процесс идет нормально, то работа ограничивается просто наблюдением и фиксацией показателей в протоколах производства. Когда же показания приборов свидетельствуют об отклонениях, то в зависимости от правил, предусмотренных порядком производства, аппаратчик или непосредственно сам принимает меры по исправлению нарушений, или одновременно с выявлением причин нарушения привлекает мастера цеха к нормализации процесса (производится регулировка, переход на ручное управление и отдаются соответствующие распоряжения персоналу, обслуживающему аппараты, и т. д.). *Управление технологическим процессом* — это активный, целенаправленный психологический процесс, требующий большого напряжения от рабочего. Необходимы устойчивое и распределенное внимание, быстрая реакция, эмоциональная устойчивость, наблюдательность, способность сохранять в памяти многочисленные данные, готовность быстро и правильно оценить любую производственную обстановку и немедленно приступить к выполнению действия в случае неожиданного возникновения аварийного сигнала. Поэтому операторы крупнейших аппаратов по синтезу аммиака проходят психологическую подготовку по программе космонавтов.

Среднее специальное химическое образование учащиеся могут получить в средних специальных учебных заведениях на базе восьми классов (продолжительность обучения, как правило, 3 года 8 месяцев) и на базе десяти классов (продолжительность обучения — 2 года 8 месяцев). Приобретаемые квалификации по специальностям: *техник-механик* (химическое, компрессорное и холодильное машиностроение, оборудование химических и нефтеперерабатывающих заводов, оборудование коксохимических заводов); *техник-электромеханик* (эксплуатация автоматических устройств химических производств); *техник-технолог* (химическая технология нефти и газа, технология коксохимического производства, технология стекла и изделий из него, технология электрохимических производств, технология электродов и электроугольных производств, электрохимические покрытия, технология огнеупорных материалов, технология органического синтеза, технология органических красителей и промежуточных продуктов, парфюмерно-синтетическое производство,



химическая технология синтетических смол и пластических масс, технология лаков и красок, технология резин, технология синтетического каучука, технология химических реактивов и особо чистых веществ, технология химических волокон, технология неорганических веществ и минеральных удобрений и др.); *техник-химик* (аналитическая химия, нефтепромысловая химия); *техник-планировщик* (планирование на предприятиях химической промышленности). Срок обучения этим специальностям после VIII класса — 2 года 11 месяцев, после X класса — 1 год 10 месяцев.

Специалисты со средним техническим образованием, особенно в сфере производства, обязаны глубоко разбираться не только в работе отдельных аппаратов, но и в особенностях всего технологического процесса, четко представлять взаимосвязь аппаратов, знать технологию установки или цеха. Они обязаны обеспечивать нормальный ритм работы какого-либо производственного участка, не допускать аварийных ситуаций.

Высшее химическое образование можно получить, окончив высшее учебное заведение (химико-технологический институт, химический факультет университета или педагогического института). Высшее химическое образование может получить любой человек, имеющий среднее образование и успешно выдержавший приемные конкурсные экзамены. Срок обучения для приобретения химической специальности в большинстве высших учебных заведений составляет 5 лет. Окончившим высшее учебное заведение присваиваются следующие квалификации: *инженер-промтеплоэнергетик* (промышленная теплоэнергетика); *инженер-механик* (машины и аппараты химических производств); *инженер по автоматизации химико-технологических процессов* (автоматизация и комплексная механизация химико-технологических процессов); *инженер-химик-технолог* (химическая технология переработки нефти и газа, химическая технология твердого топлива, технология неорганических веществ, химическая технология редких и рассеянных элементов, технология электрохимических производств, химическая технология вяжущих материалов, технология основного органического и нефтехимического синтеза, химическая технология органических красителей и промежуточных продуктов, химическая технология биологически активных соединений, химическая технология пластических масс, химическая технология лаков, красок и лакокрасочных покрытий, технология резин, технология кинофотоматериалов, химическая технология электровакуумных материалов, технология изотопов и особо чистых веществ, радиационная химия, технология переработки пластических масс, химическая технология керамики и огнеупоров, химическая технология стекла и ситаллов, технология электротермических производств, технология химических волокон, основные процессы химических производств и химическая кибернетика, основные процессы и аппараты химической технологии, кибернетика химической промышленности и др.); *инженер-экономист* (экономика и организация химической промышленности); *инженер-экономист по организации управления* (организация управления производством в химической промышленности); *химик* (неорганическая, аналитическая и органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений, радиохимия, химия природных соединений, химия твердого тела и полупроводников и др.).



Квалификацию *химика* или часто *химика-исследователя* присваивают окончившим химические факультеты университетов (с правом преподавания в высших и средних учебных заведениях).

Педагогическим профессиям химического профиля присвоены следующие квалификации: *учитель химии* (по специальности химия); *учитель химии и биологии* (по специальности химия с дополнительной специальностью биология); *учитель химии на иностранном языке* (по специальности химия для школ с иностранным языком обучения).

Уже из одного перечня видно, как разнообразна специализация химических профессий. Одной из важнейших и ведущих профессий является профессия инженера-химика-технолога. *Инженер-химик-технолог* — это уже руководитель производства. Он должен глубоко и всесторонне разбираться не только в химии и технологии руководимого им участка, но и видеть перспективу, постоянно совершенствовать и модернизировать процесс.

Чрезвычайно интересна профессия *химика-исследователя*, предназначенная для работы в лабораториях научно-исследовательских учреждений химического профиля, а также в научно-исследовательских институтах и заводских лабораториях, в которых решаются физические, биологические, медицинские, сельскохозяйственные, технические и другие проблемы.

Таким образом, мир химических специальностей чрезвычайно разнообразен. Приобрести опыт и высокую квалификацию можно постепенно, овладевая мастерством от аппаратчика и химика-лаборанта до инженера-технолога и химика-исследователя.

Для специалистов, склонных к научной работе, существует *аспирантура* — основная форма подготовки научных и научно-педагогических кадров при вузах и научно-исследовательских институтах. Срок обучения в аспирантуре с отрывом от производства — 3 года, без отрыва от производства — 4 года. Окончившим ее и защитившим диссертацию присуждается *ученая степень кандидата химических или технических наук* (для большинства специальностей). Диссертация на звание кандидата химических наук является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи, имеющее существенное значение для химии или химической технологии.

Высшей номенклатурой химических специальностей научных работников является *ученая степень доктора химических наук*, присваиваемая лицам, защитившим докторскую диссертацию. В диссертации на звание доктора химических наук сформулировано новое научное направление в определенной области химии или решена крупная научная проблема, имеющая важное народнохозяйственное значение.

Желающим более подробно и конкретно ознакомиться с химическими специальностями и соответствующими учебными заведениями можно рекомендовать справочную литературу (с. 229).

Рекомендации первой помощи при химических отравлениях

Вещества, вызывающие отравления	Противоядие
<p>Газообразные вещества</p> <p>Пары кислот соляной и серной (при нагревании выше 200°C)</p> <p>Оксиды азота</p> <p>Аммиак</p> <p>Бензола пары</p> <p>Иода пары</p> <p>Оксид серы (IV)</p> <p>Сероводород</p> <p>Хлор</p> <p>Оксид углерода (II), ацетилен</p>	<p>Свежий воздух, покой</p> <p>Покой. Вдыхание кислорода</p> <p>Чистый воздух, покой. При потере сознания — искусственное дыхание</p> <p>Свежий воздух (избегать охлаждения), покой. Вдыхание кислорода</p> <p>Вдыхать водяные пары с примесью аммиака, глаза промыть 1%-ным раствором тиосульфата натрия</p> <p>Промывание носа и полоскание полости рта 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Покой</p> <p>Чистый воздух, в тяжелых случаях — искусственное дыхание, кислород</p> <p>Покой, даже при умеренном отравлении вдыхание кислорода</p> <p>Свежий воздух. Не допускать охлаждения тела. Если дыхание слабое или прерывистое, дать вдыхать кислород. Если дыхание остановилось, делать искусственное дыхание в сочетании с кислородом.</p> <p>Покой</p>
<p>Жидкие и твердые вещества</p> <p>Альдегиды</p> <p>Аммиака раствор</p> <p>Бария растворимые соли</p> <p>Бензол</p> <p>Иод</p> <p>Минеральные кислоты</p> <p>Марганцевой кислоты соли (перманганаты)</p>	<p>Выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака, а через несколько минут — стакан молока</p> <p>Пить очень слабый раствор уксусной кислоты или лимонный сок. Вызвать рвоту. Дать растительное масло или яичный белок</p> <p>Вызвать рвоту. Дать слабительное (сульфат магния или сульфат натрия)</p> <p>При отравлении через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и дать вдыхать кислород. Дать кофе</p> <p>Вызвать рвоту. Дать 1%-ный раствор тиосульфата натрия, крахмальный клейстер, молоко</p> <p>При отравлении через пищевод полоскать рот водой и 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Дать молоко и взвесь оксида магния (10 г оксида магния в 150 мл воды), или известковую воду и растительное масло, или жидкое мучное тесто</p> <p>Дать воды. Вызвать рвоту</p>

Наркотические вещества (диэтиловый эфир, спирты)	Дать или 0,03 г фенамина или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г бромистой камфоры. После этого дать крепкий чай или кофе. При необходимости делать искусственное дыхание и давать вдыхать кислород
Нитросоединения	Вызвать рвоту. Дать слабительное. Совершенно недопустимо давать спирт, жиры или растительное масло
Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо в молоке

ЛИТЕРАТУРА

I

1. Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии. М., 1981.
2. Популярная библиотека химических элементов /Под ред. И. В. Петрянова-Соколова. М., 1977.
3. Манолов К. Великие химики. М., 1976.
4. Глинка Н. Л. Общая химия. Л., 1980.
5. Слейбо У., Персонос Т. Общая химия. М., 1979.
6. Третьяков Ю. Д., Метлин Ю. Г. Основы общей химии. М., 1980.
7. Воскресенский П. И. и др. Справочник по химии. Пособие для учащихся. М., 1978.

II

1. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., 1975.
2. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1970.

3. Энциклопедия школьника. Неорганическая химия /Под ред. И. П. Алимарина. М., 1975.

III

1. Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойства органических веществ. М., 1984.
2. Потапов В. М., Чертков И. Н. Проверь свои знания по органической химии. М., 1979.

IV

1. Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981.
2. Эпштейн Д. А. Химия в промышленности. М., 1983.
3. Сударкина А. А., Евсева И. И., Орлова А. Н. Химия в сельском хозяйстве. М., 1981.
4. Никитин Д. П., Новиков Ю. В. Окружающая среда и человек. М., 1980.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Энгельс Ф. 4, 13
Ленин В. И. 196

Авогадро А. 9, 10
Аррениус С. 42, 50, 53

Беккерель А. 14
Берцеллиус И. 10, 118
Бойль Р. 52
Бор Н. 20
Воресков Г. К. 136
Вутлеров А. М. 117, 118,
128

Велер Ф. 118
Винклер К. 12
Вольта А. 58

Гей-Люссак Ж. 10
Герц Г. 14
Гесс Г. И. 37

Дальтон Дж. 10
Деви Г. 71

Зелинский Н. Д. 153
Зинин Н. Н. 163

Каблуков И. А. 50
Канницаро С. 10
Кекуле А. 155
Кирхгоф К. 193
Кистяковский В. А. 50
Кучеров М. Г. 151
Кюри П. 14

Лебедев С. В. 149
Лекок де Вуабодран П. 12
Ломоносов М. В. 7, 9

Менделеев Д. И. 11, 49
Милликен Р. 14

Натта Д. 149
Нернст В. 71
Нильсон Л. 12

Пруст Ж. 7

Резерфорд Э. 14
Реппе В. 153

Семенов Н. Н. 135
Скловская М. 14

Фарадей М. 154
Франк Дж. 14

Хюккель В. 159

Циглер К. 149

Чедвик Дж. 14

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Агат 98
 Агрехимия 90
 Адсорбция 93
 Азот 82 сл.
 Аккумуляторы 58
 Актиноиды 12, 102
 Аланы 184
 Алканы 132 сл.
 Алкены 136, 138 сл., 166
 Алкилбензолы 157
 Алкилгалогениды
 получение 134, 140, 165
 химические свойства
 143, 161, 167
 Алкины 150 сл.
 Алкоголяты лития и алю-
 миния 172
 Аллены 144
 Аллотропия 75
 кислорода 74
 серы 77
 углерода 91, 93
 фосфора 87
 Алмаз 31, 91, 93, 97, 142
 Алхимия 7
 Альдегиды 166, 170 сл.
 глицериновый 187
 уксусный 144, 151, 174
 Алуминаты 108, 111, 215
 Алюминий 73, 79, 109, 208
 Алюмосиликаты 99, 108,
 137, 213
 Алюмотермия 108, 111
 Амалягамы 102
 Аметист 111
 Амиды 181 сл., 183
 Аминокислоты 182 сл., 185
 незаменимые 184
 Амины 160 сл., 179, 181, 182
 Аммиак 84
 как катализатор 218
 как нуклеофил 161, 181,
 182
 как основание 84
 как сырье 211
 получение 83, 205, 210,
 212
 Аммоний-ион 26, 84
 Аммофос 91
 Амфотерность
 аминокислот 183
 белков 185
 гидроксидов 111
 Анализ радиоуглеродный
 93
 Ангидрид 78, 107
 Ангидрон 109
 Анизотропия свойств в гра-
 фите 93

Анилин 162 сл., 168, 169
 Анод 56
 Антиподы зеркальные (оп-
 тические) 126
 аминокислот 184
 глицеринового альде-
 гида 188
 молочной кислоты 126
 Антифризы 168
 Апатиты 87
 Аппарат контактный 209
 Арагонит 107
 Арены 154 сл.
 Ароматизация 160, 213
 Ароматичность 154, 159
 Асбест 108, 109, 218
 Ассоциация молекул
 аммиака 84
 воды 69
 карбоновых кислот 177
 спиртов 164
 Асфальт 212
 Атомы 5
 масса 8
 радиусы 21
 строение 14, 17
 углерода
 — асимметрические 126
 — —, в аминокислотах¹
 184
 — —, в галактозе 192
 — —, в глицериновом
 альдегиде 188
 — —, в глюкозе 189
 — —, в молочной кис-
 лоте 126
 — —, в фруктозе 190
 — —, первичные, вторич-
 ные, третичные, четвер-
 тичные 120
 электронные конфигу-
 рации 19
 Аутокатализ 44
 Ацетали 173
 циклические 191
 Ацетамид 181
 Ацетат натрия 178
 Ацетилен 150 сл.
 получение 94, 96, 107,
 136, 138
 производство 215
 Ацетиленид кальция
 гидролиз 96, 107, 153,
 154
 получение 94, 205
 строение 96, 153
 Ацетон 171, 220
 получение 170
 применение 174, 220

Б

Бакелит 173
 Барит 78
 Белки 185, 191
 Бензин 137, 205, 212, 217
 искусственный 96
 Бензол 154 сл., 176
 образование 94
 получение 205, 212
 Бериллий 109
 Бетон 100
 Блеск
 металлический 100
 свинцовый 77
 Бокситы 111
 Брожение 189, 216
 Бром 73
 как окислитель 61
 реакции с органически-
 ми веществами
 —, с алканами 135
 —, с алкенами 140
 —, с алкилбензолами
 158
 —, с алкинами 151
 —, с бензолом 155
 —, с диенами 146
 Бромбензол 155
 Бромирование
 бензола 155
 толуола 158
 Бромоводород 73, 155, 158
 165
 Бумага 193
 Бутадиен-1,3 145 сл.
 применение 149, 219
 Бутан 118, 132
 Бутен-1 138
 Бутен-2 125, 138

В

Валентность 10, 11, 31, 118
 Вещества 4
 простые 5
 сложные 5
 элементорганические
 116
 Вещество растворенное 47
 Влияние атомов взаимное
 118, 121, 129
 в алкилбензолах 157
 в амидах 181
 в анилинах 162
 в гликолях 167
 в карбонильных соеди-
 нениях 172

¹ Если после тире стоит запятая, то это означает, что далее идет не про-
 должение расшифровки термина, а конкретный пример:

Нуклеофилы

анионы

—, гидрид-ион

- в карбоновых кислотах 174, 178
в фенолах 169
Винилацетат 144, 154
Винилацетилен 153
Вода 68
аммиачная 212
бромная 73, 140, 150, 169
жесткость 100, 107, 108, 180
известковая 97, 107
иодная 73
хлорная 71
Водка царская 86
Водород 66 сл., 215
Водорода пероксид 69
Возгонка 73
Волокна
искусственные
—, ацетатные 220
натуральные 193
синтетические
—, капрон 220
Воронение 113
Восстановители 57, 81
неорганические соединения
—, аммиак 83, 85
—, галогеноводороды 73
—, гидрид кальция 109
—, гипофосфиты 90
—, нитрит калия 62
—, оксид углерода (II) 96
—, сероводород 61, 77
—, силаны 98
—, соли железа (II) 113
—, сульфит калия 60
—, фосфористая кислота 90
—, хлороводород 72
— хрома (II) 114
органические соединения
— алканы 135
— алкены 143
— алкилбензолы 159
— алкины 153
— альдегиды 172, 173
— амины 160
— анилин 163
— ацетилен 153
— гидрохинон 170
— глюкоза 188, 189
— мальтоза 191
— спирты 166
— фенолы 169
— целлюлоза 191
— щавелевая кислота 153
— этилен 63, 131
простые вещества
—, неметаллы
—, водород 59, 68, 79, 163
—, графит и алмаз 93, 94
—, сера 79
—, уголь, кокс 90, 94
—, фосфор 87, 88, 90
—, металлы 101
—, алюминий 110
— в присутствии кислот 163
—, железо 77, 112, 113
—, калий 103, 104
—, кальций 107
Вращение вокруг σ -связей 133
Вулканизация 148
- ## Г
- Газ
«водяной» 66
кокосовый 212
кошенильный 207
обжиговый 209
природный 91, 137, 201, 203
—, применение 137, 206, 215
сернистый 82
угарный 94
углекислый 92
электронный 27
Газификация топлив 66, 94
Газойль 212
Галактоза 192
Галенит 77
Галит 71, 103
Галлий 109
Галогениды 70
алюминия 110
железа 113
серы 79
фосфора 88
Галогенирование
алканов 134
аренов 155
карбоновых кислот 176
Галогенопроизводные углеводородов 121
получение 134, 144, 145, 147, 151, 155, 158, 165
применение 135, 143, 161, 167
химические свойства 143, 161, 167
Галогены 70 сл.
Гель 99
Гематит 112
Гемоглобин 186
Гептан 132, 204
Гетинакс 218
Гибридизация атомных орбиталей 26
азота
—, в аммиаке и ноне аммония 27
—, в анилине 162
бериллия 27
бора 27
углерода
—, в алканах 132
—, в алленах 145
—, в ацетилене 150
—, в бензоле 155
—, в бутadiене 145
—, в карбонильной группе 170
Гидразин 83
Гидратация
алкенов 131, 141, 216
алкинов 151
ионов 50, 55, 58
силикатов и алюминатов кальция 215
Гидраты 49
Гидриды 68, 104, 107
меди 90
комплексные 172
Гидрирование
алкенов 141
алкинов 151
бензола 156
карбонильных соединений 172
непредельных жиров 180
нитробензола 163
Гидрокарбонаты 95, 97, 105, 177
Гидроксиды 177
алюминия 111
амфотерные 105
бериллия 105
железа 114
кальция 107, 191
магния 108
меди (I) 174
меди (II) 167, 173
натрия и калия 104
Гидроксил
гликозидный 189, 190
глюкозидный 189
Гидролиз
алкилгалогенидов 167
алкоголатов 165, 172
амидов 181
ацеталей и полуацеталей 173
белков 186
жиров 180
крахмала 193
мальтозы 192
сахарозы 191
сложных эфиров 179
солей 53, 69, 111
— аминов 162
—, ацетатов 178
—, фенолята натрия 169
целлюлозы 192
целлюлозы 194
этилата натрия 165
этилсульфата 166
Гидросульфаты 81
Гидросульфит калия 80, 217
Гидросфера 68
Гидрофосфаты 89
Гидрохинон 170
Гипофосфиты 90
Гипохлорит натрия 83
Гипс 78, 106, 107
Гликоген 193
Гликоли 143, 167 сл.
Глинозем 205
Глины 97, 100, 215
Глицерин 168, 179
Глицин 184
Глюкоза 188 сл., 190, 191, 192, 193, 194
Гомологи 121
Горение 76
алканов 135
алюминия 110
аминов 161
аммиака 85
водородных соединений 77
воды во фторе 73
железа в кислороде 77
кремния 98
металлов в оксиде углерода (IV) 95
натрия в хлоре и фторе 104
оксида углерода (II) 96
силанов 98
топлива 136, 203, 205
фосфора в хлоре 88
фосфора на воздухе 87

Гранат 99
Графит 91, 93
Группы 45
концевые (в полимере) 142
функциональные 120, 121, 185
—, альдегидная 188
—, амидная 181
—, аминогруппа 121, 160
—, гидроксильная 121, 163, 187
—, карбоксильная 121, 174, 176
—, карбонильная 121, 170, 176, 187
—, нитрогруппа 121, 157
характеристические 122
Гуттаперча 148

Д

Дегидратация спиртов 166
Дегидрирование алканов 137, 160
циклоалканов 160
Дегидроциклизация 160
Дейтерий 66, 203
Декстрины 193
Делокализация заряда 141, 146, 156
л-электронов
— в амидах 181
— в анилинах 162
— в анионах карбоновых кислот 177
— в бензоле 155
— в бензолониевых ионах 156
— в бутadiене 145
— в карбоновых кислотах 175
— в катионах аллильного типа 146
— в феноле 169

Денатурация 187
Детонация 204
Дигидрофосфаты 89
Диметиламин 161
1,4-Диоксан 168
Диоксиацетон 187
Диоксид 99
Дисахариды 190
Диссоциация термическая 45, 67, 69, 86, 205
фотохимическая 69, 71
электролитическая 50
—, воды 52
—, карбоновых кислот 52, 177
—, квасцов 81
—, сернистой кислоты 81
—, серной кислоты 80

Дихромат аммония 60, 114
калия 60, 114, 157, 166, 170
Дициан 83
Доломит 97, 108, 206
Доля массовая 48
молярная 48
Домны 207
Древесина 193

Е

Единица массы атомная 8
Енолы 151, 168, 174

Ж

Железняк красный 112
Железо 66, 112, 205, 210
пирофорное 77
Жесткость воды 100, 107, 108, 180
Жиры 179

З

Законы

Авогадро 9
Генри 49
Гесса 37
действующих масс 46
основные химические 7
— постоянства состава вещества 7
— сохранения массы 7
— сохранения материи и движения 7
периодический 11, 16
термохимии 36
химической кинетики, основной 41
Заместители 122, 178
Звено структурное (элементарное) 142
в капроне 183
в крахмале 192
в полиацетилене 153
в полипропилене 142
в полиформальдегиде 174
в полиетилене 142
в природном каучуке 148
в фенолформальдегидной смоле 173, 218

И

Избирательность ферментов 127
Известняк 97, 106
обжиг 95
применение
— в качестве флюса для производства стекла 100, 214
— для производства цемента 215

Известь 205, 208
Изобары 15
Изобутан 118, 132
Изомеризация 137, 213
Изомерия 118, 124
в алканах 133
в алкенах 139
в аминокислотах 184
в аренах 157
в галогенозамещенных карбоновых кислотах 182
в гликолях 167
в углеводах 187, 188, 190, 191, 193
классов 127, 144, 150, 170
пространственная 124
— геометрическая (цис-транс) 125 сл.

—, в алкенах 125, 139
—, в диенах 144
—, в каучуке и гуттаперче 148
—, в крахмале и целлюлозе 192, 193
—, в α - и β -формах глюкозы 189
— оптическая (зеркальная) 126
—, в алленах 145
—, в альдогексозах 188
—, в аминокислотах 184, 185
—, в глицириновом альдегиде 187
—, в оксикислотах 126
структурная 124 сл.

Изооктан 137, 204
Изопентан 219
Изопрен 147, 219
Изотопы 15, 178
Изотопы 15
азота 82
астата 70
водорода 66
кальция 106
кислорода 74
магния 108
серы 77
углерода 93
фосфора 87
франция 102

Инверсия

структурная, в молекуле аммиака 84
Ингибирование 43, 112
Ингибиторы 112
Индийд химический 6
Индий 109
Иницирование цепи 135
Инсулин 187
Иод 73, 192
Иодоводород 73
Ионное произведение воды 52

Ионообменники 100

Ионы

аммония 26, 84
бензолониевые 156
биполярные 182
гидрид-ион 67, 104, 172
карбокатионы 140
комплексные 98, 167
образование 25
радиус 26

К

Кадмий 114
Канинит 103
Калий 103
Кальций 106
Кальцит 106
Камни драгоценные 111
философский 7
Капролактан 183, 220
Капрон 183
производство 220
Карбамид 85
Карбиды 94, 96
алюминия 93, 94, 110
гафния 96
железа 96
кальция 94, 96, 107, 153, 154, 205

- кремния 97
тапала 96
Карбин 93
Карбокатионы 140, 141
алкильные: первичные, вторичные, третичные 141
аллильного типа 146
бензолониевые ионы 156
Карбонаты 95, 97, 99, 105, 179
Карбонилы металлов 96
Карналлит 71, 103, 109
Катализ 43, 136, 137, 138, 150
гетерогенный 44, 137
— на алюмосиликатах 137, 213
— на железе 210
— на никеле 138, 139, 140, 145
— на оксидах хрома и цинка 215
— на оксиде алюминия 131
— на оксиде ванадия (V) 79, 211
— на платине 67, 79, 131, 137, 139, 140, 145, 172, 188
— на сплаве платины с родием 85, 21
— на хлориде алюминия 137, 151
гомогенный 44
— галогенидами металлов 156
кислотами 131, 141, 156, 157, 172, 173, 178, 179, 183, 191, 193, 194, 218
— основаниями 173, 218
— солями металлов 151, 153, 179
металлокомплексный 143, 144, 149, 153, 217, 219
ферментативный 127, 185, 189, 192, 193, 194, 216
Катализаторы — см. Катализ
белковые — см. Ферменты
Катионы
карбокатионы 140
нитрозионы 85
нитрония 85
этилоксионы 165
Катод 56
Каучуки 147 сл., 159
производство 219, 220
Кварц 98
Квасцы 81, 114
Керосин 212
Кетоны 151, 166, 170 сл.
Кинетика химическая 39
Кирпич 100
Кислород 74 сл.
строение молекулы 75
Кислотность
азотной кислоты 85
алкинов-1 151
алюминиевой кислоты 111
аминокислот 183
галогеноводородных кислот 73
карбоновых кислот 176, 177
кремниевых кислот 99
кремнийфтороводородной кислоты 98
сернистой кислоты 81
серной кислоты 80
соляной кислоты 72
спиртов 164
угольной кислоты 97
фенолов 169
фосфористой кислоты 90
фосфорных кислот 89
Кислоты 52, 152, 164, 165
азотистая 85
азотная 85, 211
алюминиевые 111
алюминийфтороводородная 111
 ω -аминокапроновая 188
бензойная 159
галогенозамещенные 182
глутаминовая 184
железная 112
карбоновые 174
кремниевые 98
кремнийфтористоводородная 98
масляная 174
молочная 126, 190
муравьиная 96, 174, 176, 179
пальмитиновая 180
плавиковая 73
пропионовая 175, 178
роданистоводородная 95
серная 80, 141, 165, 216
сернистая 81
синильная 95
соляная 72
стеариновая 180
терефталевая 159
тиосерная 80
угольная 95, 97, 169, 177
уксусная 97, 167, 175, 177, 216, 220
фосфористая 90
фосфорноватистая 90
фосфорные 89, 216
хлорпропионовые 178, 182
хлорная 88
хлоруксусная 178
хромовая 114
Классы органических соединений 121, 127, 132 сл.
Клей силикатный 99
Клетчатка 193 сл.
Клинкер 100, 215
Кокс 205, 206
Коксование 159, 205, 212
Количество вещества 8
Колчедан медный 77
л-Комплексы 140
Конверсия метана 66, 138, 210
Константа
скорости 42
химического равновесия 46
Конфигурация 133
электронная 19, 22, 25
при двойной связи (*цис* и *транс*) 125, 139
при хиральном центре 126, 188, 190
Конформации 133, 148, 186, 193
Концентрация веществ 40, 48
равновесные 45
Концентрация предельно допустимая 221
Коррозия 112
Корунд 111
Коэффициент растворимости 47
Коэффициенты стехиометрические 34
Крахмал 192 сл., 216
Крекинг 136 сл., 205, 212
Кремнезем 73, 90, 97, 98, 99
Кремний 97 сл.
Криолит 100, 111, 208
Кристаллогидраты 49
Кристаллы 30
Ксилолы 157, 159
Кумол 170
Купорос медный 90
- ## Л
- Лавсан 168
Лактамы 184
Лактоза 192
Лантаноиды 13, 102
Лед 69
сухой 95
Лизин 184
- ## М
- Магнезит 97, 100, 108
Магнетизм 112
Магнетит 112
Магний 108
Мазер 84
Макромолекулы 142
белков 185
гликогена 193
гуттаперчи 148
— прона 183
каучука 148
крахмала 192
полиацетилена 153
полипропилена 142
полиформальдегида 174
полиэтилена 142
резины 149
фенолформальдегидной смолы 173, 218
целлюлозы 193
Мальтоза 191
Маргарин 180
Масла
веретенное 213
машинное 213
растительные 180
смазочные 204, 212
цилиндрическое 213
Масса
атомная
— абсолютная 8
— относительная 8
молекулярная
— абсолютная 8
— относительная 8, 188
молярная 9
Материалы композиционные 218
Медь 114
Мезомерия 145
в амидах 181

в анилине 163
в анионах карбоновых кислот 177
в бензильном радикале 158
в бензоле 155
в бензольных ионах 156
в енолах и енолят-анионах 152, 176
в карбоновых кислотах 175
в катионах аллильного типа 146
в феноле 169, 176

Мел 104

Металлы 100 сл.
непереходные 102
переходные 101, 112
цветные 102
черные 102
щелочноземельные 105 сл.
щелочные 102 сл.

Метан 92, 132
образование 94, 110
применение 135, 154, 215

Метанол 164
применение 167
производство 205, 215

Метиламины 161

Метод
электронно-ионный (полуреакций) 62
электронного баланса 60

Механизмы реакций 119, 131
алканов с галогенами 134
алкенов с бромом 140
алкенов с водой и серной кислотой 141
алкенов с хлороводородом 141
алкилбензолов с бромом при освещении 158
альдегидов со спиртами 172
аминов с алкилгалогенидами 161
бензола с бромом 156
бутадиена-1,3 с бромом 146
водорода с хлором 71
крекинга алканов 136
электролитической диссоциации 50
этанол с бромоводородом 165
этанол с серной кислотой 166

Мирабилит 103

Модели
молекул 127
строение атома 14, 17
ядра атома 16

Молекулы 5
хиральные 126, 184
—, алленов 145
—, аминокислот 126, 184
—, глицеринового альдегида 187
—, глюкозы 188, 189
—, молочной кислоты 126
—, углеводов 126
—, фруктозы 190

—, циклоалканов 128
число столкновений 42

Моль 8

Молярность 49

Момент дипольный 22, 140

Мономеры 142
акрилонитрил 154
алкилен 153
бутадиен 149, 219
винилацетат 144
изопрен 148, 219
капролактамы 183
метилметакрилат 174
пропилен 142, 217
стирол 159, 219
формальдегид 174
хлорвинил 144
этилен 142, 217

Моносахариды 187 сл.

Мостики дисульфидные 148, 186

Мочевина 85

Мрамор 106

Мука фосфорная 91

Мыла 180

Н

Надпероксид калия 104

Названия
заместительные 121
радикально-функциональные 121
тривиальные 121
углеводородных радикалов 122

Найлон-6 183

Натрий 103

Нашатырь 85

Нейтроны 14

Нефть 91
как источник энергии 136, 201, 203, 204
как сырье 136, 137
переработка 212

Неэлектролиты 50

Нитраты 86

Нитриды
алюминия 110
лития 83

Нитриты 85

Нитрование
бензола 156
толуола 157

Нитроглицерин 168

Нитросоединения 121, 156, 157

Нитрофоска 91

Нуклеофилы 130
анионы
— брома 140, 147, 165
180, 182
—, гидрид-ион 172
—, гидроксид-ион 179, 180, 182
—, гидросульфат 141, 166
— хлора 141
молекулы
— аминов 160, 161, 179, 181
— аммиака 161, 179, 181, 182
— воды 141, 142, 179
— спиртов 166, 172, 173, 178

Нуклиды 14

Нуклоны 14

О

Обманка цинковая 78

Обрыв цепи 135

Озон 74, 157

Окисление
алканов 135, 179
алкенов 139, 143, 145, 150
алкилбензолов 159
алкинов 153
альдегидов 172, 173
аминов 160
аммиака 211
анилина 163
бутана 179, 217
глюкозы 188
кетоней 172
муравьиной кислоты 177
спиртов 166
фенолов 169

Окислители 57, 64
азот 83
азотная кислота 79, 86, 188
бертолетова соль 79, 88
бром 61, 73, 85
галогены 70, 113
гидроксид меди (II) 173
гипохлорит натрия 83
дихромат калия 60, 114, 166, 170
кислород 68, 76 сл., 85, 86, 88, 113, 135, 144, 159, 170
оксид марганца (IV) 72
оксид меди (II) 131, 166
оксид серебра (I) 173
оксид углерода (IV) 95
перманганат калия 62 сл., 79, 131, 143, 153, 159
пероксид водорода 85
сера 79
серная кислота 81
фтор 69, 73
хлор 71, 74, 85, 113

Окись этилена 144

Оксиды
азота 85, 211
алюминия 111
ванадия (V) 79, 209
железа 112, 113
кремния (IV) 98, 214
марганца (IV) 64, 72
меди (I) 174
меди (II) 166
осмия (VIII) 101
основные 177
ртути 76
серебра (I) 173
серы (IV) 79, 209
серы (VI) 80, 209
солеобразующие 69
углерода (II) 93, 179
углерода (IV) 92, 95, 191
фосфора (III) 88, 90
фосфора (V) 87, 88
хлора, брома и иода 74
хрома 114, 215
цинка 215

Оксикислоты 182

Олеум 209

Оливины 97, 108

Олифа 180
 Омьление 180
 Определение числа изомеров 127
 Орбитали гибридные 26, 132, 138, 145, 150, 153, 155, 162, 170
 Орбиталь 17
 Органогены 116
 Оргстекло 174
 Основания 53, 72, 81, 95, 134, 161, 181
 аминокислоты 183
 амины 160, 161
 аммиак 84, 160
 гидроксиды
 — алюминия 111
 — железа (II) 114
 — калия 104, 154
 — кальция 104
 — магния 109
 — натрия 104, 143, 165, 169, 179, 181, 182
 фосфин 88
 этилат натрия 165
 Охрана окружающей среды 221

П

Парамагнетизм молекулы кислорода 75
 Парафины 134
 Пассивирование металлов азотной кислотой 86, 113
 Перегонка 212
 Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 12
 группы 12
 периоды 12
 подгруппы 13
 Перманганат калия 44, 62, 63, 64, 76, 131, 134, 143, 153, 157, 159
 Peroксиды 76, 104
 Перхлорат магния 109
 нитрозония 85
 Песок 100
 кварцевый 214
 Пирит 77, 209
 Пироксилан 194
 Пиролиз алканов 136
 Пластики
 древесностолостые 218
 полистирол 159
 полихлорвинил 159
 Плотность
 газов 9
 электронная в молекулах
 — алкенов 139
 — алкилбензолов 157
 — амидов 181
 — аминов 161
 — анилина 162
 — бензола 155
 — винилацетилена 153
 — гликолей 167
 — енолов 152
 — енолят-ионов 152
 — карбонильных соединений 170
 — карбоновых кислот 175, 178

— пропена 140
 — спиртов 164
 — фенола 169
 Показатель водородный (pH) 52
 Полиамиды 183, 185
 Поликонденсация 173, 183, 206
 Полимеризация 139, 142
 алкенов 142
 ацетилена 153
 бутадиена 149, 219
 диенов 145, 147, 149
 изопрена 149, 219
 капролактама 183
 пропилена 142, 217
 стирола 159, 219
 формальдегида 174
 этилена 142, 217
 Полимеры 142 сл.
 ацетатное волокно 220
 гликоген 193
 гуттаперча 148
 капрон 183, 220
 каучуки 147 сл., 159, 219
 крахмал 192
 оргстекло (полиметил-метакрилат) 174
 полиацетилен 197
 поливинилацетат 154
 полипропилен 142, 217
 полистирол 159
 полиформальдегид 174
 полихлорвинил 151
 полиэтилен 142, 217
 резина 149, 219
 тефлон (политетрафторэтилен) 73
 фенолформальдегидные смолы 173, 217 сл.
 целлюлоза 193
 Полиоксисальдегиды 187
 Полиоксикетоны 187, 190
 Полипропилен 142, 217
 Полисахариды 192 сл.
 Полистирол 159
 Полисульфиды 80, 104
 Полиформальдегид 174
 Полихлорвинил 151
 Полиэтилен 142, 217
 Полуацетали 172, 178
 циклические 188
 Полупроводники 97, 101
 Полуэлементы (гальванические) 56
 Полярность
 Поляризуемость связи 129
 C—C 133
 C—Cl 164
 C—H 133
 C—N 160
 C—O 164
 N—H 160
 л-связи 139, 170
 Полярность
 молекул 23
 — амидов 181
 — аммиака 84
 — воды 69
 — спиртов 164
 связей 22, 129
 —, C—C 133
 —, C—H 133, 150
 —, C—N 160
 —, C—O 164
 —, C=O 170
 —, N—H 84, 160, 181
 —, O—H 69, 152, 164, 167, 169, 176

Постоянная Авогадро 9
 Поташ 97, 105
 Потенциалы
 ионизационные 56
 электродные 56
 — стандартные 57
 Правило
 Вант-Гоффа 42
 звездности 12
 Клековскового 18
 Марковникова 140, 151
 Хунда 18
 четности и нечетности 16
 Преципитат 91
 Принципы
 Бергто — Томсена 38
 Ле Шателье 46
 Паули 18
 химического производства 197, 198 сл.
 Производства химические основные
 важнейших органических соединений
 —, ацетилена 215
 —, метанола 215
 —, этанола 216
 высокомолекулярных соединений
 —, полиэтилена 217
 —, синтетического каучука и резины 219
 —, фенолформальдегидной смолы 217
 —, химических волокон 220
 металлов 206
 —, алюминия 208
 —, стали 207
 —, чугуна 206
 основных неорганических продуктов
 —, азотной кислоты 210
 —, аммиака 210
 —, серной кислоты 209
 Производство химическое 195 сл.
 Промышленность химическая 196
 Пропен (пропилен) 138, 140, 168
 Против 66
 Протоны 14
 Процессы
 атермические 38
 восстановления 205
 гидрирования 205
 гидродинамические 205
 горения 205
 диссоциации термической 205
 диффузионные (массообменные) 205
 механические 205
 непрерывные 198
 обжига 205
 периодические 198
 пирогенные 205
 циркуляционные 198
 электрохимические 54, 205

Р

Равновесие химическое гидролиза солей — см. Гидролиз солей

- диссоциации — см. Диссоциация
- между энолом и карбонильным соединением 152
- образования полуацеталей и ацеталей 172, 189, 190
- между открытыми и циклическими формами моно- и дисахаридов 189, 190, 191
- глюкозы 189
- мальтозы 191
- фруктозы 190
- целлобиозы 191
- реакции
- разложения
- азотной кислоты 86
- карбоната кальция 45
- сернистой кислоты 81
- угольной кислоты 95
- серы с водородом 79
- спиртов с галогеноводородами 165
- спиртов с карбонильными соединениями 172
- этанола с гидроксидом натрия 165
- этерификации 178
- синтеза
- аммиака 83
- метана 137
- смещение 46, 130, 165, 178, 189
- электрохимических реакций 58 сл.
- Радикалы** 130
- углеводородные 122, 178
- свободные 135
- , бензильного типа 158
- Радиоактивность** 14
- Разность гомологическая** 121
- Растворимость** 47, 134, 194
- в воде
- азотной кислоты 86
- алканов 134
- аминокислот 182
- аммиака 84
- гидроксида
- алюминия 110
- кальция 107
- магния 109
- глюкозы 188
- жиров 180
- карбоната
- кальция 104, 108
- магния 108
- карбонильных соединений 171
- карбоновых кислот 175, 177
- крахмала 192
- кремниевых кислот 99
- оксида углерода (IV) 95
- сахарозы 191
- серной кислоты 80
- спиртов 164
- фенола 168
- фосфорных кислот 89
- фруктозы 190
- хлороводорода 72
- в органических растворах
- алканов 134
- , серы 78
- Растворители** 47, 69, 134, 135, 143, 149, 160, 167, 174
- Растворы** 47 сл.
- истинные 47
- насыщенные 47
- ненасыщенные 47
- неэлектролитов 50
- пересыщенные 48
- твердые 47
- электролитов 50
- коллоидные 99
- Реагенты в органической химии** 130, 139
- Реактор** 202
- Реакции**
- химические 4
- гетерогенные 41
- гомогенные 41
- диспропорционирования 60, 90, 114
- замещения 130, 134, 155, 169, 179, 182
- изомеризации 131, 137
- качественные
- на алкены 140, 143
- на алкины 150
- на альдегиды 173
- на анилин 163
- на анионы галогенов 74
- на гликоли 167
- на иод 74
- на ион Fe^{3+} 113
- на карбонат-ион 97
- на карбоновые кислоты 177
- на крахмал 192
- на первичные спирты 166
- на фенол 169
- на фосфорную кислоту 89
- Кучерова 151
- нейтрализации 85, 104
- необратимые 45, 129, 179,
- обратимые 45, 58, 69, 80, 81, 84, 86, 130, 137, 152, 161, 165, 166, 167, 169, 172, 177, 178, 179, 189, 190
- окислительно-восстановительные 60, 113, 131
- отщепления 131, 143, 166
- полимеризации 142, 145, 147, 183
- признаки 6, 130
- присоединения 84, 131, 139, 140, 151, 156, 171, 172
- разложения 100, 131, 136, 212
- серебряного зеркала 173, 188
- тепловой эффект 33
- типы 6, 130
- цепные неразветвленные
- свободнорадикальные 71, 135, 143, 147, 158
- электрофильные 142, 147
- цепные разветвленные 135
- экзотермические 33
- эндотермические 33
- этерификации 178, 183
- ядерные 16
- Регулярность строения полимеров**
- стерео- 148, 149, 220
- структурная 142, 148, 149
- Резина** 142, 148
- производство 206, 220
- Ректификация** 212
- Решетки кристаллические** 30
- Ржавчина** 112
- Рифининг** 160
- Роданиды калия и железа** 113
- Рост цепи** 135
- Ртуть** 114
- Рубидий** 105
- Рубин** 111
- Руда** 200
- Руды** 101, 102
- алюминиевые 111, 208
- железные 112, 206
- оксидные 111, 112
- сульфидные 77, 200, 209
- Ряд гомологический** 121
- алканов 132
- алкенов 138
- алкинов 150
- карбоновых кислот 175
- спиртов 164
- Ряд напряжений металлов электрохимический** 57

С

- Сажа** 93, 138, 220
- Сапфир** 111
- Сахара** 187 сл.
- Сахараты кальция** 191
- Сахароза** 190
- Связь**
- диалектическая 117
- водородная 29
- в воде 67
- в глюкозе 188
- в капроне 183
- в карбоновых кислотах 177
- в спиртах 164
- в целлюлозе 193
- молекулярная (межмолекулярная) 28
- химическая
- донорно-акцепторная 84, 85, 96, 101
- ионная 23
- ковалентная 22, 129
- амидная (пептидная) 186
- , гетеролитический разрыв 140
- , гомолитический разрыв 133
- глюкозидная 191, 192, 193

- , длина 132
 —, кратность 117, 120, 133, 139, 144, 150
 —, поляризуемость — см. Поляризуемость
 —, поляризуемость — см. Поляризуемость
 —, прочность 134, 135, 139, 158, 164
 — металлическая 27, 101
- Селитра 76, 100
 индийская 83
 натриевая 103
 чилийская 83
- Серин 184
- Сероводород 61, 110
- Сероуглерод 78, 79, 94
- Сила «жизненная» 117
- Силаны 98
- Силикагель 99
- Силикаты 97, 99 сл., 103, 108, 205
 кальция 215
- Сильвин 71, 103
- Сильвинит 103
- Синтез
 аммиака 83, 210
 метана 137
 метанола 96, 215
 термоядерный 92
- Синтез-газ 138, 215
- Система физико-химическая 40
- л-Система единая 138, 145
 в амидах 181
 в анилине 162
 в бензоле 155
 в енолах 152
 в карбоновых кислотах 174
 в катионах аллильного типа 146
 в радикалах бензильного типа 158
 в сопряженных диенах 145
 в феноле 168
- Системы
 гомогенные 40
 гетерогенные 41
- Сита молекулярные 100
- Скелет молекулы 120, 125, 188
- Скорость химических реакций 39, 40
- Слой электрический двойной 56
- Слюды 97, 99
- Смеси 5
 азеотропная 86
 азотоводородная 209, 215
- Смола
 каменноугольная 212
 фенолформальдегидная 173, 217
 —, новолачная 218
 —, резольная 218
- Сода 97, 104, 214, 215
 питьевая 97
- Соединения химические 5
 ионные 23, 30, 73, 85, 96, 103, 105, 153, 161, 165, 167
 ковалентные 31, 67, 69, 105, 119, 129
 комплексные 96, 102, 105, 111, 114, 167, 172, 173, 194
 органические 116 сл.
- ароматические 120, 154
 — насыщенные (предельные) 120
 — ненасыщенные (непредельные) 120
 акзотермические 38
- Соли 104, 177
 аминов 161
 аммония 85, 181, 183
 бертолетова 60, 76, 105
 внутренние 182
 глауберова 103
 каменная 103
 поваренная 72, 103
 фосфония 88
- Сольватация 161
- Сольваты 49
- Сополимер 219
- Сопряжение 145
 в амидах 181
 в анилине 162
 в бензоле 155
 в бензолониевых ионах 156
 в бутадие 145
 в енолах и енолат-ионах 152
 в карбоновых кислотах 174
 в катионах аллильного типа 146
 в радикалах бензильного типа 158
 в феноле 168
- Сорбит 168, 188
- Состав
 аминокислотный, белков 185
 изотопный 15
- Состояние
 агрегатное 39
 аморфное 30
 возбужденное 27, 31
 стандартное 36
- Специальности химические 223
- α-Спираль (в белках) 186
- Спирты 121, 143, 163, 172, 178
 метиловый 164, 167, 215
 многоатомные 167, 188
 этиловый 144, 163, 167, 194, 216
- Сплавы 102, 111, 205
- Способы
 кислородно-конверторный 208
 мартековский 208
- Средства моющие синтетические 160
- Средство к электрону 22, 25
- Сталь 96, 205, 207
- Стекло 100, 214
 кварцевое 98
 растворимое 98
- Стеклотекстолит 218
- Степень
 диссоциации 51, 177
 гидролиза 54, 178
 ионности связи 23
 ненасыщенности окисления 33
 —, изменение 60
 полимеризации 142
- Стирол 144, 159, 219
- Строение
 атомов 14 сл.
 вещества 22 сл.
 молекул
 — пространственное 118
- , изображение 126, 184, 189, 190, 192, 193
 — химическое 117
 — электрическое 118
- Ядер атомов 16
- Структура
 белков 186
 D-глюкозы 188
 крахмала 192
 целлюлозы 193
- Структуры граничные 147, 152, 155, 156, 177
- Сублимация 73
- Сульфаты 81
- Сульфиды
 металлов 77, 79
 —, алюминия 110
 —, кальция 107
 —, железа 113, 209
 —, натрия и калия 104
 фосфора 79, 88
- Суперфосфат 91
- Сурик 76
- Сфалерит 78
- Сырье 199 сл.

Т

- Таллий 109
- Тальк 108
- Текстолит 218
- Теория
 виталистическая 117
 горения 7
 радикалов 117
 растворов
 — физическая 49
 — химическая 49
 строения А. М. Бутлерова 117 сл.
 типов 117
 электролитической диссоциации 50
- Теплосодержание 35
- Теплота
 образования 36
 сольватации 48
- Термиты 194
- Термореактивность 173
- Тетрафторметан 94, 134
- Тетлон (политетрафторэтилен) 73
- Технология химическая 197
- Тиосульфат натрия 79
- Тиранин 184
- Топливо 200, 203
 газообразное 77, 91, 136, 137, 204
 жидкое 91, 136, 137
 твердое 91
- Триацетат целлюлозы 194, 220
- Тримеризация ацетилена и его гомологов 153
- Триметиламин 161
- Тринитрат глицерина 168
- 2,4,6-Тринитротолуол 158
- Тритий 66, 203
- Триэтилалюминий 217

У

- Углеродороды 116
 ароматические 154 сл.
 непредельные 137
 —, ацетиленовые 150 сл.
 —, диеновые 144 сл.
 —, этиленовые 138 сл.
 предельные 132 сл.

X

Углеводы 187 сл.
 Углерод 91 сл.
 аморфный 93
 Угол валентный 133
 Уголь 91, 159, 202, 203, 212
 активированный 93
 Удобрения минеральные
 азота 83, 85, 87
 калия 106
 сложные 91
 фосфора 90, 91
 Укус столовый 217
 Уравнение Клапейрона — Менделеева 9
 Уравнения
 термохимические 34
 химические 6
 — кинетические 42
 — окислительно-восстановительных реакций 60
 — полные ионные 62
 Уровни
 квантовые 18
 энергетические 16, 20
 Учение атомно-молекулярное 10, 118
 Ф
 Фаза 40
 Факторы
 динамический 130, 141, 157, 162
 статический 129, 141, 157, 162
 Фаолит 218
 Фенилаланин 184
 Фенилацетилен 159
 Фенол 168
 как сырье для производства фенолформальдегидных смол 173, 217
 кислотность 169
 получение 170, 205, 212
 Фенолы 168, 178
 Фенолят натрия 169, 178
 Фенопласты 217
 Ферменты 127, 185, 189, 192, 193, 194, 216
 Феррат бария 112
 Ферриты 114
 Ферромагнетизм 112
 Ферромарганец 207, 208
 Фильеры 194, 220
 Флотация 200
 Флюорит 107
 Флюсы 206
 Формалин 217
 Формальдегид 170, 173, 174, 217, 218
 Формулы химические 6
 молекулярные 119, 127, 138
 простейшие 189
 пространственные 126
 структурные 117, 119
 —, полимеров 142
 Формы движения материи 4
 Фосген 96
 Фосфаты 89
 Фосфиды 88, 107
 Фосфин 88, 90
 Фосфиты 90
 Фосфор 87 сл.
 элементарный 90, 205
 Фосфориты 87
 Фотосинтез 75, 92, 189, 192
 Фотоэлементы 105
 Фруктоза 190
 Фтор 73
 Фториды 73
 кислорода 73
 ксенона (IV) 73
 Фтороводород 73, 134

Халцедон 98
 Халькогены 74
 Халькопирит 77
 Химизация 196
 Хинон 163, 169
 Хлор 71
 Хлорат калия 60, 71, 76, 105
 Хлорвинил 144, 151, 154
 Хлорирование
 алканов 135
 бензола 156
 карбоновых кислот 176
 Хлороводород 72
 Хлоропрен 153
 Хлорофилл 108
 Хром 114
 Хроматы 114
 Хрусталь 214
 горный 98

Ц

Цезий 105
 Целлюлоза 191
 Целлюлоза 193, 216, 217, 220
 Цемент 100, 205, 215
 Цементит 96
 Центры
 активные 44
 хиральный 126
 Цеоциты 100
 Циан 83, 94
 Циклоотатетраен 159
 Цинк 66, 72, 114
 Цистеин 184

Ч

Частицы элементарные 15
 Числа
 квантовые 17
 магические 16
 массовые 14
 Число
 актиноидов 20
 главных подгрупп 20
 элементов в периоде 20
 изомеров 127
 лантаноидов 20
 октановое 204
 переходных элементов 20
 побочных подгрупп 20
 Чугун 96, 206, 207

Ш

Шихта 90, 100, 207, 208, 214, 215
 Шлаки 90, 100, 206, 208
 Шпаты полевые 97
 исландский 106
 плавиковый 100, 107

Щ

Щелочи 104

Э

Эбонит 149
 Эластичность 148
 Электроды 56, 58
 графитовые 208
 стандартный водородный 56
 Электрокрекинг 215
 Электролиз 205
 расплавов 111, 208
 растворов

— кислот и щелочей 66
 — хлоридов калия и натрия 104
 Электролиты 50
 сильные 51
 слабые 51
 твердые 104
 Электроны 14
 Электроотрицательность 23, 181
 углерода 140, 150
 Электрофилы 130, 139, 140, 155
 Элементы
 гальванические 57
 —, ЭДС 58
 химические 5
 — переходные 21
 — подгруппы
 — — азота 82 сл.
 — — кислорода 77
 — — углерода 91 сл.
 — радиоактивные 102
 — редкоземельные 21
 — топливные 59, 68
 — трансуроновые 102

Энергетика

химической промышленности 200 сл.
 ядерная 202

Энергия

активации 43
 внутренняя 35
 гидратации 103
 ионизации 25
 электрическая 200
 Энтальпия образования 108
 Этан 94, 132, 134
 Этилал натрия 165
 Этилен 138
 гидратация 216
 окисление 63, 143
 полимеризация 142, 143, 217
 получение 143, 166
 применение 144
 Этиленгликоль 64, 143, 167, 168

Этилсульфат 165

Эфиры

простые 166, 178, 190
 — винилацетат 144, 154
 — диэтиловый 166
 сложные 176, 179, 183, 188
 —, целлюлозы 194

Эффективность перекрытия атомных орбиталей 139

Эффекты

тепловой
 — реакции 33, 37
 — сольватации 49
 электронные 129
 —, индуктивный 129, 178
 —, алкильных групп 140, 141, 157, 161, 171
 —, аминогруппы 162, 181
 —, атомов галогенов 178
 —, гидроксильной группы 152, 167, 168, 175
 —, мезомерный 129
 —, аминогруппы 162, 181
 —, гидроксильной группы 152, 168, 175

Я

Явления
 физические 4
 химические 4
 Ядра атома 14, 16
 Яшма 98

Юрий Дмитриевич Третьяков
Владимир Иванович Дайнеко
Ирина Васильевна Казимирчик
Ярослав Аркадьевич Кеслер
Николай Николаевич Олейников

ХИМИЯ. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *Л. И. Соколова*
Художник *Е. В. Никитин*
Художественный редактор *Л. Г. Бакушева*
Технический редактор *Г. Е. Петровская*
Корректоры *Л. А. Ежова, М. Ю. Сергеева*

ИБ № 7469

Сдано в набор 21.03.83. Подписано к печати 17.02.84. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. офсетная № 2. Гарнит. школьная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15+0,25 фора. Усл. кр.-отт. 32,19. Уч.-изд. л. 17,22+0,35 фора. Тираж 582 000 экз. Заказ 627. Цена 70 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Смоленский полиграфкомбинат Росглаволиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Смоленск-20, ул. Смольянинова, 1.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Р—растворяется; Н—не растворяется; М—мало растворяется; — не существует или в водной среде разлагается

Анионы	Катионы																					
	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	—
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li... Rb... К... Ва... Sr... Са... Na... Mg... Al... Mn... Zn...
... Cr... Fe... Cd... Со... Ni... Sn ... Pb ... Н... Sb... Bi...
... Cu... Hg... Ag... Pd... Pt... Au

70к



