

## Вспомним прошлый год

Прошло лето, и мы снова обращаемся к химии. Чтобы сделать следующие шаги в ее изучении, вспомним, что вы узнали в прошлом году. Просто перечислим, и если этого вам окажется недостаточно, если вы увидите незнакомые термины, не поленитесь и обратитесь к учебнику 8 класса. Затратив на это сейчас некоторое не очень много времени, позже вы сэкономите его значительно больше, так как легче будете воспринимать новый материал.

Итак, предметом химии являются взаимопревращения веществ — химические реакции (§ 1.4)\*.

В зависимости от взаимодействующих веществ и условий проведения химические реакции протекают с различной скоростью (§ 4.9). Скоростью реакции называется количество вещества, превращающегося в единицу времени в единице реакционного пространства моль/(л·с) — для гомогенных реакций и моль/(м<sup>2</sup>·с) — гетерогенных). Этим веществом может быть любой участник реакции, как реагент, так и продукт. Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ — разные вещества взаимодействуют с различной скоростью; от температуры — чем она выше, тем интенсивнее взаимодействие; от концентрации — чем больше вещества в единице объема, тем больше столкновений между молекулами; от катализаторов — веществ, образующих промежуточные соединения с реагентами, что иногда может происходить с большей скоростью, чем непосредственное взаимодействие исходных веществ.

В ходе химической реакции разрываются одни химические связи (энергия затрачивается) и образуются новые связи (энергия выделяется). Так как в разных веществах энергии связей разные, то в результате химической реакции происходит выделение энергии (в экзотермической реакции) или

\* При повторении материала в отсутствие учебника для 8 класса пользуйтесь учебным пособием: Гузей Л. С., Суровцева Р. П. Краткий курс химии. 8—9 классы. — М.: Дрофа, 1997.

Гузей Л. С.  
Г93 Химия. 9 класс: Учеб. для общеобразоват. учреждений /  
Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева. — 7-е изд.,  
стереотип. — М.: Дрофа, 2003. — 288 с.: ил.

ISBN 5—7107—6764—6

Двухуровневый учебник «Химия. 9 класс» содержит материалы для базового и углубленного изучения химии в школе. В учебнике учтены новые достижения теоретической и практической химии, предложена современная методика преподавания предмета. Вместе с учебником тех же авторов «Химия. 8 класс» и другими пособиями, которые выпускаются в издательстве «Дрофа» («Химия. Тетрадь для практических занятий. 8 класс», «Химия. Тетрадь для практических занятий. 9 класс», «Химия. Краткий курс. 8—9 классы»), он составляет комплект, который может служить полным курсом химии для основной школы или начальным курсом химии для средней школы, где предмет «Химия» сохраняется в 10—11 классах.

К учебнику 9 класса выпускаются пособия для учителей Р. П. Суровцевой и Л. С. Гузея «Химия. 8—9 классы. Методические рекомендации», «Химия. Контрольные работы. 8—9 классы», а также пособия Р. П. Суровцевой и др. «Химия. Тесты. 8—9 классы», «Химия. Тесты. 10—11 классы».

УДК 373.167.1:54  
ББК 24.1я72

ISBN 5—7107—6764—6

© ООО «Дрофа», 1997  
© ООО «Дрофа», 2002,  
с изменениями

поглощение энергии (в эндотермической реакции) (§ 4.8).

При смешении веществ химические реакции происходят отнюдь не всегда. Здесь существует три возможности. Первая — вещества не взаимодействуют, образуется, как говорят, механическая смесь (§ 1.2); вторая — вещества взаимодействуют в определенных отношениях, происходит образование нового вещества (или веществ) определенного состава, т. е. протекает химическая реакция; третья — вещества взаимодействуют в довольно неопределенных соотношениях с образованием химической системы переменного состава — раствора (§ 7.4). Количественные соотношения растворителя и растворенного вещества выражают через концентрацию или долю растворенного вещества.

Часто используется молярная концентрация  $C$  — отношение количества вещества  $v$  (моль) к объему раствора  $V$  (л):

$$C = \frac{v}{V}$$

Массовая доля  $w$  равняется отношению массы растворенного вещества  $m(X)$  к массе раствора  $m$ :

$$w = \frac{m(X)}{m}$$

Вещества обладают различной взаимной растворимостью (§ 7.4—7.6).

Растворимость — это концентрация вещества в насыщенном растворе, т. е. таком растворе, который находится в равновесии с растворенным веществом, например — осадком, если это твердое вещество, или газом, находящимся над раствором, если это раствор газа.

Все вещества образованы химическими элементами, каждый из которых представляет определенный (определенный зарядом ядра) вид атомов (§ 2.1, 10.2, 10.6).

Химические элементы систематизированы в таблице Д. И. Менделеева, из которой можно узнать их относительные атомные массы, заряды ядер и равное им число электронов в атоме (порядковый номер), число валентных электронов и др. (§ 10.6, 11.4).

Атомы соединяются между собой в определенных количественных соотношениях в соответствии с их валентностями (§ 3.1).

Уравнения химических реакций (§ 3.13) отражают материальный баланс взаимодействующих веществ с учес-

том того, что в химической реакции происходит лишь перераспределение атомов, а в результате образуются новые вещества.

Единицей количества вещества в химии, физике и других естественных науках является моль — количество вещества, содержащее  $6 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро) структурных единиц (т. е. атомов, молекул или групп атомов), из которых оно построено (§ 3.6). Масса моля вещества (выраженная в граммах) — молярная масса  $M^*$  — численно равна относительной молекулярной массе  $M_r$  (§ 3.6).

Таблица 15.1 напомнит вам о некоторых используемых химиками физических величинах и их обозначениях.

Атом — наименьшая химическая частица. Он состоит из положительно заряженного ядра и движущихся в электрическом поле ядра отрицательно заряженных электронов (§ 10.1). Атом в целом электронейтрален, и число электронов в атоме равно заряду ядра. В таблице Менделеева элементы расположены в порядке возрастания зарядов ядер их атомов, так что порядковый номер элемента в таблице указывает заряд ядра и одновременно общее число электронов в атоме.

### Движение электрона в атоме

Движение электрона в атоме описывается законами квантовой механики. Эти законы позволяют точно вычислить вероятность нахождения электрона в том или другом месте пространства около ядра, и эксперимент подтверждает правильность расчетов. В одних местах электрон можно обнаружить чаще, и мы говорим о большей вероятности его нахождения в них, в других — реже, значит, имеется меньшая вероятность застать его там; в третьих он не бывает никогда, тогда говорят о нулевой вероятности нахождения электрона в данном месте.

Там, где электрон бывает чаще, вероятность его нахождения больше, мы говорим о повышенной электронной плотности в этом месте.

Область пространства, где движется электрон в атоме, называется атомной орбиталью (АО) или просто орбитальной.

Согласно законам квантовой механики на одной орбите может находиться не более двух электронов.

\* Напомним, что буква  $M$  прямого начертания обозначает молярность раствора, в отличие от  $M$  курсивного начертания, обозначающей молярную массу.

Таблица 15.1

Наимено- вание величины	Обозначение величины	Единица		Соотношения между единицами	Формула для на- хождения величины
		в меж- дуна- родной систе- ме (СИ)	вне- сис- тем- ная		
Масса	$m$	кг	г	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г}$ $1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$	$m = \rho V$ $m = Mv$ $m = M \frac{V}{V_m}$
Объем	$V$	$\text{м}^3$	$\text{дм}^3$ $\text{см}^3$ л мл	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л}$ $1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$ $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$ $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$	$V = \frac{m}{\rho}$ $V = vV_m$
Количество вещества	$v$	моль			$v = \frac{N}{N_A}$ $v = \frac{m}{M}$ $v = \frac{V}{V_m}$
Число Авогадро	$N_A$	$\text{моль}^{-1}$		$6,02 \cdot 10^{23}$	$N_A = \frac{N}{v}$
Молярная масса	$M$	$\frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$	$\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	$1 \text{ кг/кмоль} = 10^3 \text{ г/моль}$ $1 \text{ г/моль} = 10^{-3} \text{ кг/моль}$	$M = \frac{m}{v}$
Молярный объем	$V_m$	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$	$\frac{\text{л}}{\text{моль}}$	$1 \text{ м}^3/\text{кмоль} = 10^3 \text{ л/моль}$ $1 \text{ л/моль} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$	$V_m = \frac{V}{v}$
Плотность	$\rho$	$\text{кг}/\text{м}^3$	$\text{г}/\text{см}^3$ г/л	$1 \text{ кг}/\text{м}^3 = 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$ $1 \text{ кг}/\text{м}^3 = 1 \text{ г}/\text{дм}^3$ $1 \text{ г}/\text{см}^3 = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$	$\rho = \frac{m}{V}$ $\rho = \frac{M}{V_m}$
Число структур- ных единиц	$N$				$N = vN_A$

## Электронное строение атома

Описать электронное строение атома — это в первую очередь указать распределение электронной плотности около ядра, т. е. определить область пространства, где могут находиться электроны данного атома. Иными словами, описать форму и размер соответствующих атомных орбиталей (АО).

Атомные орбитали могут иметь различную форму. Орбитали сферической формы называются эс-орбиталями ( $s$ -АО). Орбитали в форме объемной восьмерки — пэ-орбиталями ( $p$ -АО). Существуют и другие АО, более сложных форм.

Важнейшей характеристикой движения электрона на данной орбитали является энергия его притяжения ядром, или, что то же, энергия его связи с ядром.

Чем больше заряд ядра, тем энергия притяжения больше и тем ближе электрон расположен к ядру, следовательно, размер такого атома меньше.

Электроны на разных атомных орбиталях, естественно, имеют разную энергию. Однако есть АО с одинаковой энергией. В атоме все АО распределяются по группам, которые называются энергетическими уровнями. В каждой такой группе АО имеют одинаковые (или очень близкие) энергии и находятся на одном энергетическом уровне. Энергии же уровней сильно отличаются.

На примере неона (10 электронов) покажем, как можно записать распределение электронов в атоме с помощью электронной формулы атома:  $\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$ . Формула обозначает, что на 1-м уровне на  $1s$ -орбитали находятся два электрона, на 2-м уровне на  $2s$ -орбитали — два электрона и на  $2p$ -орбиталях — шесть электронов.

У атома следующего после неона элемента — натрия прибавляется еще один электрон. Но все орбитали первых двух уровней заполнены, и он занимает  $s$ -орбиталь 3-го уровня —  $3s$ -АО. Эта орбиталь находится еще дальше от ядра, энергия связи с ядром электрона на  $3s$ -орбитали еще меньше, чем у электронов на  $1s$ - и  $2s$ -орбиталях.

## Энергетические диаграммы

Энергетическое состояние электронов в атоме часто изображают с помощью энергетических диаграмм, на которых показаны относительные энергии электронов

(энергии их связи с ядром) на разных орбиталах и разных энергетических уровнях. Достоинство энергетических диаграмм — в их наглядности.

На энергетических диаграммах (рис. 15.1) вертикальные линии — оси энергии; горизонтальные черточки символизируют орбитали; кружками на черточках условно изображены электроны. Чем ниже на оси энергий расположена орбиталь, тем больше энергия связи электрона с ядром, тем более она отрицательна. И наоборот, чем дальше электрон находится от ядра, тем меньше его энергия связи с ядром, тем больше ее алгебраическое значение. В этом случае говорят, что электрон занимает более высокий энергетический уровень. На бесконечном расстоянии от ядра энергия притяжения равна нулю; по мере приближения электрона к ядру она становится все более отрицательной.

На энергетических диаграммах видно, как выполняются правила заполнения орбиталей электронами.

1. Сначала заполняются орбитали с самой низкой энергией, которые наиболее близки к ядру, так что это обеспечивает наименьшую энергию всей системы двух электронов.

2. На одной орбитали находится не более двух электронов.

3. Если орбитали имеют равную энергию (т. е. имеются одинаковые орбитали на данном энергетическом уровне, например,  $p$ -орбитали), то заполняется максимальное их число — ведь электроны одноименно заряжены и потому отталкиваются один от другого.

Энергетические диаграммы показывают также, что с увеличением заряда ядра энергетические уровни всех орбиталей поникаются (см. рис. 15.1). Это сопровождается соответствующим уменьшением размера атома.

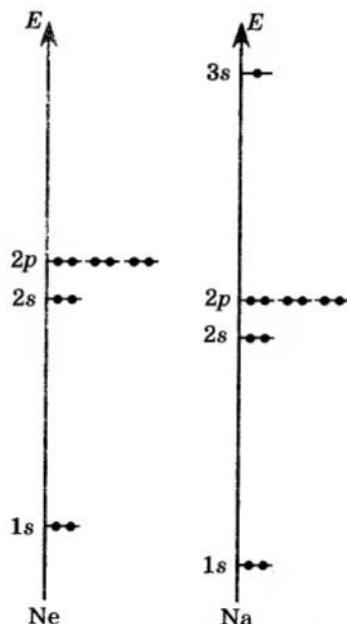


Рис. 15.1. Энергетические диаграммы атомов неона и натрия

## Образование химической связи

В атоме движение электрона описывается атомной орбиталью (АО). В молекуле — молекулярной орбитальной (МО). Переход электрона с АО на МО означает понижение энергии системы с образованием химической связи. Молекулярная орбиталь возникает в результате перекрытия АО, которые частично заполнены электронами.

Единственное и непринципиальное отличие АО от МО состоит в том, что первая определяет движение электрона в электрическом поле одного ядра, в атоме, а вторая — в поле нескольких ядер, в молекуле. Поэтому свойства МО те же, что и АО, в частности, на одной орбитали не может быть больше двух электронов. Заполняются электронами МО по тем же законам, что и АО.

Как и для АО, для МО могут быть использованы энергетические диаграммы, на которых показаны значения относительных энергий электронов в молекуле на разных орбиталах. На рисунке 15.2 показано перекрывание АО и образование

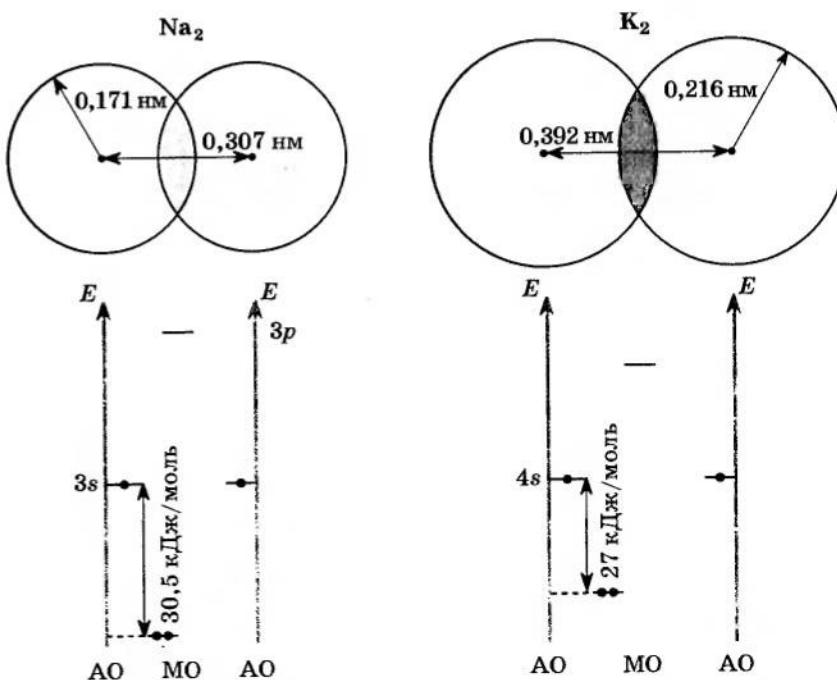


Рис. 15.2. Перекрывание АО и энергетические диаграммы МО в молекулах  $\text{Na}_2$  и  $\text{K}_2$

ние MO в молекулах, образованных атомами с разными радиусами (*в каком случае и почему энергия связи больше?*).

Если энергия электронов на MO меньше, чем на AO, т. е. если при переходе электрона из атома в молекулу энергия выделяется, то такая MO называется по очевидной причине **связывающей**.

На энергетической диаграмме связывающая MO располагается ниже, чем исходные AO.

Если же энергия электронов на MO больше, чем на AO, т. е. при переходе электрона из атома в молекулу энергия должна поглощаться, то такая MO называется **антисвязывающей** (разрыхляющей).

Химическая связь образуется (молекулярная система имеет меньшую энергию, чем исходные атомы), если на связывающих орбиталах находится больше электронов, чем на антисвязывающих.

В образовании связи не участвуют AO внутренних заполненных энергетических уровней, содержащие по два электрона (при их перекрывании число электронов на связывающих и антисвязывающих MO оказывается одинаковым). Связь образуется при перекрывании только AO внешнего уровня, который поэтому называется **валентным**. Соответственно, электроны, находящиеся на этом уровне, называются валентными.

В заключение вспомните основные классы неорганических веществ с помощью таблицы 15.2.

?

1. Приведите два примера химических реакций, которые вы наблюдали дома, или в школе, или где-нибудь еще. Если сможете, напишите их уравнения.

2\*. Сколько химических элементов существует?

3\*. Сколько существует химических веществ?

4\*. Сколько существует химических реакций?

5. Приведите пример очень медленной химической реакции, которую невозможно наблюдать непосредственно.

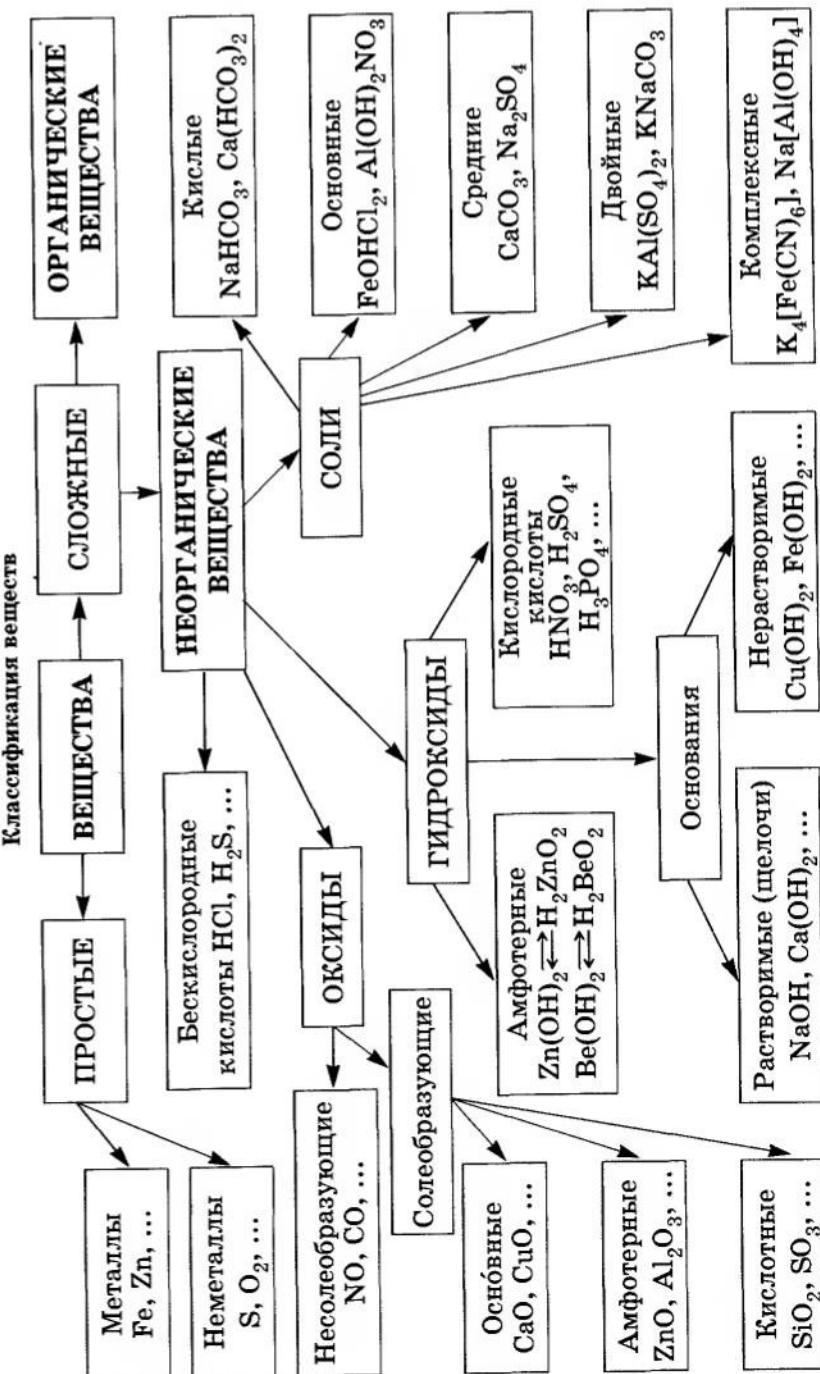
6. Приведите пример очень быстрой химической реакции (взрыв).

7. Приведите пример химической реакции, скорость которой вы могли бы экспериментально измерить. Опишите соответствующий эксперимент.

8. Приведите два примера экзотермических реакций, применяемых для получения энергии.

9. Приведите два примера эндотермических реакций.

Таблица 15.2



**10.** Заполните таблицу (перерисовав ее предварительно в тетрадь, но не всю, а только те строчки, которые вам укажет учитель); первые три строчки — образец заполнения.

Таблица 15.3

№ п/п	Химические формулы смеши- ваемых веществ	Образу- ется смесь	Образу- ется раствор	Происходит химическая реакция по уравнению
1	Na, H <sub>2</sub> O			2Na + 2H <sub>2</sub> O = 2NaOH + H <sub>2</sub>
2	SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	+		
3	NaCl, H <sub>2</sub> O		+	
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (спирт), I <sub>2</sub>			
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> O			
6	CaCO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O			
7	CaCO <sub>3</sub> , HCl			
8	HCl, H <sub>2</sub> O			
9	Zn, Cu			
10	Zn, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
11				
12				
13				
14				

**11.** Каковы валентности водорода и кислорода в воде?

**12\*.** Содержание какого химического элемента в воде больше — водорода или кислорода? Проведите количественный расчет.

**13.** Смесь, содержащую по 1 г водорода и кислорода, подожгли. Определите массы веществ, оставшихся в реакционном сосуде.

**14\*.** Смесь, содержащую по 1 л (н. у.) водорода и кислорода, подожгли. Определите объемы веществ (н. у.), оставшихся в реакционном сосуде.

**15\*.** Какова массовая доля электронов в атоме?

**16.** Укажите общее число электронов и число валентных электронов в атомах следующих химических элементов: H, He, Li, C, N, O, F, Ne, Na, Al, S, Cl, K, Ca, Rb, Br, Cs, I.

**17\*.** В атоме кислорода имеется ... электронов. Сколько атомных орбиталей они занимают?

**18\*.** В атоме натрия имеется ... электронов. Сколько атомных орбиталей они занимают?

**19.** В атоме калия имеется ... электронов. Сколько атомных орбиталей они занимают?

**20.** В атоме хлора имеется ... электронов. Сколько атомных орбиталей они занимают?

**▲ 21.** Нарисуйте, приблизительно соблюдая масштаб (т. е. правильно указывая относительное положение АО на энергетической оси), энергетические диаграммы атомов Li, Na, F, Cl.

## Строение вещества

В химические взаимодействия вступают не отдельные атомы или молекулы, а **вещества**. Поэтому, прежде чем продолжить изучение химических элементов, необходимо несколько более детально познакомиться со строением вещества.

Как вы уже знаете, при заданных условиях вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом, жидким или газообразном.

Существует, кроме того, еще не очень широко известное так называемое жидкокристаллическое состояние вещества, которое мы рассмотрим ниже.

Некоторые ученые считают еще одним состоянием вещества плазму, которая образуется, например, в пламени. С нашей точки зрения, плазма — не вещество, а смесь положительно заряженных ионов и электронов, оторванных от атомов и молекул под действием высокой температуры. В частности, наше Солнце состоит из плазмы, во всяком случае в своих внешних частях. Можно ли плазму считать агрегатным состоянием вещества? Это предмет не спора, а выбранного определения. Ведь свойства плазмы не зависят от ее названия, не правда ли?

При определенных условиях возможно одновременное существование вещества в двух и даже трех состояниях. Например, при 0 °C существуют одновременно лед и вода.

В главе 5 мы обсуждали газообразное состояние вещества, основная особенность которого заключается в слабом взаимодействии между составляющими газ частицами — атомами (например, в случае благородных газов) или молекулами (*приведите два-три примера*), обусловленном большими расстояниями между ними.

### § 16.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Кристаллическая решетка  
Стеклообразное состояние  
Аллотропные модификации

Любое химическое вещество образовано большим числом одинаковых частиц или групп частиц (атомов, молекул, ионов), которые обладают одинаковыми свойствами и поэтому связаны между собою одинаково во всем объеме вещества. При достаточно низкой температуре, когда тепловое движение частиц затруднено, такое одинаковое взаимодействие приводит к образованию периодически повторяющейся в пространстве структуры — **кристаллической решетки**. Вы видели эту структуру на фотографии, сделанной при помощи электронного микроскопа (рис. 10.1).

На рисунке 16.1 приведено несколько примеров простейших кристаллических структур. Мы видим упорядоченное расположение частиц в пространстве: молекул ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ), атомов ( $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{W}$ ), ионов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiH}$ ).

Внутреннее упорядочение строения проявляется во внешней форме кристаллов. Несколько примеров вы видите на рисунке 16.2.

Если скорость роста кристаллов (скорость кристаллизации) во время охлаждения жидкого вещества мала (это имеет место в случае образования сложных кристаллических структур), то при застывании вещества процесс упорядочения структуры может не успеть произойти. В этом случае возникает **стеклообразное состояние** вещества. Примером такого состояния служит обычное стекло, которое и дало название ему.

Очень часто одно и то же вещество в зависимости от условий (температура, давление, скорость кристаллизации, способ получения и др.) существует в различных кристаллических формах, которые называются **аллотропными модификациями**. Так, на рисунке 16.1 показаны две кристаллические структуры, которые может иметь железо

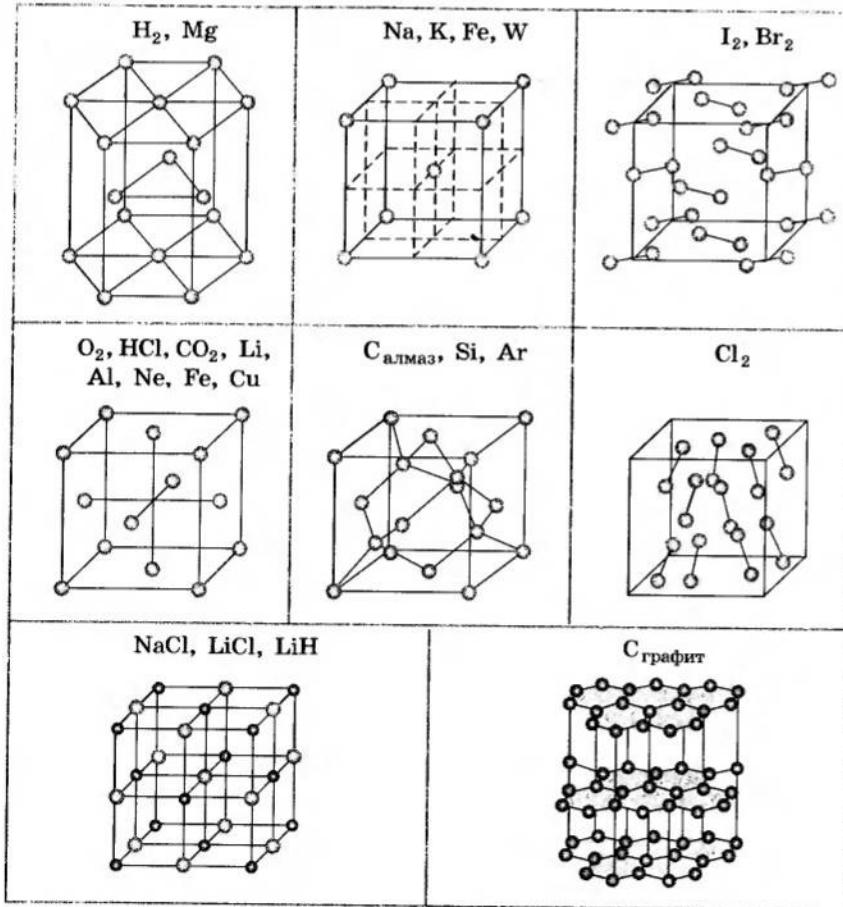


Рис. 16.1. Кристаллические решетки некоторых веществ

(найдите их). Алмаз, графит, фуллерен (рис. 19.34) — пример аллотропии углерода.

Свойства кристаллических веществ в значительной степени зависят от строения их кристаллов, что особенно наглядно проявляется в различии свойств аллотропных модификаций. Например, алмаз прозрачен (во всяком случае, ювелирный), тверд, а графит имеет черный цвет, мягок.

Аллотропные модификации различаются также и в химическом отношении. Наиболее яркий пример — фосфор. Его белая модификация весьма реакционноспособна. Он са-



Рис. 16.2. Кристаллы

мовоспламеняется на воздухе, чрезвычайно ядовит. И хотя первые спички, в которых он использовался, легко зажигались, от них вскоре отказались, так как эти спички загорались не только тогда, когда нужно. Кроме того, высокая химическая активность обусловила высокую ядовитость белого фосфора. Другой модификацией этого вещества является красный фосфор. С его более безопасными свойствами вы знакомы — он входит в состав спичечных головок и намазки на спичечных коробках.

Ранее вы уже встречались с явлением аллотропии у кислорода (*какие аллотропные модификации имеет кислород?*) и отмечали связь между прочностью молекул и их реакционноспособностью.

Свойства твердых веществ зависят не только от строения их кристаллов, но в первую очередь от характера химической связи между образующими его частицами — молекулами, или атомами, или ионами. Соответственно по типам связи различают кристаллы с молекулярной, атомной и ионной структурой.

Кристаллы — твердые тела, частицы которых (молекулы, атомы или ионы) образуют периодически повторяющуюся в пространстве структуру — кристаллическую решетку. В зависимости от того, из каких частиц состоят решетка, различают молекулярные, атомные и ионные вещества.

?

- 1\*. В тексте сказано о «большом числе» структурных частиц вещества. Что значит слово «большой»? Это сколько — 100? 1000? 100 000? Или еще больше?
- 2\*. Что значит «достаточно низкая температура» для вещества, необходимая, чтобы оно находилось в твердом состоянии?
3. Что такое кристаллическая решетка?
- ▲ 4\*. Какое вещество более реакционноспособно — алмаз или графит?
- ▲ 5\*. Какое вещество механически болееочно — белый или красный фосфор?
6. Какое вещество химически более активно — кислород или озон? Почему?
7. Приведите два примера кристаллических веществ.
8. Приведите два примера веществ с молекулярной кристаллической решеткой.
9. Приведите два примера веществ с атомной кристаллической решеткой.
10. Приведите два примера веществ с ионной кристаллической решеткой.

## § 16.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Выберите из примеров кристаллических веществ, приведенных на рисунке 16.1, вещества с молекулярной кристаллической решеткой и скажите, в каком агрегатном состоянии они находятся при комнатной температуре.

Окажется, что большинство из них газы ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Ar$ ,  $Ne$ ), одно — жидкость ( $Br_2$ ), одно — твердое тело ( $I_2$ ). Если проанализировать их физические свойства, можно прийти к выводу, что вещества с молекулярным строением обладают непрочной решеткой, которая разрушается уже при невысоких температурах (*вспомните также возгонку иода, рис. 16.3*).

В прошлом году с этих позиций мы объясняли температуры плавления галогенов — веществ с молекулярными структурами (если у вас имеется возможность, обратитесь еще раз к рис. 12.3 в учебнике 8 класса).

Вы видите, что с ростом молекулярной массы прочность кристаллов галогенов увеличивается, о чем говорит повышение температур плавления (при которых кристаллы разрушаются, плавятся). Это общее правило.

Таким образом, молекулярные вещества с малыми молекулами плавятся (и кипят) при более низких температурах, чем вещества с большими молекулами. И так как большинство известных молекулярных веществ (это почти все органические соединения\*) состоит из многоатомных молекул, то большая часть этих веществ при комнатной температуре твердые, но все они легко плавятся и механически непрочны (парафин — наглядный пример).

Следует иметь в виду, что реакционная способность молекулярных веществ зависит не от прочности решетки, т. е. от *межмолекулярных связей*, а от прочности *внутримолекулярных связей* — именно последние разрываются при химическом взаимодействии.

Вероятно, вы обратили внимание на то, что мы отнесли к молекулярным веществам аргон и неон, кристаллы которых образованы атомами этих элементов. Пусть вас это не удивляет. Вспомним, что для образования химической связи между атомами необходимо перекрывание не полностью занятых электронами атомных орбиталей. А у  $Ne$ ,  $Ar$  и других элементов VIIIА-группы таких орбиталей нет. Все орбитали внешнего уровня имеют по два электрона (всего восемь электронов), т. е. химические связи (молекулярные орбитали) образоваться не могут. Связи между атомами в этих веществах такие же слабые, как между молекулами в молекулярных веществах. Поэтому можно говорить, что инертные газы образованы одноатомными молекулами; по своим свойствам они соответствуют веществам с молекулярной структурой.

\* С органическими соединениями вы познакомитесь в главе 20, а более детально будете их изучать в старших классах.

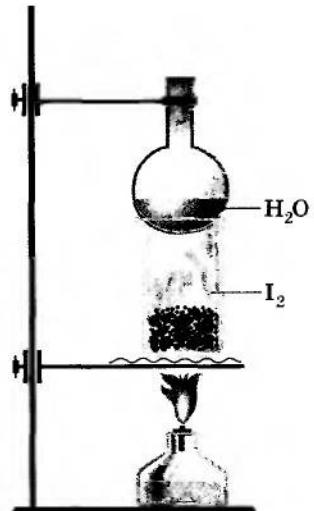


Рис. 16.3. Возгонка иода

Вещества с молекулярной кристаллической решеткой образуют относительно легкоплавкие и механически непрочные кристаллы.

?

1. Сформулируйте правило о связи между молекулярными массами и относительными температурами плавления молекулярных веществ.

▲ 2\*. Кислород получают испарением жидкого воздуха. В каком порядке происходит испарение компонентов (азот, кислород) из жидкого воздуха?

3. Как изменяются температуры плавления молекулярных веществ в ряду HCl, HBr, HI (увеличиваются или уменьшаются)? Ответ мотивируйте.

▲ 4. Углерод образует с водородом ряд соединений с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , называемых углеводородами. Постройте график зависимости их температур кипения и плавления от молекулярной массы (необходимые данные приведены в таблице 16.1) и определите, в каком агрегатном состоянии они находятся при комнатной температуре.

Таблица 16.1

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{\text{пл}}$	-182	-183	-188	-138	-130	-95	-91	-57	-54	-30
$t_{\text{кип}}$	-161	-89	-42	-0,5	+36	69	98	125	151	174
$n$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$t_{\text{пл}}$	-26	-10	-5	+6	10	18	22	28	32	37
$t_{\text{кип}}$	196	216	235	254	271	287	303	317	330	343
$n$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$t_{\text{пл}}$	42	44	48	51		61	59			66
$t_{\text{кип}}$	358	370	382	394			427			457
$n$	31	32	33	34	35	40	50	60	70	100
$t_{\text{пл}}$	68	69			74	81	92	99	105	115
$t_{\text{кип}}$	466	475			501					

▲ 5. Пользуясь данными таблицы 16.1, определите температуру плавления парафина — материала, состоящего в основном из смеси углеводородов, состав которых колеблется от  $C_{19}H_{40}$  до  $C_{35}H_{72}$ .

▲ 6. Какое вещество кипит при более низкой температуре:  $CO_2$  или  $CO$ ?  $SO_2$  или  $SO_3$ ?

## § 16.3. АТОМНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Металлы

Неметаллы (диэлектрики)

Полупроводники

В примерах кристаллических структур на рисунке 16.1, наряду с веществами, имеющими молекулярную кристаллическую решетку, представлены вещества с атомной структурой. Способ их образования мы ранее рассмотрели на примере электронного строения щелочных металлов (§ 13.2).

На рисунке 13.4 (найдите его) было показано, в каких случаях образуются молекулярные и атомные структуры. Было показано, как в атомных веществах при перекрывании атомных орбиталей образовавшиеся молекулярные орбитали объединяются в зоны (см. рис. 13.5).

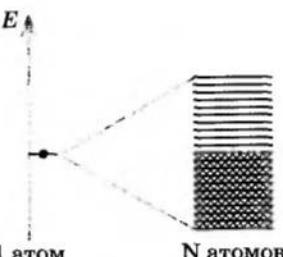
Это значит, что каждая МО представляет собой область, где электрон находится в поле всех ядер всех атомов данного кристалла. Можно сказать, что в атомном (неважно, металлическом или неметаллическом) кристалле электроны «коллективизированы».

Среди атомных веществ, приведенных на рисунке 16.1, есть металлы (сколько?) и неметаллы. Эти вещества (металлы и неметаллы), как вы видите, не отличаются по структуре кристаллов; они не отличаются и по механизму образования химической связи между атомами. Единственное отличие в строении металлов и неметаллов — степень заполнения электронами энергетической зоны, образованной молекулярными орбиталями.

У металлов в ней есть свободные МО, и электроны, переходя с одной орбитали на другую, могут изменять свою энергию, обеспечивая тем самым электропроводность.

В неметаллах зона заполнена электронами целиком, и они не могут принимать участие в электропроводности, так как не могут изменять свою энергию.

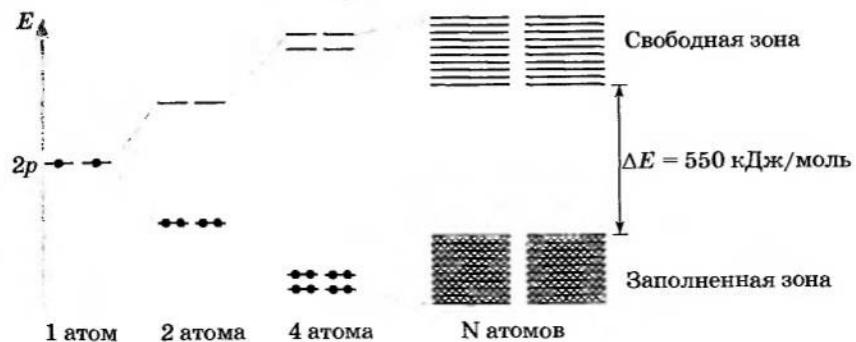
На рисунке 16.4 приведена схема электронного строения металла (на примере щелочного), показывающая, что энергетические уровни в пределах одной зоны молекулярных орбиталей не все заняты электронами (занятые уровни заштрихованы) и электроны с нижних уровней могут легко переходить на свободные верхние, поскольку уровни располагаются близко друг к другу.



**Рис. 16.4.** Энергетическая зона в щелочных металлах

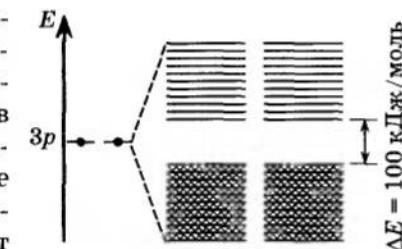
На рисунке 16.5 показано образование зон молекулярных орбиталей и их заполнение электронами на примере алмаза. Вы видите, что в этом случае нижняя энергетическая зона заполнена целиком, а чтобы перевести электрон в верхнюю свободную зону, необходима слишком большая энергия — 550 кДж/моль. Алмаз поэтому является электрическим изолятором.

У кремния (*найдите его в периодической системе и убедитесь, что он имеет такие же валентные AO, как и углерод*), как показывает рисунок 16.6, энергетическая щель между зонами (она называется «запрещенной зоной») мала, и электроны сравнительно легко ее преодолевают за счет теплового движения. Кремний обладает свойствами так называемого полупроводника: его электронное строение — как у неметалла, и в то же время возможна электропроводность как у металла за счет перехода электронов в верхнюю зону.



**Рис. 16.5.** Энергетические зоны в алмазе

На особых свойствах полупроводников, главным образом кремния и германия, основана вся современная электронная техника, в том числе вычислительная.



**Рис. 16.6.** Энергетические зоны в кремнии

В заключение отметим, что атомные кристаллы образуют не только простые вещества, как можно было заключить из большинства приведенных в тексте примеров, но и многие сложные. Так, атомную решетку имеет карбид кремния SiC (карборунд — одно из самых твердых веществ, поэтому он применяется в качестве абразива), карбид железа  $Fe_3C$  (составная часть чугуна), нитрид бора BN (боразон — вещество, по твердости близкое и иногда превышающее твердость алмаза), соединение кобальта с самарием  $SmCo_5$  (основа сверхсильных постоянных магнитов) и многие другие. Среди них нитрид титана TiN. Очень твердое вещество, которое используется в шлифовальных кругах. Из-за красивого золотистого цвета он был применен вместо золота на куполах храма Христа Спасителя в Москве.

В атомном кристалле образуется общая система молекулярных орбиталей. В зависимости от степени их заполнения электронами вещества являются металлами, диэлектриками<sup>\*\*</sup> или полупроводниками.

\* Некоторые органические молекулы электропроводны (например, полиацетилен).

**\*\* Диэлектрики** — вещества, не обладающие электронной проводимостью, очень плохо проводят электрический ток.

?

- ▲ 1\*. Атомными или молекулярными кристаллическими решетками обладают аргон и неон?
- ▲ 2\*. Почему в неметаллах энергия электронов не может изменяться?
- 3. Нарисуйте энергетическую диаграмму атома натрия.
- ▲ 4. Сколько AO в атоме натрия занято электронами? Сколько из них валентных?
- ▲ 5. Сколько связывающих и антисвязывающих MO в молекуле  $\text{Na}_2$ ?
- ▲ 6. Сколько связывающих и антисвязывающих MO в кристалле натрия массой 23 мг?
- 7. Нарисуйте энергетические диаграммы атомов углерода и кремния.
- ▲ 8\*. Почему на энергетической диаграмме атома углерода, приведенной на рисунке 16.6, из четырех AO внешнего уровня показаны только две  $2p$ -АО?
- ▲ 9\*. Поясните: что такое запрещенная зона? В отношении чего она запрещена?
- ▲ 10\*. Нарисуйте зонную структуру кристалла германия. Где большая ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  — у Si или Ge? (Вывод сделайте на основании положения в периодической системе C, Si и Ge.)
- 11\*. Какой кристалл механически прочнее — алмаза или кремния? Ответ обоснуйте по аналогии со сравнительными свойствами щелочных металлов (§ 13.2).
- 12\*. Почему при переходе в пределах групп периодической системы сверху вниз температуры плавления щелочных металлов уменьшаются, а галогенов увеличиваются?

## § 16.4. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

### Ионные соединения

Обсуждая взаимодействие натрия с хлором (§ 12.3), мы показали, как образуется ионная кристаллическая решетка (рис. 12.5—12.7).

Ионным строением обладает большинство соединений металлов с неметаллами, с которыми вы встретитесь в нашем курсе химии.

Объяснение этому факту — образованию ионной связи именно между металлами и неметаллами вы найдете, обратившись к энергетическим диаграммам таких соединений (рис. 12.5 и 12.10).

Простейшие примеры кристаллов, образованных ионами одновалентных элементов, приведены на рисунке 16.1. Такую же решетку могут иметь и другие вещества, например оксиды кальция  $\text{CaO}$ , магния  $\text{MgO}$ , железа (II)  $\text{FeO}$  с другими зарядами ионов (какими?).

Узлах кристаллической решетки могут находиться и сложные ионы, состоящие из нескольких атомов. Например, кристалл основания гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  состоит из ионов  $\text{Na}^+$  и гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . Точно так же образованы кристаллы других оснований; именно наличие в них иона  $\text{OH}^-$  определяет их принадлежность к классу оснований и общность свойств.

Ионными соединениями являются все соли. Их кристаллы построены из положительно заряженных ионов металлов и отрицательно заряженных кислотных остатков. Например, хлорид натрия  $\text{NaCl}$  состоит из ионов  $\text{Na}^+$  и ионов  $\text{Cl}^-$ , сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — из ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , фторид кальция  $\text{CaF}_2$  — из ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^-$ . Как видно из этих примеров, заряды ионов численно равны валентностям соответствующих атомов или групп атомов.

Ионная кристаллическая решетка образована положительно заряженными ионами металлов и отрицательно заряженными ионами неметаллов.

Заряды ионов численно равны валентностям соответствующих атомов или групп атомов.

?

1. Сколько ионов противоположного знака может присоединить (притянуть к себе) данный ион?
- 2\*. Сколько ионов  $\text{Cl}^-$  может присоединить к себе ион  $\text{Na}^+$ ?
- 3\*. С каким числом ионов  $\text{Cl}^-$  соединен ион  $\text{Na}^+$  в хлориде натрия?
- 4\*. Что такое «узел кристаллической решетки»?
5. Какие частицы находятся в узлах кристаллической решетки меди? оксида углерода (IV)? гидрида лития? (См. рис. 16.1.)
6. Какие вещества называются основаниями?
7. Какие вещества называются солями?
- 8\*. Почему основания являются ионными соединениями?
9. Почему соли являются ионными соединениями?

10. Кислотными остатками каких кислот являются ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ?

11. Из каких ионов построены кристаллы следующих соединений (укажите заряды соответствующих ионов):  $\text{NaN}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ?

12\*. Сравните агрегатные состояния солей, оснований и кислот при комнатной температуре, например  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чем можно объяснить различие?

## § 16.5. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

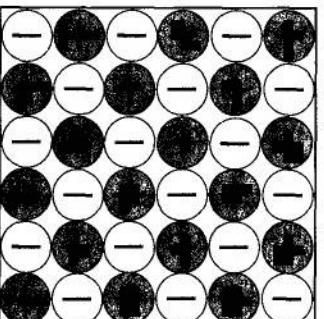
### Конденсированное состояние

При низких температурах для веществ устойчиво твердое состояние. Конечно же «низкая» температура для каждого вещества будет своя.

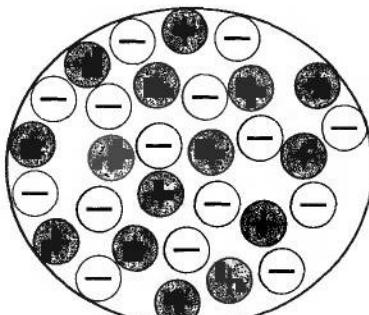
Самой низкой температурой плавления обладают молекулярные вещества, состоящие из самых легких молекул, а именно — водород  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$ , температуры плавления которых равны  $-259,2$  и  $-271,4$   $^{\circ}\text{C}$  соответственно. Вещества с самыми высокими температурами плавления имеют атомные кристаллические решетки; среди простых веществ это графит с температурой плавления около  $3700$   $^{\circ}\text{C}$ , металл вольфрам ( $t_{\text{пл}} = 3420$   $^{\circ}\text{C}$ ), а среди сложных, например, карбид тантала  $\text{TaC}$  — одно из самых тугоплавких веществ на Земле с температурой плавления около  $3800$   $^{\circ}\text{C}$ .

При плавлении в результате усиления тепловых колебаний частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, последняя разрушается. Исчезает порядок в расположении составляющих ее частиц (атомов, ионов, молекул). В то же время сохраняется ближайшее окружение каждой частицы (например, положительный ион остается преимущественно окруженным отрицательными ионами), так что характер химической связи в веществе практически не изменяется (рис. 16.7). Таким образом, между твердым и жидким состояниями нет принципиальных различий. Их объединяют общим названием **коиденсирующее состояние вещества**.

Основное отличие твердого состояния от жидкого состоит в том, что в твердом веществе его атомы, молекулы или ионы находятся постоянно в узлах кристаллической решетки и



a



b

Рис. 16.7. Упорядоченность структуры ионного кристалла (a) и разрушение дальнего порядка и сохранение ближнего порядка при плавлении кристалла (b)

лишь испытывают тепловые колебания, а в жидкости они беспорядочно движутся, скользят относительно друг друга.

Важнейшее свойство жидкости как агрегатного состояния вещества — текучесть, т. е. способность жидкости принимать форму сосуда, в котором она находится.

Большая плотность (т. е. большое количество вещества в единице объема) в сочетании с высокой подвижностью составляющих ее частиц приводит к тому, что химические реакции с участием жидких веществ идут с более высокой скоростью (если под скоростью понимать количество, а не концентрацию превращающегося вещества в единицу времени), чем скорости реакций с участием газообразных веществ, которые обладают малой плотностью, или твердых веществ, частицы которых малоподвижны.

- ?
- ▲ 1. Что такое дальний порядок? ближний порядок?
  - 2. Что значит «низкая температура», при которой вещество находится в твердом состоянии (укажите численное значение для водорода, водорода, вольфрама)?
  - 3. Каковы молекулярные массы водорода и гелия?
  - 4\*. Фреоны (рабочее вещество в холодильных агрегатах и аэрозольных баллончиках)  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$  плавятся при температурах  $-94$  и  $-36$   $^{\circ}\text{C}$ . При какой температуре плавится каждый из указанных фреонов?
  - 5. Дайте определение конденсированного состояния вещества.

6. Что такое скорость химической реакции?
7. Как скорость химической реакции зависит от концентраций реагентов?
8. Как можно увеличить скорость реакции с участием твердых веществ?
9. Приведите 1—2 примера перевода веществ в жидкое (расплавленное или растворенное) состояние перед их химическим применением.
- 10\*. Назовите простые вещества, являющиеся жидкостями при обычных условиях.
- 11\*. В каком температурном интервале существует жидкая вода?

## § 16.6. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Многие показывающие устройства современной техники, например некоторые электронные часы, ноутбуки (портативные компьютеры), телевизоры и др. работают на жидких кристаллах.

В общем-то слова «жидкие кристаллы» звучат не менее необычно, чем «горячий лед». Однако и лед может быть горячим, так как при давлении более 10 000 атм водяной лед плавится при температуре выше 200 °C. Необычность сочетания «жидкие кристаллы» состоит в том, что жидкое состояние указывает на подвижность структуры, а кристалл предполагает строгую упорядоченность.

Жидкие кристаллы были открыты в конце XIX в., но по-настоящему были изучены и нашли применение лишь с 60—70 гг. XX в.

Представление о строении жидких кристаллов дает рисунок 16.8.

Если вещество состоит из многоатомных молекул вытянутой или пластинчатой формы и имеющих несимметричное строение, то при его плавлении эти молекулы ориентируются определенным образом друг относительно друга (их длинные оси располагаются параллельно). При этом молекулы могут свободно перемещаться параллельно самим себе, т. е. система приобретает свойство текучести, характерное для жидкости. В то же время система сохраняет упорядоченную структуру, обуславливающую свойства, характерные для кристаллов.

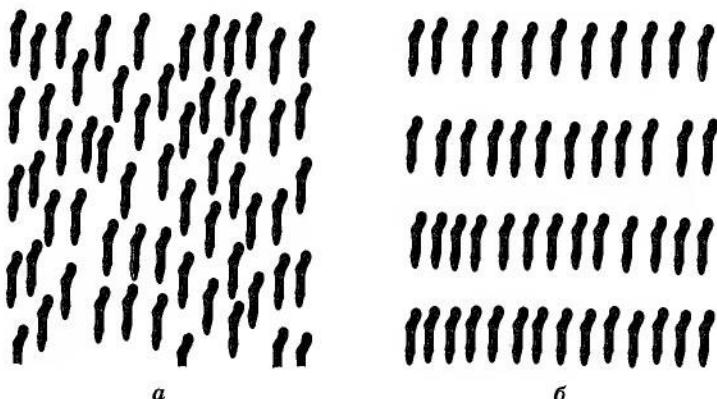


Рис. 16.8. Схемы возможных структур жидких кристаллов

Высокая подвижность такой структуры дает возможность управлять ею путем очень слабых воздействий (тепловых, электрических и др.), т. е. целенаправленно изменять свойства вещества, в том числе оптические, с очень малыми затратами энергии, что и используется в современной технике — в дисплеях часов, мобильных телефонов и др.

Жидкокристаллическое строение имеет большинство «жидкостей» и внутри- и межклеточных мембранных структур нашего организма.

?

1. Почему в применении жидких кристаллов важное значение придается малым затратам энергии на управление их свойствами?

## Глава 17

# Электролиты

### § 17.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электролиты

Неэлектролиты

Электролитическая диссоциация

Вы знаете о существовании веществ-металлов. Их отличительной особенностью служит способность проводить электрический ток с помощью электронов. Вы, конечно, знаете, что в технике электроэнергия передается по металлическим проводам (обычно изготовленным из меди или алюминия, а иногда серебра, золота, обладающих особенно высокой электропроводностью). В то же время электрический ток могут переносить не только электроны, но и любые другие заряженные частицы, в том числе ионы.

Вещества, которые обладают ионной электропроводимостью, называются **электролитами**.

Прочие вещества называются, естественно, **неэлектролитами**.

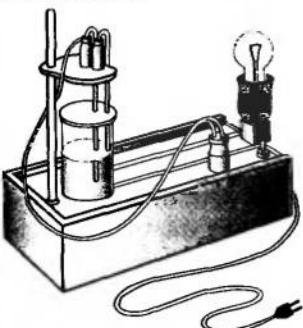


Рис. 17.1. Установка для определения электрической проводимости веществ

Электролиты представляют собой сложные вещества, состоящие из ионов — положительных и отрицательных, причем эти ионы должны обладать способностью к перемещению в веществе. Таким образом, для того чтобы узнать, является ли данное вещество неметалл (твердое, жидкое, раствор) электролитом, следует определить, проводит ли оно электрический ток.

Это можно сделать, используя простую установку, изображенную на рисунке 17.1, в которой указанием на прохождение электрического тока служит свечение электрической лампочки.

В главе 16 были описаны вещества, состоящие из ионов, — это соединения металлов с неметаллами. Среди них оксиды ( $\text{CaO}$  состоит из ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ ), гидроксиды ( $\text{KOH}$  — из ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{OH}^-$ ), соли бескислородных кислот ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ) и соли кислородсодержащих кислот ( $\text{BaSO}_4$  — из ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NaNO}_3$  — из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MgCO}_3$  — из ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  и т. д.).

Испытаем одно из ионных веществ, а именно гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , — является ли оно электролитом. Для этого поместим в фарфоровую чашечку немного твердого гидроксида натрия (из каких ионов он состоит?), прикоснемся к нему электродами прибора и обнаружим, что лампочка не загорается. Это означает, что хотя вещество и состоит из ионов, но в твердом состоянии они не перемещаются и потому не могут переносить электрический ток. Теперь нагреем чашку до расплавления гидроксида и опустим электроды в расплав. Лампочка загорается. Расплавленный едкий натр — электролит. То же можно сказать о всех других ионных веществах: они становятся электролитами в жидком состоянии. Посмотрите на рисунок 16.7. На нем показано, как при плавлении ионного кристалла его кристаллическая решетка разрушается и образуется жидкость, состоящая из подвижных ионов.

Иногда ионные вещества могут стать электролитами до расплавления, если температура так высока, что и в твердом состоянии становится заметной подвижность ионов в веществе. Например, в технике, особенно в самых передовых ее отраслях, все шире применяются твердые электролиты на основе оксидов алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , циркония  $\text{ZrO}_2$  и др. при температурах выше 700—1000 °C.

Повторим опыт с гидроксидом натрия, но вместо нагревания прибавим к нему дистиллированную воду, т. е. растворим его (рис. 17.2). Лампочка нашего прибора покажет, что раствор гидроксида натрия электропроводен. Это и понятно: ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ , из которых состоит гидроксид, переходят в раствор, где они подвижны и способны переносить электрический ток. То же относится к другим ионным веществам, растворимым в воде, — их водные растворы являются электролитами.

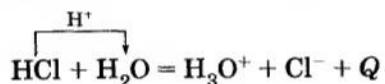
Третий случай образования электролитов (*а какие первые два?*) — химическая реакция. В дальнейшем мы ограничимся лишь реакциями с водой, чаще всего встречающимися на практике, хотя подобные реакции возможны и с другими веществами.



Рис. 17.2. Ионный кристалл  $\text{NaOH}$  переходит в водный раствор, в котором перемешаны ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

В качестве примера возьмем хлороводород  $\text{HCl}$  — газ, состоящий из молекул; никаких ионов в нем нет. Но испытаем на электропроводимость его водный раствор — соляную кислоту. Окажется, что соляная кислота — электролит.

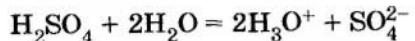
При растворении хлороводорода в воде происходит реакция (внешне о ее прохождении свидетельствует выделение теплоты):



В этой реакции атом водорода молекулы  $\text{HCl}$ , но только без своего единственного электрона, т. е. просто протон (*вспомни те электронное строение атома водорода*), перешел к молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Электрон атома водорода остался на атоме хлора, в результате образовался отрицательно заряженный ион  $\text{Cl}^-$ . Этот ион является кислотным остатком, который входит в состав хлоридов — солей хлороводородной (соляной) кислоты.

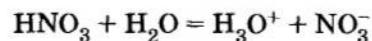
Молекула воды, к которой присоединился протон, превратилась в положительно заряженный ион оксоний\*  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Аналогичные реакции происходят при растворении всех других кислот, например:



\* Иногда вместо слова «оксоний» используют термин «гидроксоний». Это слова-синонимы.

(здесь образовалось два иона оксония, так как серная кислота двухосновная);



Процесс образования электролита, сопровождающийся появлением подвижных ионов\*, называют электролитической диссоциацией.

«Электролитической» — понятно, потому что образуется электролит. Слово «диссоциация» обозначает распад на составные части (например, при высокой температуре молекулы  $\text{H}_2$  распадаются, диссоциируют на атомы  $\text{H}$  — процесс термической диссоциации; то же может происходить и с любыми другими молекулами).

Раньше предполагалось, что при расплавлении или растворении в воде вещество распадается, т. е. диссоциирует на ионы. Теперь мы знаем, что никакого распада нет: ионные вещества переходят в раствор (или расплав в виде ионов), а другие вещества образуют ионы в результате химического взаимодействия с растворителем — водой. Но мы будем следовать традиции и использовать термин «электролитическая диссоциация» для процесса образования электролита.

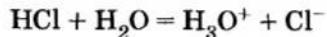
Так, принято говорить, что при растворении в воде хлорид натрия диссоциирует на ионы:



при растворении в воде хлороводорода он диссоциирует на ионы:



Последняя реакция требует пояснения. Выше мы записывали процесс образования ионов в растворе соляной кислоты так:



Это уравнение формально отличается от предыдущего на одну молекулу воды, которая в левой части представлена в свободном виде, а в правой соединена с протоном ( $\text{H}^+$ ). Правильно второе уравнение, но проще первое, и мы будем чаще пользоваться именно такой записью электролитической диссоциации

\* Здесь имеет место некоторая тавтология (т. е. повторение того же самого, хотя и другими словами, и потому излишнее), так как сам термин «ион» (введен Фарадеем) означает «идущий» (греч.).

кислот, но в необходимых случаях будем вспоминать, что в водном растворе ионов водорода  $H^+$  нет, а существуют только ионы оксония  $H_3O^+$ . Это общее правило: не записывать в уравнении реакции формулу молекулы растворителя, если она не изменяется в ходе реакции.

**Электролиты состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов, обладающих подвижностью; за счет подвижности ионов электролиты проводят электрический ток. Процесс образования электролита называется электролитической диссоциацией.**

?

1\*. Что такое едкий натр? (Это одно из технических названий данного вещества.)

▲ 2\*. Каким светом светится твердый электролит?

3. Что такое кислотный остаток?

▲ 4. Составьте электронную формулу иона  $Cl^-$ . Атом какого химического элемента имеет то же электронное строение?

5. Что такое основность кислоты?

6. Среди перечисленных ниже формул веществ укажите те, которые относятся к ионным соединениям:  $Cl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $HNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $H_2O$ ,  $KOH$ .

7\*. Из перечисленных веществ выберите те, которые состоят из ионов; укажите, из каких именно:  $CO_2$ ,  $NaOH$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $NH_3$ ,  $LiH$ ,  $HCl$ ,  $Na_2K$ .

▲ 8\*. То же задание, что и 7, но для веществ: вода, оксид бария, метан, карбонат натрия, серная кислота, хлорид калия, гидроксид кальция.

9\*. Укажите заряды ионов в соединении  $Al_2(SO_4)_3$ .

10. Напишите формулы веществ, в растворах которых содержатся ионы:

а)  $Ba^{2+}$  и  $Cl^-$ ; б)  $Fe^{3+}$  и  $NO_3^-$ ; в)  $Na^+$  и  $CO_4^{2-}$ .

▲ 11. Напишите формулы веществ, в растворах которых содержатся ионы:

а)  $Ca^{2+}$  и  $NO_3^-$ ; б)  $Al^{3+}$  и  $Cl^-$ ; в)  $H_3O^+$  и  $H_2PO_4^-$ ; г)  $Cr^{3+}$  и  $NO_3^-$ ; д)  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ ; е)  $K^+$  и  $MnO_4^-$ .

▲ 12\*. Приведите по три примера веществ, при растворении которых в воде образуются ионы:

а)  $Cl^-$ ; б)  $Fe^{3+}$ .

▲ 13. Напишите формулы трех солей соляной кислоты и укажите, какие ионы имеются в их водных растворах.

▲ 14\*. В водопроводной воде обнаруживаются ионы:  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ . Какие вещества (напишите их формулы) содержатся в водопроводной воде?

▲ 15\*. В морской воде обнаруживаются ионы:  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ . Какие вещества (напишите их формулы) содержатся в морской воде?

▲ 16\*. Исходя из определения электролитов, укажите три вещества-электролита из следующих:  $Na_2CO_3$  (кристаллический),  $Na_2CO_3$  (раствор),  $Na_2CO_3$  (расплав),  $HCl$  (газ),  $HCl$  (соляная кислота),  $O_2$  (раствор).

17. Напишите формулы трех веществ-неэлектролитов.

18. В стакане прибора для испытания электрической проводимости веществ (рис. 17.1) находятся:

а) водный\* раствор серной кислоты;

б) гидроксид железа (III);

в) вода;

г) углекислый газ (оксид углерода (IV)).

В каком случае загорится лампочка прибора при введении в стакан электродов?

▲ 19. Среди написанных химических формул выберите те, которые соответствуют веществам, при добавлении воды к которым лампочка прибора, определяющего электропроводность\*\* веществ, не загорится:

$CaCO_3$ ,  $KCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CuO$ .

▲ 20\*. К небольшим порциям ионных веществ ( $CaCO_3$ ,  $NaCl$ ,  $MgO$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ) добавили воду и опустили в нее электроды прибора, показанного на рисунке 17.1. В каких случаях лампочка загорится? Почему не во всех?

▲ 21. То же задание, что и 9, для веществ:  $NaOH$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $AgCl$ ,  $AgNO_3$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ .

\* В дальнейшем мы не будем о растворе вещества в воде говорить, что он водный, но именно это будем подразумевать. Так что слово «раствор» всегда будет обозначать «раствор вещества в воде», если не оговорено противное.

\*\* В химической литературе используются термины «электропроводимость» (происходит от «электрическая проводимость») и «электропроводность». В общем, это синонимы, но первый из них отсутствует в словарях русского языка, так что употреблять его без особой необходимости не следует.

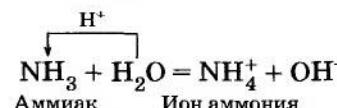
## § 17.2. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Кислоты  
Основания  
Амфолиты

В предыдущем параграфе мы установили, что общим для всех кислот при их взаимодействии с водой является образование иона оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (именно этот ион, в частности, вызывает изменение окраски индикаторов). Поэтому более точным определением класса веществ-кислот по сравнению с тем, которое было дано ранее (см. § 8.1), будет следующее:

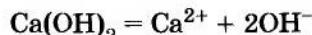
**К и с л о т о й** называется вещество, которое при взаимодействии с водой (при растворении в воде) образует ионы оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (или, упрощая, ионы водорода  $\text{H}^+$ ).

Взаимодействие с водой может происходить и иначе. Вода может не только присоединять протон, образуя ион оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , но и отдавать его, образуя гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ . Такая реакция, например, осуществляется при растворении в воде аммиака:



В этой реакции протон переходит от воды к аммиаку, в результате образуется ион аммония  $\text{NH}_4^+$  (название аналогично оксонию) и гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ .

Вспомните, при растворении каких еще веществ в воде образуется этот ион. Конечно, это гидроксиды металлов, т. е. основания (см. рис. 17.2). Процесс, происходящий при их растворении в воде, записывается так:



Общим для всех оснований оказывается наличие в их водных растворах гидроксид-иона  $\text{OH}^-$  (именно он изменяет цвет индикаторов). Поэтому дадим такое определение классу веществ — основаниям:

**О с н о в а н и е м** называется вещество, которое при взаимодействии с водой (при растворении в воде) образует гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ .

(Сравните это определение с данным в § 8.3. Какое из них обладает большей общностью?)

Поясним. При «взаимодействии» гидроксида натрия с водой образуется раствор гидроксида натрия, щелочь. Следовательно, согласно определению  $\text{NaOH}$  — основание.

При «взаимодействии» натрия с водой тоже получается раствор гидроксида натрия:

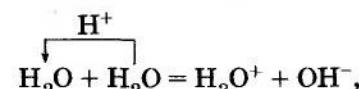


Следовательно,  $\text{Na}$  — основание?!

В данном параграфе под словом «взаимодействие» мы понимали образование раствора, но «взаимодействие» может быть и химическим. В нашем примере образуется раствор натрия, а гидроксида натрия.

Таким образом, при взаимодействии с одними веществами (*какими?*) вода присоединяет их протон, а с другими (*какими?*) может отдавать его.

И в чистой воде происходит реакция



в которой одновременно образуются и ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , определяющий принадлежность вещества к классу кислот, и ион  $\text{OH}^-$ , который дают основания. Подобные вещества называются амфолитами. О них мы поговорим позже.

**К и с л о т о й** при взаимодействии с водой образует ионы оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (упрощенно  $\text{H}^+$ ); основание при взаимодействии с водой дает гидроксид-ионы.

?

1. В чем состоит «взаимодействие» кислоты с водой?

2\*. В чем состоит «взаимодействие» основания с водой?

▲ 3\*. Укажите, какие из нижеперечисленных электролитов в водном растворе содержат катионы водорода:

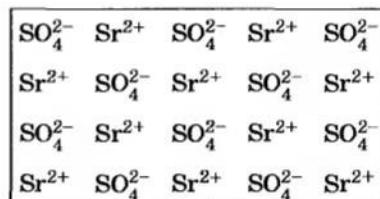
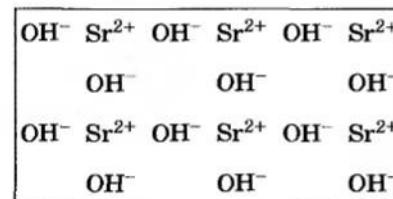
а) гидроксид лития;

б) серная кислота;

в) гидросульфат натрия  $\text{NaHSO}_4$ .

▲ 4. На приведенных ниже схемах условно, но с соблюдением стехиометрии (т. е. правильными количественными соотношениями)

изображены кристаллические структуры двух веществ. Какая из них принадлежит основанию?



5. Напишите формулы обоих веществ, приведенных в задании 4.

6. Напишите уравнение электролитической диссоциации основания, приведенного в задании 4.

▲ 7. Как можно различить экспериментально вещества из задания 4?

▲ 8\*. Из указанных формул водородсодержащих веществ выберите кислоты. Напишите уравнение реакции, происходящей при взаимодействии одной из них с водой:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ .

▲ 9\*. Какие химические свойства, присущие основаниям, проявляет водный раствор аммиака? Напишите уравнение реакции его с какой-либо кислотой. Каковы цвета лакмуса, метилового оранжевого, фенолфталеина в растворе аммиака?

10. При взаимодействии хлора с водой образуется раствор кислоты. Напишите уравнение соответствующей реакции (§ 12.5). Является ли хлор кислотой?

11. При взаимодействии калия с водой (напишите уравнение реакции) образуется раствор щелочи. Является ли калий основанием?

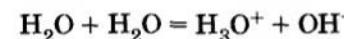
12. Мы говорим, что цинк растворяется в кислотах. Почему мы так говорим? Разве образуется раствор цинка? Напишите уравнение реакции цинка с какой-либо кислотой.

### § 17.3. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

- Химическое равновесие
- Обратимые реакции
- Закон действующих масс
- Степень диссоциации
- Константа равновесия
- Константа диссоциации

Нальем в стакан воду (именно воду, а не водный раствор каких-то веществ, т. е. дистиллированную воду) и испытаем ее на электропроводность. Несмотря на наличие в воде ионов (ка-

ких?), мы не заметим электропроводности дистиллированной воды. В чем дело? Дело в том, что ионов в чистой воде очень мало. Диссоциация воды



протекает в очень незначительной степени. Из каждого миллиарда молекул воды в ней участвуют лишь две, так что концентрация каждого из образующихся ионов составляет очень маленькую величину ( $1/10\ 000\ 000 = 10^{-7}$  моль/л), и этого количества ионов недостаточно, чтобы обеспечить заметную электропроводность.

Мы говорим, что вода — слабый электролит, подразумевая под этим, что она в незначительной степени диссоциирует на ионы.

Помимо воды, существует много других слабых электролитов, степень диссоциации которых, т. е. доля про-диссоциировавших молекул, мала.

На примере реакции диссоциации воды мы впервые встречаемся с реакцией, которая не проходит до конца. В реакционной смеси после окончания процесса имеются продукты реакции ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) и остается исходное вещество ( $\text{H}_2\text{O}$ ). «Окончание» процесса в данном случае не означает его остановки. Оно означает, что перестает меняться химический состав системы. Продолжается реакция диссоциации



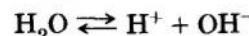
но с такой же скоростью происходит обратный процесс (ассоциации):



При этом в системе устанавливается химическое равновесие:



В упрощенной форме его можно записать так:



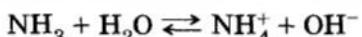
(Вспомните, что мы уже рассматривали установление равновесия между насыщенным раствором и растворенным веществом. В нем тоже противоположные процессы идут с одинаковой скоростью: сколько молекул (ионов, атомов) вещества пе-

реконструкция в раствор, столько же одновременно из него выделяется, см. § 7.6.)

Реакции, не доходящие до конца, т. е. приводящие к установлению равновесия, называются обратимыми. Для указания обратимости в уравнении реакции вместо знака равенства ставят знак  $\rightleftharpoons$ .

Реакция диссоциации воды является обратимой.

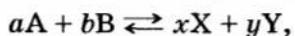
Другой пример обратимой реакции — взаимодействие с водой аммиака (найдите ее уравнение в предыдущем параграфе):



Свидетельством обратимости этой реакции могут служить щелочность раствора, доказываемая индикатором (наличие какого из продуктов реакции показывает индикатор?), и одновременно характерный запах нашатырного спирта (так называют водный раствор аммиака), который указывает на присутствие в реакционной системе одного из исходных веществ, а именно молекул  $\text{NH}_3$ .

Более обстоятельно о состоянии химического равновесия мы поговорим в § 19.2. Здесь только отметим, что количественно это состояние описывается законом действующих масс, установленным во второй половине XIX в.: в равновесной химической системе отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагентов есть величина постоянная, называемая константой равновесия.

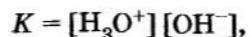
Для реакции, написанной в общем виде



закон действующих масс, т. е. выражение для константы равновесия  $K$ , представляется следующей формулой:

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b},$$

где величины в квадратных скобках обозначают молярную концентрацию (моль/л) указанных в них веществ или ионов. Если в реакции принимает участие растворитель, то его концентрация в приведенную формулу не входит, так как в процессе реакции она практически не меняется. Поэтому для равновесия диссоциации воды выражение константы равновесия имеет вид:



а для реакции аммиака с водой:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

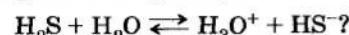
По-видимому, очевидно, что закон действующих масс относится только к обратимым реакциям.

Реакции, приводящие к установлению химического равновесия, называются обратимыми.

Состояние равновесия количественно описывается законом действующих масс: при равновесии отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагентов есть величина постоянная.

?

1. Дайте определение слабого электролита.
2. Что такое реакционная смесь?
- ▲ 3\*. Дайте определение константы равновесия.
- ▲ 4. Что такое константа диссоциации?
- ▲ 5\*. Сколько ионов оксония находится в 1 мл воды?
- ▲ 6. Сколько гидроксид-ионов находится в 1 мл воды?
7. Как доказать обратимость реакции



8\*. К какому классу веществ относится водный раствор сероводорода? Как он пахнет?

- ▲ 9. Напишите выражение закона действующих масс для взаимодействия с водой сероводорода. Какое из участвующих в реакции веществ и почему в этом выражении отсутствует?

## СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

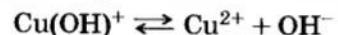
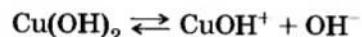
Слабый электролит

Сильный электролит

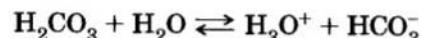
Из предыдущего параграфа вы узнали, что если взаимодействие вещества с водой, приводящее к образованию ионов, не проходит до конца и в растворе остаются молекулы исходного

вещества, т. е. процесс электролитической диссоциации обратим, то такое вещество называется слабым электролитом.

Помимо описанных в предыдущем параграфе воды и аммиака к слабым электролитам принадлежат почти все малорастворимые в воде основания (не щелочи), например гидроксид меди (II):



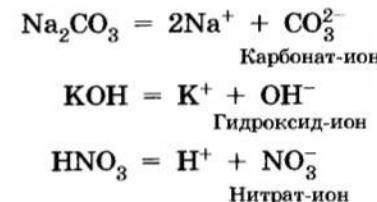
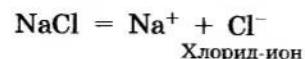
Некоторые кислоты — тоже слабые электролиты, например угольная:



Слабыми кислотами являются все употребляемые в пищу (уксусная, лимонная, яблочная и т. п.) или как лекарства (борная, ацетилсалициловая — аспирин и др.).

Слабые электролиты, которые представляют собой основания, содержащие два или более гидроксид-иона, а также многоосновные кислоты, диссоциируют ступенчато, причем обратимо по каждой ступени, как это показано выше для диссоциации гидроксида меди и угольной кислоты. При этом следует принять во внимание, что отщепление первого иона (диссоциация по первой ступени) происходит от нейтральной молекулы ( $\text{OH}^-$  от  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}^+$  от  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), а второго иона (диссоциация по второй ступени) — от противоположно заряженного иона ( $\text{OH}^-$  от  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{H}^+$  от  $\text{HCO}_3^-$ ). Очевидно, что отщепление второго иона происходит труднее, и соответственно диссоциация по второй ступени происходит в тысячи и десятки тысяч раз слабее, чем по первой.

Сильными электролитами называются вещества, молекулы которых в растворе отсутствуют. Диссоциация сильных электролитов происходит небратимо. К таким электролитам относится большинство солей (все, с которыми мы будем иметь дело в нашем учебнике), щелочи (растворимые в воде основания), а также сильные кислоты (вы уже знакомы с их примерами — соляной, серной, азотной кислотами). Уравнения электролитической диссоциации таких веществ записываются со знаком равенства:



Таким образом, сильные и слабые электролиты различаются по характеру их диссоциации: обратимо диссоциируют слабые и необратимо — сильные электролиты. Кроме того, слабые электролиты диссоциируют ступенчато (сравните уравнения диссоциации слабого электролита гидроксида меди (II) и сильного электролита карбоната натрия).

Напишем выражения для констант равновесия вышеуказанных обратимых реакций вместе с их численными значениями, взятыми из справочника:

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_1 = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Cu}(\text{OH})_2]} = ?$$

$$K_{II} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}^-]} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_I = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{II} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Численное значение константы диссоциации определяет силу электролита. Чем оно больше, тем больше концентрация ионов в растворе, тем сильнее электролит. Обратите внимание, что вода — очень слабый, на самом деле, один из слабейших электролитов. Также видно на примере угольной кислоты, что диссоциация по второй ступени происходит в значительно меньшей степени. Значение первой константы диссоциации для гидроксида меди не приведено, так как пока неизвестно.

Констант диссоциации не существует для сильных электролитов. Концентрация молекул в их растворах равна нулю, и в выражении для константы равновесия, если его попытаться написать, в знаменателе окажется нуль, что недопустимо: на нуль делить нельзя, как говорят математики.

Слабые электролиты образуют мало ионов в растворе; в их растворе сохраняются непрорассоциировавшие молекулы. Диссоциация слабого электролита обратима.

Сильные электролиты диссоциируют в растворе полностью, их диссоциация происходит необратимо.

?

1. Какие кислоты называются многоосновными? Приведите два примера.
2. Напишите уравнения электролитической диссоциации слабых электролитов:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- ▲ 3\*. Для каждого электролита из предыдущего задания укажите, каких ионов в их растворе больше и каких меньше всего.
- ▲ 4. Напишите выражения для констант последовательной диссоциации электролитов, приведенных в задании 2.
- ▲ 5\*. Какой из приведенных в тексте параграфа слабых электролитов самый сильный? самый слабый?
- ▲ 6\*. Какие ионы имеются в растворах следующих сильных электролитов:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ? Есть ли в этих растворах молекулы?
- ▲ 7. Для каждого электролита из предыдущего задания укажите, каких ионов в их растворе больше и каких меньше всего.
8. На этикетке бутылки с минеральной водой написано:  
Катионы:  $\text{Na}^+$  и др.  
Анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$   
Напишите формулы веществ, содержащихся в данном растворе.

## РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

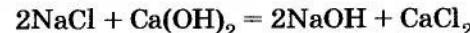
### § 17.5. ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Полное и сокращенное ионные уравнения реакции  
Сфера реакции

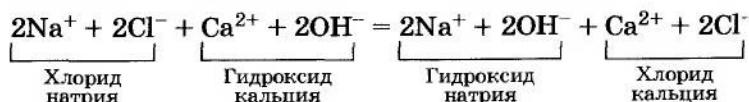
В растворах электролитов в химическое взаимодействие вступают ионы. Выясним, в каких случаях это происходит.

Солью водные растворы поваренной соли (хлорида натрия) и известковой воды (раствора гидроксида кальция). Что про-

изойдет? Внешних изменений мы не наблюдаем. А в растворе? Забыв об ионном строении этих веществ, можно написать



Но вспомнив, что все четыре вещества (хлорид и гидроксид натрия, хлорид и гидроксид кальция) — сильные электролиты, запишем уравнение реакции в ионном виде (также рассмотрите рис. 17.3):



Чем левая часть написанного уравнения реакции отличается от правой? Ничем, кроме порядка написания формул. Исходная смесь ионов не изменилась. Никакой химической реакции не произошло.

Вместо хлорида натрия возьмем соду (карбонат натрия). Смешаем ее раствор с известковой водой. Мы увидим, что реакция произошла (рис. 17.4). Между собой соединились карбонат-ионы (из соды) и ионы кальция (из гидроксида кальция), образовав нерастворимую (практически) в воде соль — карбонат кальция. (Взглянув на кусочек мела, вы лучше представите себе, о каком веществе идет речь.)

В ионном виде это можно записать так:

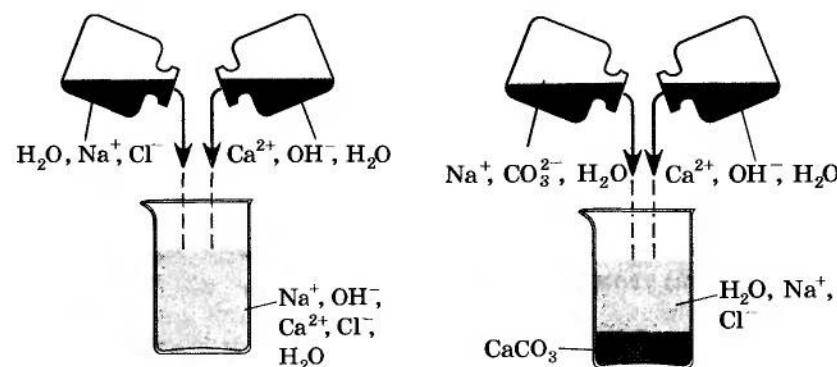
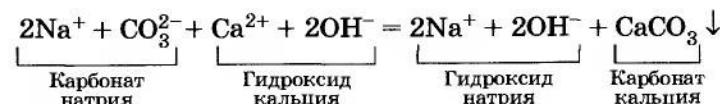


Рис. 17.3. «Взаимодействие» растворов хлорида натрия и гидроксида кальция

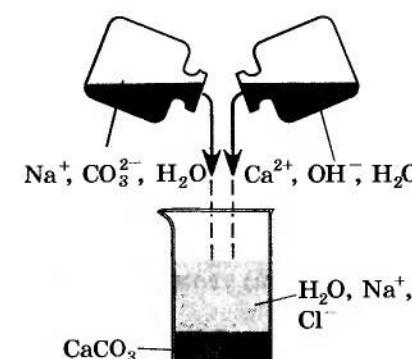
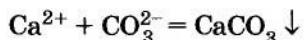


Рис. 17.4. Взаимодействие растворов карбоната натрия и гидроксида кальция

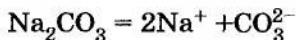
Если не указывать ионы, которые не принимали участия в реакции (как видно, это ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ ), то запись будет называться сокращенным ионным уравнением реакции:



Сокращенное ионное уравнение реакции имеет глубокий смысл. Оно отражает, что на самом деле происходит в растворе. Например, в данном случае оно показывает, что если в раствор одновременно попадают ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , независимо от того, в состав каких веществ они входили и при диссоциации каких веществ образовались, то происходит реакция образования карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ .

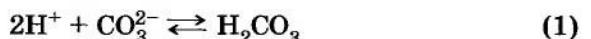
Эта реакция произошла в отличие от первой (*какой?*) потому, что соединившиеся ионы образовали малорастворимое вещество, выпавшее в осадок, т. е. ушедшее из сферы реакции. Это первый пример необратимой реакции в растворе электролита.

Второй пример — взаимодействие карбоната натрия с соляной кислотой. Прильем к раствору соды соляную кислоту. Мы увидим протекание реакции (*что именно мы увидим?*). Протанализируем ее. Для этого сначала запишем уравнения электролитической диссоциации взятых веществ-реагентов:



Теперь посмотрим, какие ионы могут взаимодействовать между собой. Естественно, что следует принимать во внимание возможность взаимодействия лишь разноименно заряженных ионов.

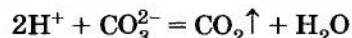
Ионы  $\text{Na}^+$  не могут взаимодействовать с ионами  $\text{Cl}^-$ , так как возможное соединение  $\text{NaCl}$  — соль, которая, как мы знаем, является сильным электролитом и в растворе существует только в виде отдельных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Могут взаимодействовать ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{H}^+$  с образованием слабой (т. е. малодиссоциированной) угольной кислоты:



Угольная кислота — очень непрочное соединение и практически немедленно разлагается на воду и кислотный оксид:



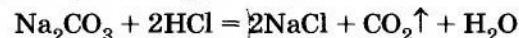
Диоксид углерода — известный вам углекислый газ покидает сферу реакции (его выделение мы и наблюдали в опыте). Сложив уравнения (1) и (2), мы получим суммарную запись уравнения реакции карбонат-ионов с ионами водорода:



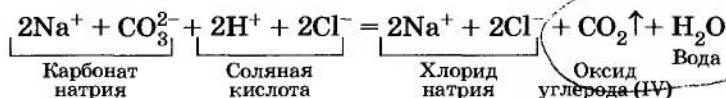
Покидающий сферу реакции газ не может вступить тем самым в обратную реакцию, следовательно, это еще один пример необратимой реакции.

Таким образом, реакция карбоната натрия с соляной кислотой может быть представлена:

молекулярным уравнением



полным ионным уравнением



Карбонат  
натрия

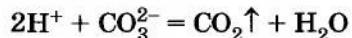
Соляная  
кислота

Хлорид  
натрия

Оксид  
углерода (IV)

Вода

или сокращенным ионным уравнением



Последнее уравнение, как и все сокращенные ионные уравнения, отражает суть рассматриваемой химической реакции: независимо от вещества, содержащего карбонат-ионы, и кислоты\* при их взаимодействии всегда будет выделяться углекислый газ и образовываться вода.

Таким образом, говоря о химизме процесса, следует пользоваться сокращенным ионным уравнением реакции. В то же время при расчетах количеств веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате реакции, необходима запись в молекулярной форме. А полное ионное уравнение используется только в учебных целях.

У вас мог возникнуть вопрос, почему при написании ионных уравнений вода представлена в виде молекул, а не ионов. Но вспомним, что вода — слабый электролит, причем очень слабый, так что основная форма существования воды — молекулярная (*на какое число молекул воды приходится один ион?*). Поэтому вода и другие слабые электролиты в ионных

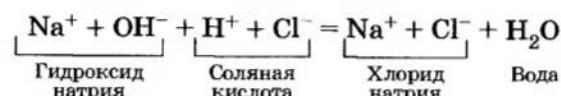
\* Отметим, однако, что кислота должна быть не слабее угольной, т. е. содержать в своем растворе больше ионов водорода, чем угольная.

уравнениях реакций, как правило, будут записываться в молекулярном виде и лишь в отдельных случаях — в ионном.

Следовательно, если в реакции образуется вода, то из сферы реакции уходят некоторые участники реакции, именно ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а это, как вы уже могли понять, является необходимым условием необратимости реакции.

Этот случай необратимых реакций — реакции нейтрализации, т. е. реакции между кислотами и основаниями, рассмотрим на примере взаимодействия гидроксида натрия и соляной кислоты.

Солью растворы данных веществ. (*Что наблюдается? Как можно доказать, что реакция все же прошла?*) Ионное уравнение происходящей реакции следует записать так:

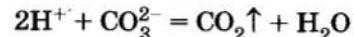


Вода, как только что говорилось, представлена в молекулярном виде вследствие малой степени диссоциации. Из раствора исчезают ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , как это ясно из сокращенного ионного уравнения:

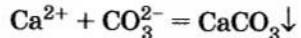


Итак, чтобы в растворе электролита произошла реакция (а она происходит с участием ионов), необходимо, чтобы хотя бы некоторые ионы уходили из сферы реакции. Это реализуется при выпадении осадка, выделении газа, образовании слабого электролита (очень часто — воды).

В рассмотренных выше примерах одна истинно необратимая реакция:



Другая реакция



практически необратимая, так как вещество карбонат кальция, выпавшее в осадок, лишь практически нерастворимо (как и другие «нерасторимые» вещества).

Практически необратимой является также реакция нейтрализации



так как продукт реакции — вода хотя и очень слабо, но все же диссоциирует.

Обратимыми чаще всего оказываются реакции с участием слабых электролитов, присутствующих среди реагентов и продуктов, так как сама диссоциация их обратима.

Реакции в растворах электролитов идут, когда участвующие во взаимодействии ионы полностью или частично уходят из сферы реакции (в виде осадка, газа или слабого электролита).

?

- 1\*. Что такое сфера реакции?
2. Что значит «малорастворимое вещество»? Приведите два примера.
3. Почему в уравнениях электролитической диссоциации гидроксида, хлорида и карбоната натрия, хлорида и гидроксида кальция, соляной кислоты использован знак равенства «=», а не обратимости « $\rightleftharpoons$ »?
4. Почему не следует принимать во внимание возможности взаимодействия одноименных ионов в растворах электролитов?
5. Какое ионное уравнение реакции называется полным?
6. Какое ионное уравнение реакции называется сокращенным?
7. Приведите три примера веществ, содержащих карбонат-ионы.
- 8\*. Какие реакции называются реакциями нейтрализации? Приведите пример (только не из текста параграфа).
9. В чем состоит сущность реакции нейтрализации?
10. Пользуясь таблицей растворимости, напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций (если они происходят) для следующих пар веществ:
 

1) $\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{BaCl}_2$ ;	6) $\text{K}_2\text{CO}_3$ и $\text{CaCl}_2$ ;
2) $\text{NaCl}$ и $\text{AgCl}$ ;	7) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{FeCl}_2$ ;
3) $\text{K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;	8) $\text{NaCl}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
4) $\text{FeSO}_4$ и $\text{NaOH}$ ;	9) $\text{K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .
5) $\text{HCl}$ и $\text{AgNO}_3$ ;	
11. Напишите полное ионное, сокращенное ионное и молекулярное уравнения реакции между карбонатом калия и серной кислотой.
12. При сливании водных растворов хлорида натрия и серной кислоты реакции не происходит. Докажите это с помощью записи сокращенного ионного уравнения предполагаемой реакции.
- ▲ 13. Одним из способов получения хлороводорода (§ 12.7) служит реакция
 
$$2\text{NaCl}_{\text{кп}} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ конц} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$$

Объясните возможность осуществления этой реакции, учитывая ответ на задание 12.

▲ 14. В реакции



слева (среди реагентов) имеется нерастворимое вещество (*какое?*), а справа (среди продуктов) — газ (*какой?*) и слабый электролит (*какой?*). Обратима или необратима эта реакция? Что действительно удаляется из сферы реакции?

15T. Реакция ионного обмена протекает до конца в результате образования газа при слиянии растворов:<sup>\*</sup>

- а) хлорида калия и нитрата натрия;
- б) гидроксида калия и соляной кислоты;
- в) карбоната натрия и серной кислоты;
- г) сульфата железа (III) и азотной кислоты.

16T. Реакция ионного обмена идет до конца между

- а) гидроксидом меди (II) и соляной кислотой;
- б) раствором сульфата железа (III) и гидроксидом цинка;
- в) гидроксидом алюминия и хлоридом натрия;
- г) растворами сульфата натрия и карбоната калия.

▲ 17T\*. Суммы всех коэффициентов в полном и сокращенном ионных уравнениях реакции между слабой сероводородной кислотой и избытком гидроксида калия соответственно равны

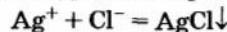
- а) 12 и 4; б) 10 и 3; в) 12 и 6; г) 10 и 6.

18. К какому типу реакций — соединения, разложения, обмена — относятся реакции, приведенные в этом параграфе?

19. Приведите два примера реакций, для которых сокращенное ионное уравнение выглядит так:



20T. Сокращенное ионное уравнение реакции



соответствует взаимодействию:

- а) серебра с хлором;
- б) серебра с соляной кислотой;
- в) оксида серебра с соляной кислотой;
- г) растворов нитрата серебра и хлорида натрия.

21T\*. Сокращенное ионное уравнение реакции



соответствует взаимодействию:

- а) азотной кислоты с карбонатом кальция;
- б) сероводородной кислоты с раствором карбоната натрия;
- в) соляной кислоты с раствором карбоната натрия;
- г) серной кислоты с оксидом углерода (IV).

\* Буква «Т» в номере задания означает, что задание составлено в тестовой форме. В этом случае надо выбрать единственный правильный ответ (фразу) из предложенных четырех.

▲ 22. Докажите (с помощью уравнений реакций), что следующие ионы не могут находиться в растворе одновременно:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ .

▲ 23. Укажите, какие четыре (или больше) иона из приведенных в задании 22 могут одновременно находиться в водном растворе.

▲ 24\*. В приборе для определения электрической проводимости веществ к раствору гидроксида бария по каплям прибавляли раствор серной кислоты. Что при этом наблюдалось? Объясните последовательные изменения в яркости свечения лампочки. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения данной реакции.

## § 17.6. КИСЛОТЫ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ

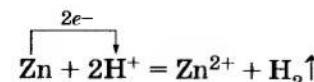
В главе 8 мы уже обсуждали свойства кислот, оснований, солей как определенных классов веществ. В этом и следующих параграфах мы сделаем это еще раз, углубляя наши представления с позиции теории электролитической диссоциации. (*Прежде чем идти дальше, вернитесь к § 8.1 и 17.2 и еще раз прочтайте их.*)

При растворении в воде кислоты диссоциируют с образованием ионов  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (они определяют принадлежность вещества к классу кислот) и отрицательно заряженных ионов, соответствующих кислотным остаткам. При этом возможна полная, необратимая диссоциация, когда в растворе молекул нет; в таком случае кислота называется с и л ь н о й. Возможна и обратимая диссоциация, когда в растворе кислоты наряду с соответствующими ионами остаются и молекулы; в таком случае кислота называется с л а б о й. Из указанных в таблице кислот (§ 8.1, найдите эту таблицу) к сильным кислотам относятся азотная, серная, соляная и некоторые другие (в таблице они выделены жирным шрифтом). Остальные кислоты — слабые. Отметим также, что из перечисленных в таблице кислот лишь одна — кремниевая — нерастворима в воде.

Свойства кислот могут быть разделены на три группы.

Первая группа объединяет общие свойства кислот, определяемые наличием в их растворах ионов водорода. Это окраска индикаторов, вкус, взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов левее водорода, основными оксидами, щелочами, основаниями. С этими свойствами вы уже знакомы по § 8.1. Здесь приведем соответствующие сокращенные ионные уравнения:

с металлами



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}, \\ 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \end{array} \right.$$

(В данной окислительно-восстановительной реакции цинк является восстановителем, его атомы теряют электроны, а ионы водорода — окислителем, они присоединяют электроны.)

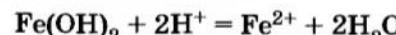
#### с основными оксидами



со щелочами

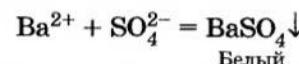


с нерастворимыми основаниями

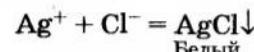


Ко второй группе можно отнести реакции, определяемые свойствами кислотных остатков. Это специфические для каждой кислоты реакции. По ним кислоты могут быть различены между собой. Во многих таких реакциях образуются малорасторвимые, иногда окрашенные соли.

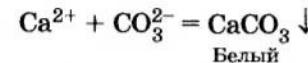
Например, для серной кислоты  $H_2SO_4$  — это реакции с растворами соединений бария (гидроксидом, солями):



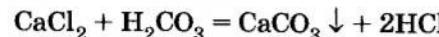
Для соляной кислоты  $\text{HCl}$  — это реакции с растворами солей серебра, например  $\text{AgNO}_3$ :



Для угольной кислоты  $H_2CO_3$  — с растворами соединений кальция:



Попробуем написать уравнение реакции в молекулярной форме для какой-либо соли кальция:

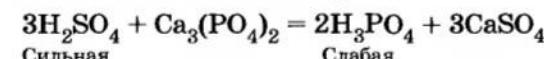


Видим, что образовались карбонат кальция и соляная кислота. Но вы знаете (а если не знаете, запомните соляной

кислотой на крошку мела), что карбонаты растворяются в сильных кислотах. Следовательно, такая реакция невозможна. Поэтому качественной реакцией на угольную кислоту является ее взаимодействие с гидроксидом кальция, который нейтрализует образующуюся кислоту (вспомните, как устанавливается присутствие углекислого газа в воздухе).

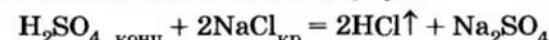
Третью группу составляют реакции, протекание которых обусловлено свойствами молекул кислот, такими, как сила кислоты, ее растворимость в воде, прочность молекулы, летучесть. Приведем примеры.

Сильная кислота вытесняет слабую:



Реакция идет, так как образуется слабый электролит. (Это один из промышленных способов получения фосфорной кислоты.)

Нелетучая кислота вытесняет летучую:



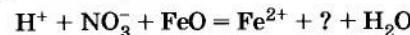
Эта реакция лежит в основе одного из промышленных и лабораторного способов получения хлороводорода. Чтобы ее успешно использовать на практике, необходимо обеспечить выделение из реакционной системы хлороводорода в виде газа, хотя он очень хорошо растворим в воде. Это достигается применением концентрированной серной кислоты, твердого хлорида натрия, т. е. минимальным количеством растворителя (воды) и сильным нагреванием (общий способ уменьшения растворимости газов в воде).

?

1. Дайте определение кислоты с точки зрения теории электролитической диссоциации.
  2. Что такое кислотный остаток?
  3. Дайте определения сильной и слабой кислот.
  4. Что такое ряд напряжений металлов? По какому принципу он построен?
  5. Составьте полные ионные уравнения реакций, соответствующих сокращенным ионным уравнениям, приведенным в тексте параграфа (восемь уравнений).
  6. Что такое качественная реакция?
  7. Почему сильная кислота вытесняет слабую из ее соли?

Таблица 17.1

## 8. Допишите уравнение реакции



9Т\*. Сумма всех коэффициентов в сокращенном ионном уравнении реакции между растворами серной кислоты и гидроксида кальция равна

а) 2; б) 3; в) 5; г) 6.

## 10. Конкретизируйте схему:

Кислота + основной оксид  $\rightarrow$  вода + соль.

## § 17.7. ОСНОВАНИЯ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ

(Прочтайте еще раз § 8.3.)

При растворении в воде основания образуют гидроксидионы  $\text{OH}^-$  (они определяют принадлежность оснований к данному классу веществ) и положительно заряженные ионы металла (или ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ ).

Напомним, что существует две группы оснований: растворимые в воде — щелочи и нерастворимые. Щелочи являются сильными электролитами, в их растворах молекул гидроксидов нет. Нерастворимые основания (на самом деле практиче斯基 нерастворимые) — слабые электролиты.

Слабым электролитом (вспомните сказанное в § 17.3) является гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , который существует только в растворе и представляет собой соединение молекулы амиака с молекулой воды  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Общие свойства оснований, определяющие их принадлежность к данному классу веществ, удобно рассмотреть в сопоставлении, как это сделано в таблице 17.1 на примере гидроксида натрия — щелочи и гидроксида меди (II) — нерастворимого основания.

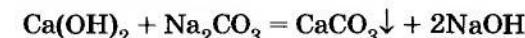
Все указанные в таблице свойства обусловлены наличием гидроксильных групп в составе оснований\*.

Специфические свойства оснований, отличающие их внутри данного класса веществ, определяются свойствами иона металла.

\* Как правильно говорить: «гидроксил» или «гидроксид»? Группа  $\text{OH}$  в составе вещества называется гидроксилом или гидроксильной группой. Ион  $\text{OH}^-$  называется гидроксид-ионом.

Химическое свойство	Щелочь $\text{NaOH}$	Нерастворимое основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$
Диссоциация в воде	$\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CuOH}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$
Действие на индикаторы	Изменяет окраску индикаторов	Не изменяет окраску индикаторов
Взаимодействие с кислотами	$\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с кислотными оксидами	$2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	—
Взаимодействие с солями	$2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{Fe}^{2+} = 2\text{Na}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$	—

Например, характерной реакцией для гидроксида кальция служит его взаимодействие с растворимыми карбонатами — солями угольной кислоты:



(она использовалась в старом, так называемом содовом, способе производства гидроксида натрия, благодаря которому он получил свое техническое название — каустическая сода).

?

1. Дайте определение основания с точки зрения теории электролитической диссоциации.

2. Какие основания называются щелочами? Приведите пример щелочи (но не из текста параграфа).

▲ 3. Что сказано в § 17.3 о диссоциации гидроксида аммония?

4. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции получения каустической соды, упомянутой в тексте.

5Т. Щелочи не реагируют с а) кислотами; б) кислотными оксидами; в) основными оксидами; г) солями.

**6.** Напишите ионные уравнения реакций, происходящих между следующими веществами:

- гидроксидом натрия и оксидом серы (VI);
- гидроксидом бария и оксидом азота (V);
- растворами хлорида железа (II) и гидроксида калия.

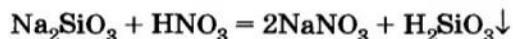
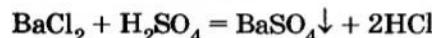
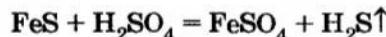
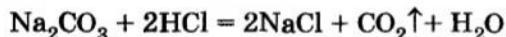
## § 17.8. СОЛИ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ

(Прочтите еще раз § 8.2 и § 17.1.)

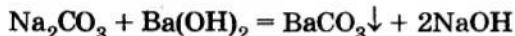
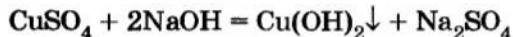
При растворении в воде соли диссоциируют с образованием положительно заряженных ионов металла (или аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и отрицательно заряженных кислотных остатков. Эти ионы и определяют поведение солей в растворах.

Ниже приведены примеры реакций с участием солей, а вы сами составьте полные и сокращенные ионные уравнения реакций и объясните их протекание в каждом случае.

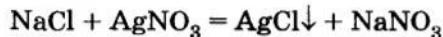
Соли могут взаимодействовать  
с кислотами:



со щелочами:



с другими солями:



И здесь, как во всех реакциях, происходящих в растворах электролитов, необходимым условием протекания реакции является удаление хотя бы некоторых ионов из раствора.

?

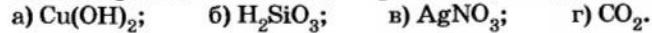
1. Дайте определение соли с точки зрения теории электролитической диссоциации.

**2.** Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакции между растворами хлорида бария и сульфата калия.

**3.** Пользуясь таблицей растворимости (см. второй форзац учебника), здравым смыслом и составленным вами сокращенным ионным уравнением реакции, укажите, в каком случае происходит химическая реакция при смешении следующих солей:



**4T.** Поваренная соль в водном растворе реагирует с



**5.** Напишите два примера взаимодействия между солями в виде полных и сокращенных ионных уравнений реакций.

**6T.** Через раствор, содержащий 5,6 г гидроксида калия, пропустили избыток хлороводорода. Количество образовавшейся соли равно:

а) 2 моль; б) 1 моль; в) 0,5 моль; г) 0,1 моль.

**7T\*.** Слили по 20 мл растворов, из которых один содержал 0,01 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а второй — 0,01 моль/л  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В растворе образовалась соль

- сульфат кальция;
- гидросульфат кальция;
- основный сульфит кальция;
- сульфид кальция.

## ГЛАВА 18

### От натрия до аргона

В главах 12 и 13 мы рассмотрели свойства типичных неметаллических элементов — галогенов (VIIA-группа) и металлических — щелочных металлов (IA-группа) в соответствии с их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и установили закономерности изменения свойств внутри группы.

В этой главе мы проследим, как изменяются свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ в пределах периодов. Сделаем это на примере 3-го периода, в котором находятся уже знакомые нам элементы Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl и Ar. Образцы простых веществ, образованных этими элементами, показаны на рисунке 18.1.

#### ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ 3-ГО ПЕРИОДА

##### § 18.1.

Электронное строение атомов элементов 3-го периода определяется распределением электронов по трем энергетическим уровням. При этом первые два уровня, ближайшие к ядру, заняты полностью: их строение описывается электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Они не изменяются, когда атомы этих элементов соединяются с другими, поэтому в дальнейшем мы их учитывать не будем.

При движении по периоду слева направо происходит постепенное заполнение электронами внешнего, 3-го уровня. Сначала электроны занимают  $3s$ -орбиталь — в атомах Na и Mg, а затем  $3p$ -орбитали в атомах остальных элементов. При этом, в связи с возрастанием заряда ядра и усиливающимся вследствие этого притяжения ядром электронов, прочность связи электронов с ядром увеличивается.

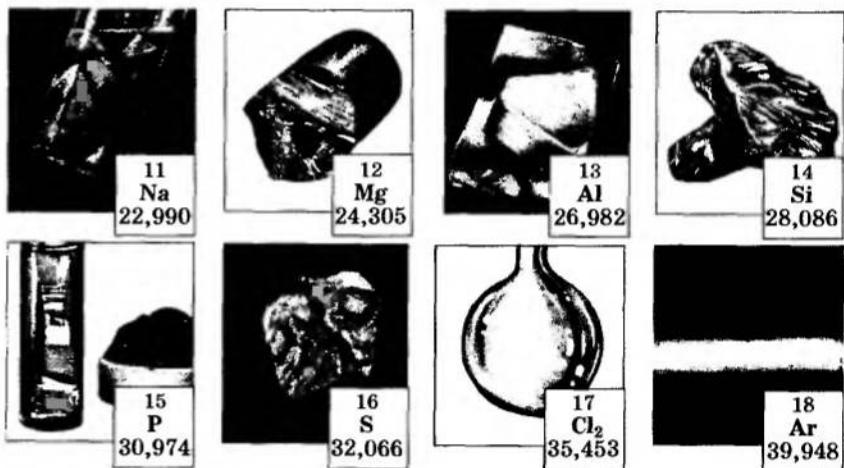


Рис. 18.1. Простые вещества, образуемые элементами 3-го периода периодической системы Д. И. Менделеева

Покажем это с помощью энергетических диаграмм, изображенных на рисунке 18.2.

Мы видим, что прочность связи внешних (валентных) электронов с ядром увеличивается при переходе от Na к Ar (энергетические уровни понижаются) с исключением для Al, у которого появляется первый электрон на  $p$ -АО.

Можно отметить также небольшую аномалию у атома S. Вследствие увеличения заряда ядра в сравнении с предшествующим атомом P энергия внешнего уровня должна понизиться. Однако в результате появления второго электрона на одной из  $3p$ -АО затрачивается энергия на образование электронной пары (ведь электроны отталкиваются друг от друга), и энергия уровня повышается.

Таким образом, в пределах периода при переходе от элемента к элементу слева направо уменьшается восстановительная способность атомов — способность отдавать электроны, и наоборот, возрастает энергия притяжения электронов ядром — окислительная способность атомов. Это значит, что в направлении слева направо по периоду происходит изменение свойств элементов от металлических к неметаллическим, как мы определили эти свойства ранее. Действительно, период начинается одним из активнейших металлов — натрием и заканчивается одним из активнейших неметаллов — хлором (не

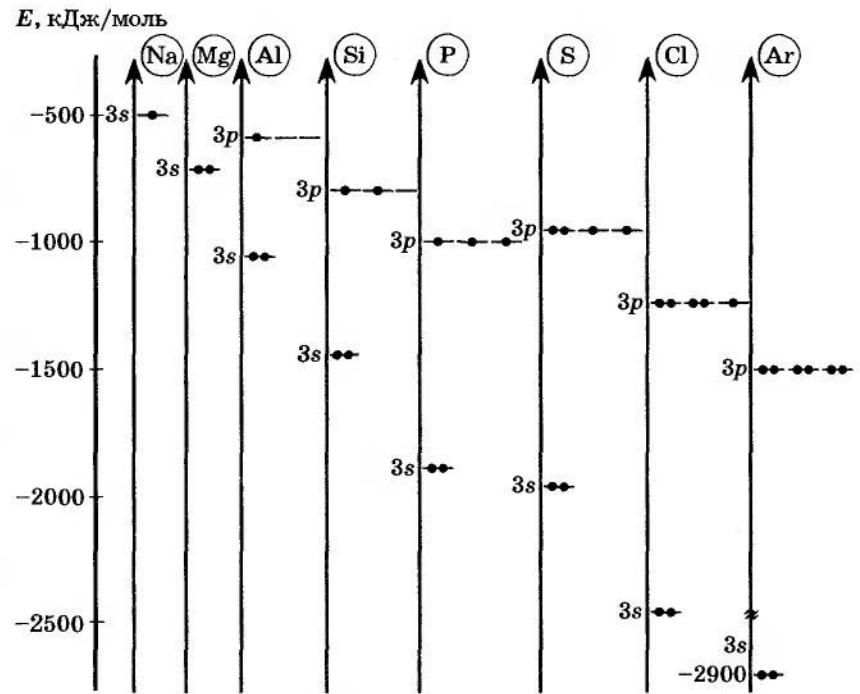


Рис. 18.2. Энергетические диаграммы внешнего электронного уровня атомов элементов 3-го периода

считая, конечно, аргона, чрезвычайно химически инертного вследствие полной заполненности атомных орбиталей).

Поэтому соединение натрия с хлором  $\text{NaCl}$  — типично ионное.

(Соответствующая энергетическая диаграмма показана на рисунке 12.6.)

Напомним, что образование ионных соединений следует рассматривать именно как переход электронов от атома восстановителя (в данном случае  $\text{Na}$ ) к атому окислителя ( $\text{Cl}$ ).

Прочность связи валентных электронов с ядром, как правило, увеличивается при переходе от элемента к элементу слева направо в пределах периода. Восстановительная способность атомов соответственно уменьшается, а окислительная способность увеличивается.

?

1. От какого атома легче оторвать один электрон —  $\text{Na}$  или  $\text{Mg}$ ?  $\text{P}$  или  $\text{S}$ ? Ответ мотивируйте.

**2\***. Что значит «металлические» и «неметаллические» свойства химического элемента? О каких свойствах идет речь?

**3.** Приведите пример реакции, демонстрирующей высокую металлическую активность натрия.

**4.** Приведите пример реакции, демонстрирующей высокую неметаллическую активность хлора.

▲ **5\***. Постройте энергетические диаграммы внешнего электронного уровня для элементов 2-го периода.

▲ **6\***. Определите, у атома какого элемента электрон внешнего энергетического уровня слабее связан с ядром: у  $\text{Li}$  или  $\text{Be}$ ,  $\text{Be}$  или  $\text{B}$ ,  $\text{N}$  или  $\text{O}$ ,  $\text{O}$  или  $\text{F}$ ,  $\text{F}$  или  $\text{Ne}$ ?

**7.** Приведите пример ионного соединения, образованного элементами 2-го периода.

**8.** Какой атом больше:  $\text{Na}$  или  $\text{Mg}$ ?  $\text{S}$  или  $\text{Cl}$ ? Ответ поясните.

**9.** Какой атом больше:  $\text{Li}$  или  $\text{Na}$ ?  $\text{F}$  или  $\text{Cl}$ ? Ответ поясните.

## ВАЛЕНТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

### § 18.2.

Высшая валентность

Низшая валентность

Переменная валентность

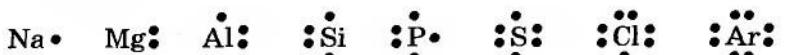
С понятием «валентность» вы познакомились в § 3.1. Напомним, что валентностью мы назвали способность атома данного элемента присоединять к себе определенное число атомов другого элемента. При этом валентность водорода была принята за единицу (I). Из этого определения следуют два важных положения: 1) валентность выражается целым числом; 2) валентность химического элемента в простом веществе равна нулю. Здесь мы рассмотрим, как валентность связана с электронным строением атома и положением элемента в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.

Химическая связь между атомами возникает (об этом написано в § 10.9) в результате перекрывания атомных орбиталей (АО), образования при этом молекулярных орбиталей (МО) и перехода на них электронов, что сопровождается понижением потенциальной энергии системы.

Механизм образования химической связи наглядно иллюстрируют энергетические диаграммы, однако изображать их каждый раз — трудоемкая работа. В тех случаях,

когда нет необходимости выяснять природу связи, мы будем применять упрощенные схемы электронного строения.

Для схематического изображения электронного строения атомов часто используется такая форма: записывают символ элемента и вокруг него точками (или звездочками, или крестиками и т. п.) отмечают электроны внешнего валентного уровня. Для элементов рассматриваемого 3-го периода такая запись будет выглядеть следующим образом:

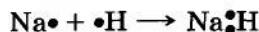


Обсудим теперь валентности, которые могут проявлять атомы этих элементов. За единицу валентности принята валентность водорода. Вот и рассмотрим в первую очередь соединения элементов с водородом.

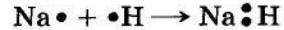
Атом водорода имеет единственный электрон на  $1s$ -АО, он же, естественно, и валентный. При взаимодействии с атомом натрия перекрываются  $3s$ -АО Na и  $1s$ -АО H. При этом образуются две MO — связывающая и антисвязывающая; валентные электроны обоих атомов (по одному от каждого) переходят на связывающую MO.

На энергетической диаграмме это выглядит, как показано на рисунке 18.3.

Схема образования химической связи:



(реакция  $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$ ), где электронная пара между атомами натрия и водорода символизирует два электрона на связывающей MO. Атом натрия соединился с одним атомом водорода, т. е. натрий одновалентен:



Аналогичным образом запишем образование гидрида алюминия:

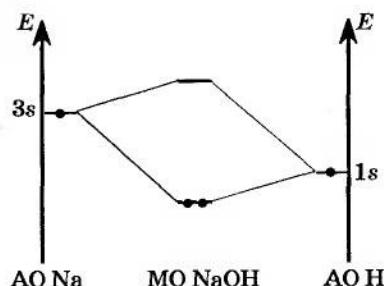
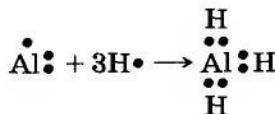


Рис. 18.3. Энергетическая диаграмма гидрида натрия  $\text{NaH}$

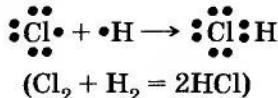
Здесь образовалось три связывающих MO, атом Al присоединил три атома H, значит, алюминий трехвалентен.

Таким образом, у атомов металлов Na и Al (то же относится, естественно, и к Mg) валентности равны числу валентных электронов. А это число, как мы знаем, равно номеру группы в периодической системе. Именно об этом говорилось в § 3.1 — валентность металлических элементов A-группы равна номеру группы.

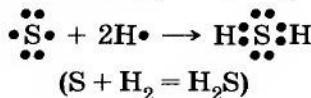
Рассмотрим теперь элементы, расположенные в конце периода.

У атома аргона все орбитали заполнены (см. рис. 18.2). При перекрывании любой из них с AO водорода и образовании MO на последние должно перейти три электрона (рис. 18.4). Видно, что выигрыш в энергии очень мал (это общее правило для трехэлектронной связи), связь очень не прочная, тепловое движение ее легко разрушает, и молекула не образуется. В этом и заключается причина и н е р т н о с т и, химической пассивности элементов VIIIА-группы.

У атома хлора на внешнем энергетическом уровне имеется лишь одна AO с одним электроном (на всех остальных по два). Только она может дать с водородом двухэлектронную связь:



На внешнем энергетическом уровне атома серы таких орбиталей (содержащих по одному электрону) две, поэтому возможно образование двух связывающих молекулярных орбиталей:



Следовательно, хлор одновалентен, а сера двухвалентна.

Таким образом, у атомов Cl, S, а также P валентность равна числу свободных мест на их AO внешнего уровня. Очевидно, что это число получается, если от 8 (общее число мест на четырех AO внешнего уровня) отнять число имеющихся

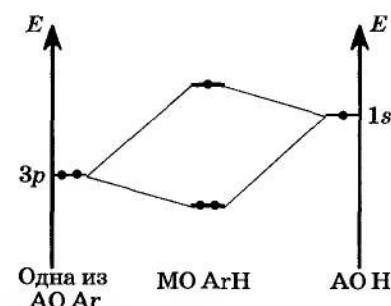
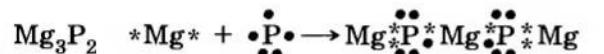
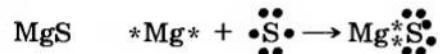
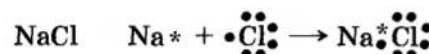


Рис. 18.4. Энергетическая диаграмма трехэлектронной связи

ся на внешнем уровне электронов (равное номеру группы). Это **ни з ш а я в а л е н т н о с т ь** неметаллических элементов (*загляните в § 3.1 еще раз*). Низшую валентность атомы неметаллов проявляют не только в водородных соединениях, но и во всех соединениях с металлами.

Следуя сделанным выводам, изобразим несколько электронных схем соединений между металлами и неметаллами 3-го периода. При этом для наглядности (но только для наглядности, так как все электроны независимо от своего происхождения абсолютно одинаковы) будем по-разному обозначать электроны разных атомов — звездочками электроны металлов и кружочками — неметаллов:



Na одновалентен  
Cl одновалентен

Mg двухвалентен  
S двухвалентна

Mg двухвалентен  
P трехвалентен

Теперь мы можем объяснить правило, определяющее величину валентности, проявляемой атомами неметаллов при соединении их между собой (*оно также приводилось в § 3.1*).

Чем правее и выше в таблице Д. И. Менделеева находится элемент, тем больше прочность связи его валентных электронов с атомным ядром, тем соответственно ниже расположен соответствующий энергетический уровень. (*Убедитесь в этом, еще раз рассмотрев рис. 10.7, 12.1, 13.1, 18.2.*) Естественно, что справедливо и обратное положение.

При образовании связи между разными атомами электронная плотность (электроны на связывающей MO) оказывается смещенной в сторону того атома, АО которого расположены ниже. Это наглядно показывает схема, представленная на рисунке 18.5. Валентность атома А определяется числом его электронов, участвующих в формировании связи (как у ато-

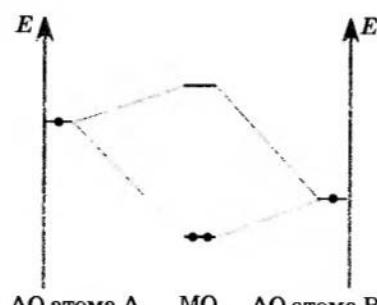


Рис. 18.5. Энергетическая диаграмма образования молекулярной орбитали при связывании атома А (металл) с атомом В (неметалл)

мов металлов), а атома В — числом свободных мест на его валентных АО (как у атомов неметаллов в соединениях с металлами).

Если атом А имеет больше трех валентных электронов, то не всегда они все участвуют в образовании связи. Иначе говоря, атом А может проявлять **п е р е м е н н у ю в а л е н т н о с т ь**. Но его высшая валентность равна числу всех его электронов внешнего уровня, т. е. равна номеру группы в таблице Д. И. Менделеева.

Приведем несколько примеров.

При соединении углерода с кислородом последний, находясь правее в периоде (*каком?*) и имея более низкие АО, проявляет валентность II (*изобразите энергетическую диаграмму атома кислорода и сосчитайте число свободных мест на его валентных АО*). Углерод имеет четыре валентных электрона, его высшая валентность равна IV (*в какой группе находится углерод?*), но может быть и меньше, а именно II. Электронное строение оксидов с четырех- и двухвалентным углеродом можно изобразить так:



Рассмотрим соединения серы с галогенами фтором и хлором. Оба они в периодической таблице находятся правее, а фтор к тому же еще и выше, чем сера. Их валентные орбитали поэтому имеют более низкую энергию, и они проявляют валентность I, равную числу свободных мест на АО внешнего энергетического уровня. Валентность серы определяется числом электронов, которые она может отдать на связывающие MO; их максимальное число 6. Поэтому существуют фториды серы  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_4$  и хлориды  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SCl}_2^*$ , в которых сера проявляет валентности от VI до II.

Величина проявляемой валентности (если она переменная) зависит от условий проведения реакции. При высоких температурах, как известно, сложные молекулы разрушаются, поэтому при повышенных температурах более стабильными становятся более низкие валентности.

\* Величина валентности зависит также от размера атома. Не существует соединения  $\text{SCl}_6$ , потому что сравнительно большие атомы хлора не могут разместиться в таком числе вокруг атома S. А меньшие атомы F могут.

Подводя итоги обсуждения связи валентности элемента с его электронным строением, можно сказать, что валентность, проявляемая элементом, определяется однозначно в двух случаях: она равна номеру группы, если это металл А-группы; она равна разности между числом 8 и номером группы, если это элемент, находящийся правее и (или) выше своего партнера в таблице Д. И. Менделеева.

В остальных случаях валентность зависит от условий получения данного соединения.

Высшая валентность элемента равна числу всех электронов на внешнем энергетическом уровне атома, т. е. номеру группы. Низшая валентность неметаллических элементов равна числу свободных мест на их АО внешнего уровня; это число равно разности между 8 и номером группы.

?

- 1\*. Что такое потенциальная энергия системы?
2. Напишите электронные формулы элементов 3-го периода. Сколько валентных электронов имеет каждый из них?
3. Напишите электронные формулы элементов 2-го периода. Сколько валентных электронов имеет каждый из них?
4. Изобразите схемы электронного строения валентного уровня атомов элементов 2-го периода, обозначив валентные электроны точками около символов элементов.
5. На какой АО находится валентный электрон в атоме Na?
6. На каких АО находятся валентные электроны в атоме Al?
7. На какой(их) АО находятся электроны внешнего уровня в атомах Si, P, S, Cl, Ar?
8. Какие валентности в своих соединениях проявляют элементы Li, K, Ca, Ba?
- ▲ 9\*. Какое групповое название имеют элементы VIIIА-группы? (Элементы VIIIА-группы, например, называются галогенами.)
- ▲ 10. В чем причина инертности, «благородства» элементов VIIIА-группы?
11. Укажите высшую и низшую валентности, которые могут проявлять S, P, Si, N, P, Cl.
12. Изобразите схему электронного строения соединения магния с водородом.
- ▲ 13. Изобразите схемы электронного строения и определите валентность элементов в их следующих водородных соединениях: HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>.
- ▲ 14\*. Что вы можете сказать о характере химической связи в хлориде натрия и сульфиде натрия?
- ▲ 15. Изобразите схему электронного строения хлорида серы (II).

### § 18.3. ИОННАЯ И КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь  
Полярность связи  
Ионная связь

Однаковые атомы притягивают к себе электроны одинаково. Поэтому электроны на связывающей молекулярной орбитали между одинаковыми атомами (в простых веществах), можно сказать, в одинаковой степени принадлежат обоим атомам. В этом случае говорят о ковалентной связи. (Латинское слово *ко* означает «совместно».)

Разные атомы притягивают электроны с различной силой. Поэтому в образованной ими молекуле электронная плотность на связывающей молекулярной орбитали смещена к одному из атомов, распределена неравномерно. На атомах поэтому возникают электрические заряды, а у двухатомной молекулы — электрические поля. Если смещение не очень большое, мы говорим о ковалентной полярной связи. Такая связь образуется между атомами неметаллов. Когда соединяются атомы металлов с атомами неметаллов, то смещение электронной плотности столь велико, что можно говорить просто о передаче электронов от атома металла к атому неметалла. При потере или присоединении атомами электронов образуются ионы. Химическая связь осуществляется за счет притяжения разноименно заряженных ионов и называется ионной.

Соблюдая масштаб, изобразим энергетические диаграммы двух молекул, одна из которых представляет собой соединение атома металла с атомом неметалла NaF (рис. 18.6, а), а другая — двух атомов неметаллов HF (рис. 18.6, б).

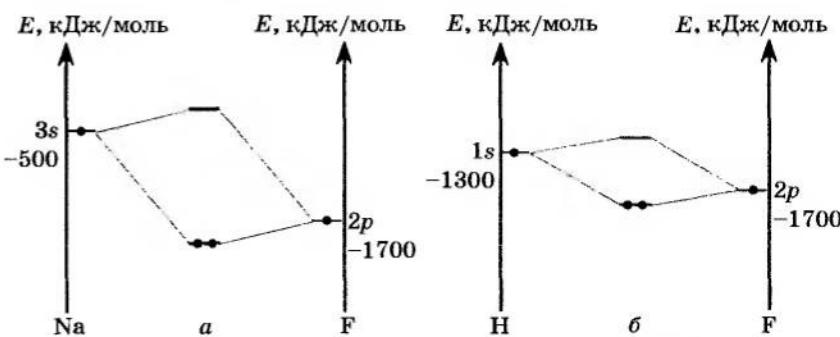


Рис. 18.6. Энергетические диаграммы: а — NaF; б — HF

Мы видим, что в первом случае из-за большой разницы в энергиях перекрывающихся АО металла и неметалла электрон атома Na фактически перешел на орбиталь атома F (посмотрите, связывающая МО находится практически на том же уровне, что и АО фтора). Таким образом, образовались ионы натрия  $\text{Na}^+$  и фтора  $\text{F}^-$ . Фторид натрия — соединение с ионной связью.

В соединениях атомов неметаллов между собой, в рассматриваемом случае HF, разница в энергиях валентных АО не так велика. Перераспределение электронной плотности происходит, но не в такой степени, как при образовании ионов. Возникающие на атомах заряды значительно меньше 1 (в приведенном примере они составляют +0,4 на атоме H и -0,4 на атоме F). В других случаях они еще меньше, например в HCl +0,2 на атоме H и -0,2 на атоме Cl, в  $\text{H}_2\text{O}$  +0,16 на атоме H и -0,32 на атоме O. Такая связь, которая образуется между атомами неметаллов при не очень сильно смещенной электронной плотности, называется ковалентной.

Очевидно, что чисто ковалентной оказывается связь лишь между одинаковыми атомами. Во всех остальных случаях электронная плотность смещена к одному из соединившихся атомов, причем в тем большей степени, чем больше разница в энергиях исходных АО. Существует непрерывный переход от ионной связи к ковалентной по мере сближения энергий их валентных АО, т. е., обращаясь к периодической системе элементов, по мере сближения химических элементов в таблице Д. И. Менделеева.

Смещение электронной плотности к одному из соединившихся атомов вызывает появление зарядов на них; в двухатомной молекуле возникают два полюса — положительный и отрицательный. Такая связь называется полярной. Она всегда образуется между разными атомами.

Чем ближе по свойствам соединяющиеся атомы, тем менее полярна связь. Химическая связь между одинаковыми атомами неполярна.

Чем сильнее по энергии отличаются АО соединяющихся атомов, тем выше полярность связи, больше заряды на атомах. Крайним случаем полярности является ионная связь, когда заряды на атомах равняются численно их валентностям. Так, в NaF валентности натрия и фтора равны I, и заряды на атомах соответственно равны +1 и -1.

В ковалентных соединениях заряды на атомах намного меньше валентности. (*Сравните валентности и заряды атомов в молекулах HF, HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ .*)

Чтобы указать, к какому из атомов смещена электронная плотность между атомами, какой атом служит положительным, а какой отрицательным полюсом, около значения валентности можно указывать знак\* (в скобках). Так, говорят, что в NaF натрий имеет валентность I(+), а фтор I(-); в HF у водорода валентность I(+), а у фтора I(-); в  $\text{H}_2\text{O}$  водород имеет валентность I(+), а кислород II(-). Еще раз подчеркнем, что заряд на атоме численно совпадает с валентностью только в ионных соединениях. Знак в скобках — это добавочная информация о химической связи, о ее полярности.

В простых веществах, т. е. соединениях одинаковых атомов, валентность не имеет знака (равна 0).

Отметим также, что при окислении атома валентность элемента повышается, электронная плотность от него удаляется. При восстановлении валентность элемента уменьшается, электронная плотность соответственно приближается. Состоянию максимального окисления соответствует его высшая валентность, равная номеру группы, т. е. элемент максимально окислен при проявлении им высшей валентности. Состоянию максимального восстановления для элементов-металлов соответствуют их нейтральные атомы, т. е. элемент-металл максимально восстановлен, когда он существует в виде простого вещества. Для элемента-неметалла состояние максимального восстановления проявляется в его соединениях, где он имеет отрицательную валентность.

Ковалентная связь — связь между атомами неметаллов, при образовании которой электронная плотность не очень сильно смещается к одному из атомов. Если электронная плотность смещена очень сильно, то образующаяся связь называется ионной.

?

- 1\*. Что такое ионная связь?
2. Что значит слово «кооперация»?
3. Что такое ковалентная связь?

\* В учебниках других авторов в подобных случаях используется понятие «степень окисления» (подробнее о нем вы прочитаете в нашем учебнике «Химия. 10 класс»).

- ▲ 4\*. Почему в тексте оговорено, что полюса возникают в двухатомных, а не более сложных молекулах?
- ▲ 5\*. В каких единицах выражены заряды на атомах в ионных и полярных соединениях?
- ▲ 6\*. Заряд электрона — наименьший электрический заряд, существующий в природе. Как же может быть заряд на атоме (в полярной молекуле) меньше 1?
- ▲ 7\*. Что такое высшая валентность химического элемента?
- ▲ 8\*. Что такое низшая валентность химического элемента? Поясните термин.
- 9\*. Какова низшая валентность металлов?
- 10. Укажите, какая связь — ионная или ковалентная — имеет место в следующих химических соединениях:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{P}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .
- 11. Укажите валентность элементов и ее знак в соединениях из предыдущего задания.
- ▲ 12\*. В каком из ниже приведенных соединений полярность связи наибольшая и в каком наименьшая:  
а)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ; б)  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{Si}_3$ ?
- ▲ 13. Для каждого из элементов в соединениях, приведенных в предыдущем задании, определите валентность и ее знак.
- ▲ 14\*. Для соединения между какими элементами 2-го периода трудно сделать вывод о виде химической связи (ионная или ковалентная)?
- 15\*. Для соединения между какими элементами 3-го периода трудно сделать вывод о виде химической связи (ионная или ковалентная)?

## СВОЙСТВА ОКСИДОВ § 18.4. И ГИДРОКСИДОВ

В оксидах и гидроксидах, образуемых элементами 3-го периода, можно наблюдать оба типа химической связи — ионную и ковалентную. Напомним, что гидроксиды могут рассматриваться как продукты взаимодействия оксидов с водой. В этом смысле гидроксидом является как основание  $\text{NaOH}$  ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ ), так и кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Оксиды (и гидроксиды-основания) металлов — ионные, а оксиды (и гидроксиды-кислоты) неметаллов — ковалентные соединения. Соответственно различаются и их свойства — ос-

новные и кислотные. При этом как существует непрерывный переход от ионной связи к ковалентной, точно так же имеет место и непрерывный переход от соединений основного характера (оснований, основных оксидов) к соединениям кислотного характера (кислотам, кислотным оксидам).

Обратимся к схемам электронного строения гидроксидов. При этом учтем, что гидроксильная группа  $\text{OH}$  (не гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ ) одновалентна; в ней имеется одна неиспользованная валентность атома кислорода в соответствии со схемой

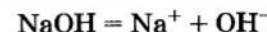


В записях электронного строения гидроксидов для наглядности и удобства обсуждения (как мы уже делали это ранее) электроны разных атомов будем обозначать по-разному: кислорода и водорода — черными точками, а других элементов — звездочками.

Гидроксид натрия



Разница в энергиях валентных АО натрия и кислорода велика (ведь это атомы металла и неметалла соответственно), поэтому электронная плотность между этими атомами сильно смещена к атому кислорода, как показано стрелкой  $\curvearrowleft$ . Следовательно, в  $\text{NaOH}$  связь между атомом металла и гидроксильной группой чисто ионная. Кроме того, атом (ион) натрия относительно большой (рис. 18.7), следовательно, связь относительно слабая, и поэтому гидроксид натрия хорошо растворим в воде и в растворе находится в виде ионов:



Это щелочь.

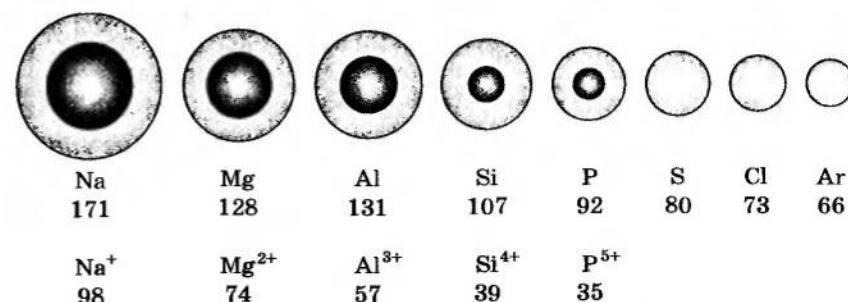
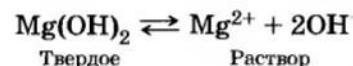


Рис. 18.7. Атомные и ионные радиусы элементов 3-го периода (число — радиус атома или иона, пм)

## Гидроксид магния



Разница в энергиях валентных АО магния и кислорода несколько меньше, связь менее ионная, чем в  $\text{NaOH}$ . Атом (и ион) магния меньше, чем у натрия (см. рис. 18.7), и связь в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  между ионом металла и кислородом прочнее, чем в  $\text{NaOH}$ . Поэтому гидроксид магния значительно менее растворим в воде и является значительно более слабым основанием, чем гидроксид натрия. Равновесие



устанавливается при концентрации ионов магния всего около 0,0001 моль/л. Тем не менее щелочная реакция этого раствора четко определяется индикатором.

В еще большей степени сказанное относится, очевидно, к гидроксиду алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :

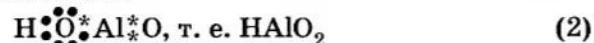


(1)

Это еще более слабое и менее растворимое основание.

Меньшее смещение электронной плотности к атомам кислорода от атомов алюминия (сравнительно с  $\text{NaOH}$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) приводит к снижению отрицательного заряда на атоме кислорода и облегчению отщепления положительно заряженного иона водорода. Такая возможность появления ионов водорода в растворе, т. е. проявление кислотных свойств, и реализуется в гидроксиде алюминия.

Наличие трех валентных электронов у атома алюминия обуславливает возможность существования другой формы этого гидроксида — кислотной:



*(Убедитесь, что такая ситуация невозможна в случае гидролиза натрия и магния.)*

При взаимодействии  $\text{HAlO}_3$  с водой идет реакция



равновесие которой практически нацело сдвинуто влево. Это очень слабая кислота. Никаким индикатором в ее растворе нельзя обнаружить ионы водорода (как и гидроксид-ионы).

Таким образом, гидроксид алюминия, во-первых, очень слабый электролит и, во-вторых, одновременно проявляет основные (дает ионы  $\text{OH}^-$ ) и кислотные (образует ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) свойства. Напомним, что такие вещества называются амфолитами или амфотерными соединениями. (Вспомните, что таким же свойством обладает вода, см. §17.2.)

Для гидроксида кремния также возможны две формы, но уже обе кислотные:



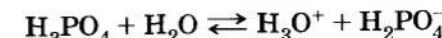
Кремниевая кислота, как и гидроксид алюминия, — очень слабый и малорастворимый электролит.

Гидроксид фосфора также может существовать в виде двух кислотных форм (и только в двух, убедитесь в этом):



Чаще встречается форма (1)  $H_3PO_4$ , которая называется фосфорной кислотой.

По сравнению с вышеописанными гидроксидами в гидроксида фосфора (фосфорной кислоте) электронная плотность между атомами Р и О уже не так сильно смещена к атому О. И фосфор, и кислород — неметаллы, между которыми реализуется ковалентная (а не ионная) связь. Уменьшение смещения электронной плотности приводит к снижению отрицательного заряда на атомах кислорода, и тем самым облегчается отщепление положительно заряженного иона водорода — протона, переход его к молекуле воды:



**Фосфорная кислота сильнее кремниевой. Кислотность последней нельзя даже определить индикатором.**

Для гидроксидов серы и хлора существуют единственные кислотные формы молекул (убедитесь в этом, попробовав придумать другие формы с учетом шестивалентности серы и семивалентности хлора в этих соединениях):



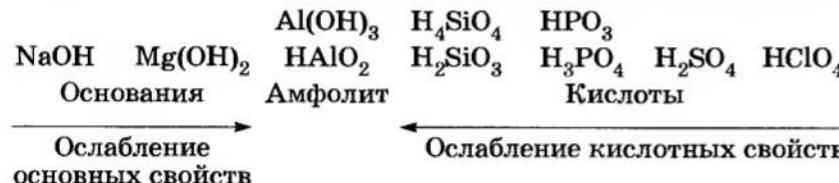
Серная кислота



Хлорная кислота

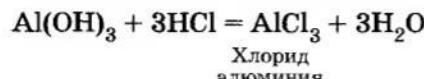
В молекулах этих кислот электронная плотность еще меньше смещена к атомам кислорода, это сильные кислоты, причем хлорная сильнее серной.

Полученную закономерность в изменении свойств гидроксидов элементов 3-го периода изобразим следующей схемой:

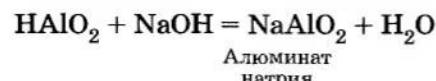
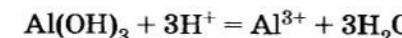


Принадлежность гидроксида к основаниям или кислотам, как вы знаете, доказывается индикатором и реакциями его с другими гидроксидами (кислотами или основаниями). Индикатор, очевидно, неприменим к практически нерастворимым веществам, среди указанных на схеме это гидроксид алюминия и кремниевая кислота.

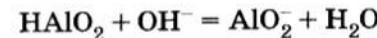
Гидроксид алюминия амфотерен, т. е. проявляет и основные (реагирует с кислотами) и кислотные (реагирует с основаниями) свойства. При составлении уравнений соответствующих реакций мы будем пользоваться разными формами записи его формулы: Al(OH)<sub>3</sub> — для реакций с кислотами и HALO<sub>2</sub> (отличающуюся по составу на одну молекулу воды) — для реакций с основаниями:



или



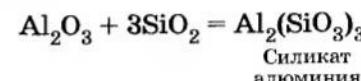
или



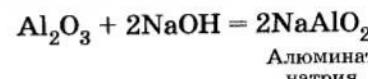
В соответствии со свойствами гидроксидов классифицируются по свойствам и оксиды элементов 3-го периода:

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
Основные оксиды			Амфотерный оксид			Кислотные оксиды	

Амфотерные свойства оксида алюминия проявляются в его способности взаимодействовать с кислотными оксидами (и кислотами), например:



(эта реакция имеет важное значение в производстве цемента), и с основными оксидами и основаниями, например при очистке алюминиевой руды используется реакция



Важным свойством оксидов является их способность взаимодействовать с водой. Здесь существует общее правило: с водой взаимодействуют те оксиды, которые образуют растворимые в воде соединения.

Обсужденные в этом параграфе закономерности наблюдаются во всех периодах периодической системы химических элементов.

При переходе от элемента к элементу слева направо по периоду свойства их оксидов и гидроксидов закономерно меняются от основных через амфотерные к кислотным.

?

1\*. Почему в основных оксидах и гидроксидах не наблюдается ковалентная неполярная связь?

2\*. Какие кислоты нельзя считать гидроксидами?

3. Изобразите схемы электронного строения гидроксила OH и гидроксид-иона OH<sup>-</sup>.

- 4.** Какие основания называются щелочами?

**5.** Почему снижение отрицательного заряда на кислороде в гидроксидах приводит к облегчению отщепления иона водорода?

**6.** Какие электролиты называются амфолитами?

**7\***. Напишите формулу кремниевой кислоты.

**8\***. Какие гидроксиды элементов 3-го периода не изменяют окраски индикаторов? Почему?

**9.** Напишите формулы серной и хлорной кислот и уравнения их электролитической диссоциации.

**10.** По какой ступени диссоциация серной кислоты происходит в меньшей степени?

▲ **11\***. Почему хлорная кислота сильнее серной?

▲ **12\***. Какое основание сильнее — KOH или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ? Ответ поясните.

▲ **13\***. Какая кислота сильнее —  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ? Ответ поясните.

▲ **14.** Для гидроксида алюминия применяют две формулы, отличающиеся на одну молекулу воды. Где еще используется такой прием? (*Вспомните электролитическую диссоциацию кислот.*)

**15.** Почему необратимы реакции гидроксида алюминия с кислотами и щелочами?

**16\***. Какие оксиды элементов 3-го периода не реагируют с водой?

▲ **17.** Ко всем оксидам элементов 3-го периода прибавили воду и индикаторы: а) фенолфталеин, б) лакмус, в) метиловый оранжевый. Что наблюдалось в каждом случае? Проделайте опыты с оксидами, имеющимися в вашем распоряжении.

▲ **18.** Ко всем гидроксидам элементов 3-го периода прибавили воду и индикаторы: а) фенолфталеин, б) лакмус, в) метиловый оранжевый. Что наблюдалось в каждом случае? Проделайте опыты с гидроксидами, имеющимися в вашем распоряжении.

▲ **19.** Какие валентности проявляют элементы 3-го периода в их оксидах, приведенных в данном параграфе?

▲ **20.** Какие валентности проявляют элементы 3-го периода в их гидроксидах (основаниях и кислотах), приведенных в данном параграфе?

▲ **21.** Заполните таблицу, обобщающую сведения о высших оксидах и гидроксидах химических элементов 3-го периода периодической системы Д. И. Менделеева.

## ГЛАВА 19

# ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-НЕМЕТАЛЛОВ

Рассмотрев закономерности в изменении свойств элементов и их соединений внутри двух групп (*каких?*) периодической системы и внутри одного из периодов (*какого?*), мы не имеем возможности, это очевидно, рассмотреть химию всех 109 химических элементов, известных в настоящее время, и вынуждены ограничиться лишь некоторыми из них, образующими наиболее распространенные вещества и имеющими особое значение в человеческой практике. При этом мы будем основываться на наших знаниях об электронном строении атомов и молекул, строении вещества в различных агрегатных состояниях, состоянии вещества в растворах, закономерностях изменения свойств в группах и периодах периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Эта глава посвящена элементам-неметаллам.

### § 19.1. СЕРА

Найдите химический элемент «серы» в таблице Д. И. Менделеева и ответьте на вопросы:

Каков химический знак?

Какой атомный номер и какая относительная атомная масса?

Сколько протонов и нейтронов в ядре атома?

Сколько электронов в атоме? Какова его электронная формула (распределение электронов по атомным орбитальм)?

В какой группе периодической системы находится?

В каком периоде находится?

Какие низшая (в соединениях с водородом и металлами) и высшая (в соединении с кислородом) валентности серы?

Какова энергетическая диаграмма атома серы?

Вот сколько информации заключено в положении элемента серы в периодической системе. Вся эта информация нам понадобится при обсуждении свойств ее соединений.

Важнейшим соединением серы является серная кислота  $H_2SO_4$ . Ее производство только в нашей стране составляет десятки миллионов тонн ежегодно. Рассмотрим химические стадии этого производства.

Как уже ранее указывалось, сырьем для промышленного получения какого-либо продукта должны быть природные вещества. В природе сера встречается в свободном виде — самородная сера (S), в виде сульфидных руд — производных сероводородной кислоты (CuS, FeS и др.) и других соединений серы, например пирита  $FeS_2$  (рис. 19.1), в виде сероводорода  $H_2S$  (это очень неприятная примесь в нефти, природном газе, продуктах вулканической деятельности) и в виде сульфатов — солей серной кислоты (мирабилит или глауберова соль  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и др.).

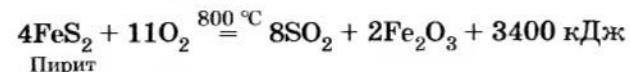
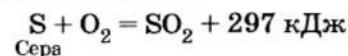


Рис. 19.1. Минерал пирит  $FeS_2$

Казалось бы, проще всего получать  $H_2SO_4$  именно из ее природных солей — сульфатов. Для этого ионы металла в соли надо заменить ионами водорода, т. е. провести реакцию сульфата с какой-либо другой природной кислотой. Но такой кислоты нет, так как природные кислоты — слабые, они не могут вытеснить сильную серную кислоту из ее соли. Наоборот, серная кислота обычно используется для промышленного получения других кислот.

Таким образом, в качестве сырья для получения серной кислоты остаются самородная сера, а также сера, получаемая при очистке от ее соединений нефти и газа, и сульфиды.

Начальная стадия производства в принципе одинакова — обжиг (нагревание на воздухе):



В обоих случаях получается оксид серы (IV), так называемый сернистый газ. (Именно этот газ образуется также при сжигании углей, содержащих несколько процентов серы, и попадает с дымовыми газами в атмосферу, опасно ее загрязняя.)

Обратимся к электронному строению атома серы:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . На его внешнем энергетическом уровне имеется шесть электронов:



В соединениях с кислородом сера может проявлять валентность VI в  $\text{SO}_3$



и IV и  $\text{SO}_2$



Почему же в вышеприведенных реакциях получается оксид серы (IV)? Об этом уже говорилось в § 18.2. (*Найдите соответствующее место.*) При горении серы и обжиге сульфидных руд развивается столь высокая температура, что оксид серы (VI) оказывается неустойчивым и поэтому не образуется. В этих реакциях получается  $\text{SO}_2$ .

Но в серной кислоте  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сера шестивалентна, следовательно, для ее получения нужен оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$ . Чтобы его получить, надо окислить  $\text{SO}_2$  (*вспомните, какие реакции называются реакциями окисления*), т. е. провести реакцию



но при более низкой температуре, чем та, которая развивается при горении серы или обжиге сульфидной руды. О проведении этого процесса рассказано в следующих параграфах.

Любые процессы переработки природного сырья сопровождаются потерями вещества. Кроме того, не все реакции протекают до конца. Поэтому сырье используется не полностью. Эффективность его использования определяется в *ходом продукта* — отношением массы полученного вещества к теоретически достижимой массе (в отсутствие потерь). Рассмотрим следующий пример-задачу.

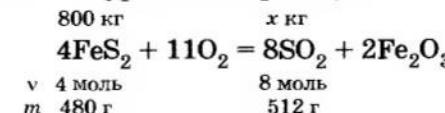
Сырье — пирит\* содержит 80% полезного вещества  $\text{FeS}_2$ . При обжиге 1 т пирита было получено 800 кг сернистого газа\*\*. Требуется определить выход продукта.

\* Другие названия этого минерала — серный колчедан, железный колчедан.

\*\* Все числа условные.

**Решение.** Сначала определим теоретический выход, учитывая, что в 1 т сырья содержится 80%  $\text{FeS}_2$ , т. е.  
 $1 \cdot 0,80 = 0,8 \text{ т} = 800 \text{ кг}$ .

Далее расчет по уравнению реакции:



$$x = \frac{800(\text{кг}) \cdot 512(\text{г})}{489(\text{г})} = 853 \text{ кг, выход: } \frac{800(\text{кг})}{853(\text{кг})} \cdot 100\% = 94\%$$

Вычисленный выход продукта — 94% очень высокий, редко достижимый на практике.



▲ 1\*. В соединении с каким еще, кроме кислорода, химическим элементом сера проявляет высшую валентность?

2T. Электронное строение внешнего энергетического уровня атома серы

- a)  $3s^2 3p^4$ ; б)  $2s^2 2p^4$ ; в)  $3s^2 3p^6$ ; г)  $2s^2 2p^6$ .

3. Почему в соединениях с кислородом сера проявляет положительные валентности и не проявляет отрицательной?

4\*. В соединениях с какими элементами сера проявляет отрицательную валентность? Какова ее величина?

5. Оксид серы (VI) кислотный. Напишите уравнение реакции его с водой.

6. Какие вы знаете природные кислоты? Какие из них вы пробовали на вкус?

7. Сероводород в лаборатории получают действием соляной кислоты на сульфид железа (II). Напишите уравнение реакции.

8\*. Что обозначает сокращение н. у.? Чему равен молярный объем газа при н. у.?

9\*. Каков объем сероводорода (н. у.), который получится при обработке 0,88 г сульфида железа (II) избытком соляной кислоты?

10T\*. В промышленности серную кислоту получают при реакции с водой

- а) оксида серы (IV); б) серы;  
в) оксида серы (VI); г) сульфата кальция.

▲ 11T\*. Объем (н. у.) оксида серы (IV), который можно получить при сжигании 1000 т серы, содержащей 4% посторонних веществ, составляет

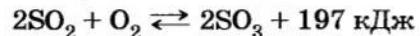
- а) 960 м<sup>3</sup>; б) 672 000 м<sup>3</sup>; в) 672 м<sup>3</sup>; г) 22 400 м<sup>3</sup>.

- ▲ 12T\***. Объем (н. у.) сернистого газа, полученного из 1,2 т пирита с выходом 75%, равен  
а) 168 л; б) 168 м<sup>3</sup>; в) 336 м<sup>3</sup>; г) 336 л.
- ▲ 13\***. Вычислите расход воздуха на окисление 1000 м<sup>3</sup> (н. у.) SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>.
- ▲ 14T\***. Объем (н. у.) оксида серы (IV), который можно получить при сжигании 1000 м<sup>3</sup> сероводорода, содержащего 20% (по объему) посторонних газов, составляет  
а) 800 м<sup>3</sup>; б) 1000 м<sup>3</sup>; в) 800 л; г) 22,4 л.
- ▲ 15T\***. При сжигании 1 кг серы получили 630 л (н. у.) сернистого газа. Выход продукта составляет  
а) 60%; б) 75%; в) 80%; г) 90%.
- ▲ 16\***. Укажите источники возможных потерь вещества при получении сернистого газа из серы.
- 17T**. Массовая доля серы в серной кислоте равна  
а) 16,33%; б) 32,65%; в) 39,02%; г) 98,00%.
- ▲ 18**. Приведите пример химической реакции, идущей не до конца.
- ▲ 19\***. Что значит: реакция идет не до конца? До какого конца?
- ▲ 20\***. Как называются химические реакции, не идущие до конца?

## § 19.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Как было указано в предыдущем параграфе, в производстве серной кислоты осуществляется реакция окисления оксида серы (IV) SO<sub>2</sub> до оксида серы (VI) SO<sub>3</sub>.

Реакция окисления сернистого газа обратимая. Это значит, что через некоторое время после начала реакции в системе устанавливается равновесие: скорость образования SO<sub>3</sub> становится равной скорости его разложения на SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>:



При высокой температуре, как об этом уже говорилось, преимущественно протекает реакция разложения (равновесие смещено влево), и в равновесной смеси содержание продукта ч. При понижении температуры равновесие смещается в реакционной смеси содержание SO<sub>3</sub> возрастет.

Чтение, что это экзотермическая реакция, в ней ч. Поэтому при отводе теплоты (т. е. при по ры) равновесие смещается вправо. Наобо ру (т. е. повышение температуры) препятствует экзотермической реакции (соединения) и спо

собствует протеканию эндотермической реакции (разложения SO<sub>3</sub>), смещению равновесия влево.

Это общий принцип, его надо запомнить.

Повышение температуры смещает химическое равновесие в направлении протекания эндотермической реакции, а понижение температуры — в направлении протекания экзотермической реакции.

Отсюда напрашивается вывод, что окисление сернистого газа надо проводить при как можно более низких температурах (рис. 19.2).

Но.. При температурах ниже 800 °C реакция идет с такой малой скоростью, что не может быть использована в промышленности. В § 4.9 мы уже говорили, что существует некоторая минимальная температура, ниже которой энергия молекул недостаточна для взаимодействия веществ. Так, сера не взаимодействует с кислородом, пока ее не поджечь, т. е. не нагреть до температуры начала реакции. Это же относится и к сернистому газу, который начинает окисляться с заметной скоростью лишь при температуре выше 800—900 °C. Но тогда степень его превращения (см. рис. 19.2) не соответствует требованиям промышленного производства.

Следовательно, необходимо найти способ увеличения скорости реакции без повышения температуры. Таким способом является применение катализа, которому посвящен следующий параграф (§ 19.3).

В промышленности сернистый газ окисляют не чистым кислородом, а используют кислород, оставшийся в газовой смеси после обжига руды (какой?), еще добавляют свежий воздух, так что реакционная смесь имеет приблизительный состав (по объему) 7% SO<sub>2</sub>, 11% O<sub>2</sub>, 82% N<sub>2</sub>. Здесь реализован второй принцип управления составом равновесной смеси. Для лучшего использования более ценного сырья, в данном случае SO<sub>2</sub>, применяется избыток более дешевого реагента — кислорода воздуха. Посмотрите, в каком объемном отношении реагируют эти вещества по уравнению реакции и в каком отношении они находятся в промышленной смеси.

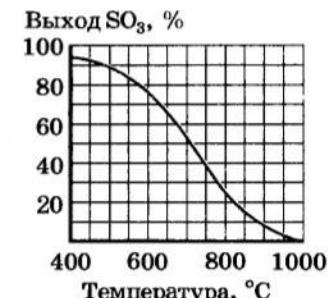


Рис. 19.2. Смещение равновесия химической реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  (степень превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>) в зависимости от температуры

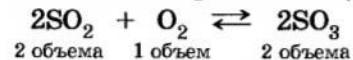
Повышение концентрации одного из реагентов смещает равновесие в сторону продуктов реакции, вправо; повышение концентрации одного из продуктов приводит к смещению влево.

В сторону более полного протекания реакции, вправо, равновесие смещается и в случае снижения концентрации продуктов реакции, что реализуется, например, при протекании реакций в растворах электролитов, когда один из продуктов уходит из сферы реакции (см. § 17.6).

Третий способ смещения химического равновесия — изменение давления. Он относится к реакциям, сопровождающимся заметным изменением объема, т. е. к реакциям, в которых изменяется количество газообразного вещества. (Вспомним, объем газа пропорционален его количеству, см. § 5.2.)

Повышение давления способствует протеканию реакции, сопровождающейся уменьшением объема, т. е. уменьшением количества газообразного вещества.

С этой точки зрения для реакции окисления сернистого газа, в которой из трех объемов газообразных веществ получается два



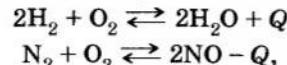
Повышение давления смещает равновесие вправо.

1. Уравнение  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  соответствует протеканию двух реакций. Укажите реакцию соединения и реакцию разложения.

▲ 2\*. Что значит фраза: «Равновесие реакции смещено влево; вправо»?

3\*. Повышение давления смещает равновесие окисления сернистого газа кислородом в сторону продукта. Почему же в промышленности эту реакцию проводят (при  $\sim 400$  °C) при атмосферном, а не повышенном давлении?

4. В какую сторону смещается равновесие в процессах



проводимых при высоких температурах: а) при повышении давления; б) при повышении температуры?

▲ 5\*. При образовании 1 моль оксида серы (IV) из простых веществ выделяется 297 кДж теплоты. Сколько выделится теплоты при сжигании 10 г серы?

**6.** В каком случае при сжигании 1 моль серы или при обжиге 1 моль пирита выделяется больше теплоты?

▲ 7\*. Каков избыток кислорода (в процентах к теоретически необходимому) в смеси, используемой для получения оксида серы (VI) в промышленности?

**8.** Используя график на рисунке 19.2, определите температуру, при которой окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  будет идти с выходом продукта 50%.

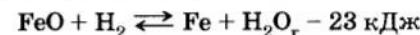
9Т\*. Для смещения равновесия



в сторону исходных веществ необходимо:

- а) повышение давления;  
б) повышение температуры;  
в) добавление водяного пара;  
г) понижение давления.

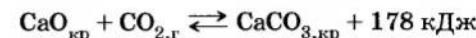
## 10Т\*. К смещению равновесия



в сторону образования продуктов (вправо) приводит:

- а) повышение давления;  
в) добавление водорода;

▲ 11T\*. Для смещения химического равновесия



в сторону образования продукта необходимо:

- а) повышение давления;  
в) добавление оксида кальция;

б) повышение температуры;  
г) понижение давления.

### § 19.3. КАТАЛИЗ

## Катализатор

Снова обратимся к реакции окисления сернистого газа кислородом. Скорость химических реакций, как об этом говорилось в § 4.9, определяется в первую очередь природой реагирующих веществ. Изменить природу  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , конечно, нельзя. Но можно использовать какое-либо промежуточное вещество, которое вступало бы в реакции при более низких температурах сначала с одним, затем с другим исходным веществом, и в конечном итоге образовался бы необходимый продукт. Такой способ проведения реакции, облегчающий и ускоряющий ее протекание в результате образования промежуточных продуктов, на-

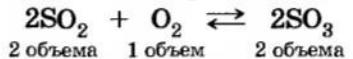
Повышение концентрации одного из реагентов смещает равновесие в сторону продуктов реакции, вправо; повышение концентрации одного из продуктов приводит к смещению вправо.

В сторону более полного протекания реакции, вправо, равновесие смещается и в случае снижения концентрации продуктов реакции, что реализуется, например, при протекании реакций в растворах электролитов, когда один из продуктов уходит из сферы реакции (см. § 17.6).

Третий способ смещения химического равновесия — изменение давления. Он относится к реакциям, сопровождающимся заметным изменением объема, т. е. к реакциям, в которых изменяется количество газообразного вещества. (Вспомним, объем газа пропорционален его количеству, см. § 5.2.)

Повышение давления способствует протеканию реакции, сопровождающейся уменьшением объема, т. е. уменьшением количества газообразного вещества.

С этой точки зрения для реакции окисления сернистого газа, в которой из трех объемов газообразных веществ получается два



Повышение давления смещает равновесие вправо.

3

1. Уравнение  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  соответствует протеканию двух реакций. Укажите реакцию соединения и реакцию разложения.

▲ 2\*. Что значит фраза: «Равновесие реакции смещено влево; вправо»?

▲ 3\*. Повышение давления смещает равновесие окисления сернистого газа кислородом в сторону продукта. Почему же в промышленности эту реакцию проводят (при  $\sim 400^\circ\text{C}$ ) при атмосферном, а не повышенном давлении?

4. В какую сторону смещается равновесие в процессах

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + Q$$

$$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - Q,$$

проводимых при высоких температурах: а) при повышении давления; б) при повышении температуры?

▲ 5\*. При образовании 1 моль оксида серы (IV) из простых веществ выделяется 297 кДж теплоты. Сколько выделится теплоты при сжигании 10 г серы?

**6.** В каком случае при сжигании 1 моль серы или при обжиге 1 моль пирита выделяется больше теплоты?

▲ 7\*. Каков избыток кислорода (в процентах к теоретически необходимому) в смеси, используемой для получения оксида серы (VI) в промышленности?

**8.** Используя график на рисунке 19.2, определите температуру, при которой окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  будет идти с выходом продукта 50%.

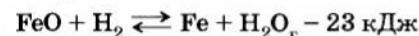
**9Т\*. Для смещения равновесия**



в сторону исходных веществ необходимо:

- а) повышение давления;  
в) добавление водяного пара;  
б) повышение температуры;  
г) понижение давления.

#### **10Т\*. К смещению равновесия**

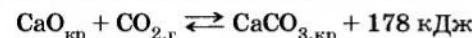


в сторону образования продуктов (вправо) приводит:

- а) повышение давления;**  
**в) добавление водорода;**

**б) понижение давления;**  
**г) понижение температуры.**

▲ 11Т\*. Для смещения химического равновесия



в сторону образования продукта необходимо:

- а) повышение давления;**  
**в) добавление оксида кальция;**

**б) повышение температуры;**  
**г) понижение давления.**

### § 19.3. КАТАЛИЗ

## Катализатор

Снова обратимся к реакции окисления сернистого газа кислородом. Скорость химических реакций, как об этом говорилось в § 4.9, определяется в первую очередь природой реагирующих веществ. Изменить природу  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , конечно, нельзя. Но можно использовать какое-либо промежуточное вещество, которое вступало бы в реакции при более низких температурах сначала с одним, затем с другим исходным веществом, и в конечном итоге образовался бы необходимый продукт. Такой способ проведения реакции, облегчающий и ускоряющий ее протекание в результате образования промежуточных продуктов, на-

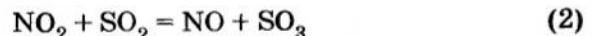
зывается катализитическим, а вещество, образующее эти продукты, — катализатором.

Покажем действие катализатора на примере рассматриваемой реакции окисления сернистого газа с использованием в качестве катализатора оксида азота (II), который еще не так давно применялся в промышленности.

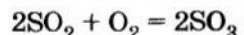
В реакционную смесь, содержащую  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , можно добавить  $\text{NO}$ . Этот оксид азота вступает в реакцию с кислородом с большой скоростью даже при комнатной температуре:



Образующийся диоксид азота — непрочное, а поэтому реакционноспособное соединение. Он легко вступает в реакцию с диоксидом серы:



Если сложить уравнения (1) и (2), предварительно удвоив коэффициенты в уравнении (2), получим



Таким образом, оксид азота не входит в материальный баланс процесса, хотя именно с его участием реакция проводится.  $\text{NO}$  — катализатор. Он образует с  $\text{O}_2$  промежуточное соединение  $\text{NO}_2$ , которое вступает в реакцию с  $\text{SO}_2$  и снова по окончании реакции восстанавливается в том же количестве.

«Промежуточное соединение» не обязательно должно быть определенным веществом (в нашем случае  $\text{NO}_2$ ). Это может быть просто продукт присоединения одного из реагентов к поверхности твердого вещества — катализатора. В этом состоянии химические связи внутри присоединившихся молекул могут ослабевать, и последние становятся более реакционноспособными.

В настоящее время в промышленности для рассматриваемой реакции в качестве катализатора используется оксид ванадия (V)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , на поверхности которого окисление сернистого газа идет с большой скоростью уже при  $400$ — $450$  °C, при этом достигается большая степень превращения.

Проведем такой опыт.

Будем пропускать через пустую стеклянную трубку (рис. 19.3) смесь оксида серы (IV) с воздухом при комнатной температуре, затем при нагревании. Пробирка-приемник остается пустой. Реакция не идет.

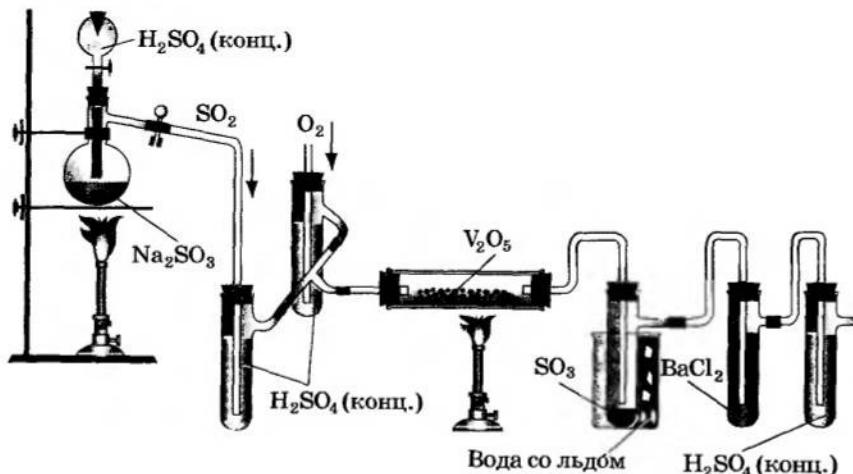


Рис. 19.3. Прибор для окисления оксида серы (IV) кислородом в присутствии катализатора

Теперь поместим в трубку кусочки оксида ванадия (V) или оксида железа (III), которые выполнят роль катализатора, и повторим опыт. При нагревании реакция идет достаточно быстро, и в пробирке-приемнике, охлаждаемой водой со льдом, появляется твердый оксид серы (VI).

Для обеспечения высокой скорости окисления обычно применяют катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5$  и начинают реакцию при  $600$  °C. Для обеспечения максимальной степени превращения используют газовую смесь с избытком кислорода, а реакцию заканчивают при  $450$  °C. Как видно из рисунка 19.2, при таких условиях окисляется более  $95\%$  исходного  $\text{SO}_2$ , что вполне удовлетворительно, поэтому повышения давления не требуется. Процесс ведется при атмосферном давлении и заканчивается за 3—4 секунды.

Ранее мы уже приводили пример катализитического действия воды, в присутствии которой ускоряются реакции с участием галогенов (§ 12.5).

Подавляющее большинство процессов в химической промышленности осуществляется с помощью катализаторов. Польза их несомненна. Ведь понижение температуры процесса — это не только увеличение выхода продукта, но и экономия энергии, меньшая нагрузка на окружающую среду.

Все без исключения химические процессы в живых организмах идут с участием катализаторов. Сложнейшие превра-

щения веществ осуществляются с высокой скоростью при температурах, близких к температуре тела животного или растущего растения.

Вещества, изменяющие скорость химической реакции за счет образования промежуточных неустойчивых соединений и остающиеся в том же количестве после реакции, называются катализаторами.

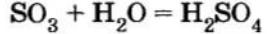
?

1. Какой процесс называется катализитическим?
2. Что такое катализ?
3. Напишите формулы диоксидов азота и серы. Какие соединения называются диоксидами?
4. Какова химическая формула углекислого газа? Является ли он диоксидом?
- ▲ 5\*. Что такое материальный баланс процесса (реакции)?
- ▲ 6. Является ли оксид ванадия (V) высшим оксидом ванадия?
- ▲ 7. Какова степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на оксидно-ванадиевом катализаторе при температурах 1000, 700 и 400 °C (см. рис. 19.2)?
- ▲ 8\*. Является ли оксид железа (III) высшим оксидом железа?
9. Укажите окислитель и восстановитель в реакции



## § 19.4. СЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Полученный при окислении сернистого газа триоксид серы — кислотный оксид. В его реакции с водой получается серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Эта реакция и осуществляется в промышленности.

Безводная серная кислота — жидкость, плотность которой почти в два раза превышает плотность воды. Она смешивается с водой в любых отношениях. Процесс растворения сопровождается большим выделением теплоты, что свидетельствует об образовании с водой химических соединений.

При растворении в воде 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяется 92 кДж теплоты. Это значение сравнимо со значениями тепловых эффектов химических реакций, приведенных в § 19.2 (найдите их).

Обычно поставляемая потребителю серная кислота имеет концентрацию около 95% и плотность  $\rho = 1,83 \text{ г}/\text{см}^3$ .

При приготовлении более разбавленных растворов (например, 35%-й аккумуляторной кислоты, 20%-й для аппарата Киппа, для снятия окалины с железных изделий в металлургическом производстве или для очистки нефти) следует учитывать большую экзотермичность ее растворения в воде. Необходимо соблюдать правило (оно относится и к приготовлению растворов большинства других веществ): **прибавлять растворяемое вещество в воду, а не наоборот**. На рисунке 19.4 показано, что будет происходить в каждом случае.

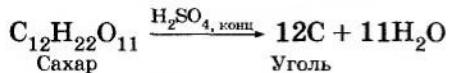
В первом случае (прибавление воды к кислоте) вода, имеющая меньшую плотность, чем кислота, остается на ее поверхности, а выделяющейся при растворении теплоты достаточно для доведения воды до кипения, что приводит к разбрызгиванию раствора.

Во втором — прибавляемая кислота тонет, теплота растворения расходуется на нагрев большого объема воды, так что до кипения дело не доходит.

Большая экзотермичность взаимодействия серной кислоты с водой свидетельствует не просто об образовании соединений, как об этом говорилось выше, а об образовании прочных соединений. Установлено существование следующих гидратов серной кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому серная кислота обладает высокой водоотнимающей способностью.

Ее используют для осушки воздуха и других газов (рис. 19.5).

Она может отнимать воду у других веществ, в состав которых входят водород и кислород. Это может быть продемонстрировано на примере взаимодействия ее с сахаром (рис. 19.6). Она отнимает воду, в результате сахар обугливается:



В разбавленных растворах серная кислота проявляет все типичные свойства кислот. Она окрашивает в соответствующий

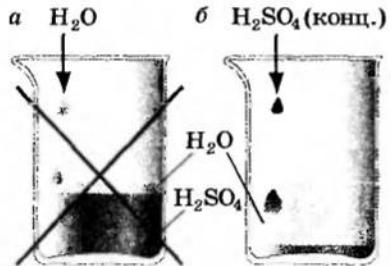
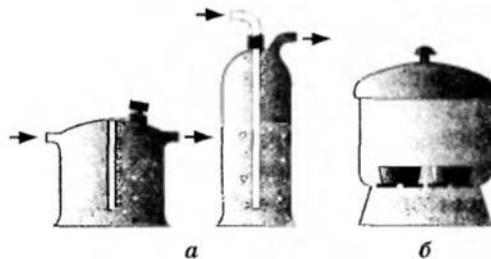
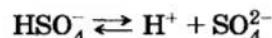
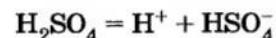


Рис. 19.4. Как нельзя (a) и как надо (b) готовить водный раствор серной кислоты

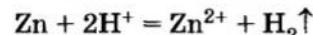


**Рис. 19.5.** Осушка концентрированной серной кислотой проходящих газов в специальных склянках (*а*) и воздуха в эксикаторе (*б*). Цвет индикаторы, диссоциируя с образованием ионов водорода:

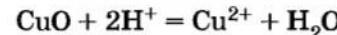


Обратите внимание, что по первой ступени серная кислота диссоциирует необратимо, а по второй — обратимо.

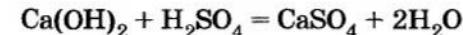
Она взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода:



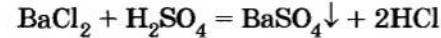
(что используется, например, при лабораторном способе получения водорода); с основными оксидами



(реакция промышленного получения медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и других солей серной кислоты — сульфатов); с основаниями



с солями



Особенностью концентрированных растворов серной кислоты (с массовой долей  $\omega > 70\text{--}80\%$ ) является медленность ее взаимодействия со многими металлами. С некоторыми из



**Рис. 19.6.** Результат взаимодействия концентрированной серной кислоты с сажей (реакция промышленного получения медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и других солей серной кислоты — сульфатов); с основаниями

них она вообще не реагирует без нагревания, что особенно важно по отношению к железу, так как позволяет использовать для транспортировки и хранения такой кислоты железные цистерны. Не действует она и на алюминий.

В таблице 19.1 обобщены химические свойства серы и ее соединений.

**Таблица 19.1**

Сера	Соединения серы	
	Оксиды серы	Серная кислота
1. При обычных условиях твердое желтое кристаллическое вещество. 2. Горит в кислороде: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ (проявляет восстановительные свойства). 3. Взаимодействует с металлами и водородом: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$ (проявляет окислительные свойства). В природе самородная сера S, сульфиды: $\text{FeS}_2$ (пирит), $\text{CuS}$ сульфаты: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1. При обычных условиях $\text{SO}_2$ — газ, $\text{SO}_3$ — жидкое вещество ( $t_{\text{пл}} = 16,8^\circ\text{C}$ ). 2. Проявляют свойства кислотных оксидов, взаимодействуя с водой $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ щелочами $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ основными оксидами $\text{SO}_3 + \text{CaO} = \text{CaSO}_4$ <b>Получение</b> 1) оксида серы (IV) в промышленности: горение серы $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ обжиг пирита $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ в лаборатории: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 2) оксида серы (VI) в промышленности: каталитическое окисление оксида серы (IV) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	1. При обычных условиях бесцветная тяжелая жидкость ( $\rho \approx 2 \text{ г}/\text{cm}^3$ ), неограниченно растворимая в воде. 2. Сильная двухосновная кислота: $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 3. Взаимодействует с металлами: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ В концентрированной кислоте пассивируются Al и Fe. 4. Взаимодействует со щелочами, основаниями и амфотерными гидроксидами: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ 5. Взаимодействует с основными и амфотерными оксидами: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnO} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 6. Концентрированная кислота гигроскопична: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \xrightarrow[\text{Сахароза}]{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{печь}} 12\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$ <b>Обугливание</b> <b>Получение</b> в промышленности в соответствии со схемой: $\text{FeS}_2 \text{ (или S)} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$

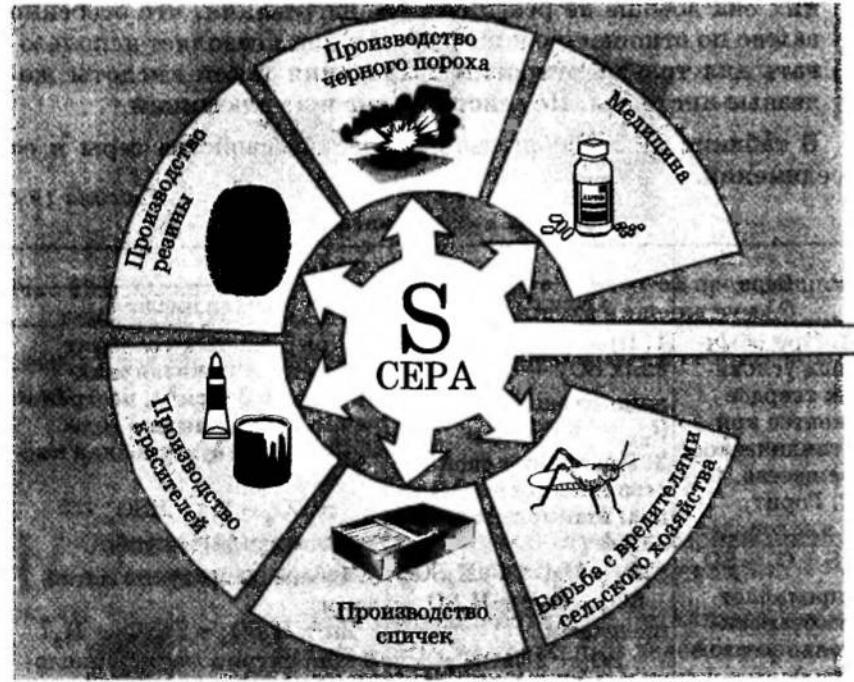


Рис. 19.7а. Некоторые области применения серы

Основные области применения серы показаны на рисунке 19.7а. Рисунок 19.7б иллюстрирует применение серной кислоты и сернистого газа.

?

- 1\*. В двух одинаковых сосудах без надписей налиты равные объемы воды и концентрированной серной кислоты. Предложите простейший способ идентификации (определения) каждой жидкости.
- 2\*. Почему нельзя приготовить насыщенный раствор серной кислоты в воде?
- 3\*. Для получения каких газов используется серная кислота в аппарате Киппа?
4. В состав окалины на железных изделиях входит оксид железа (III). Напишите уравнение реакции, в результате которой этот оксид может быть удален с поверхности металла.
5. При приготовлении раствора фосфорной кислоты что к чему надо прибавлять — кислоту к воде или воду к кислоте?
6. При приготовлении раствора гидроксида натрия что к чему надо прибавлять — щелочь к воде или воду к щелочи?
- ▲ 7. Что такое гидраты?

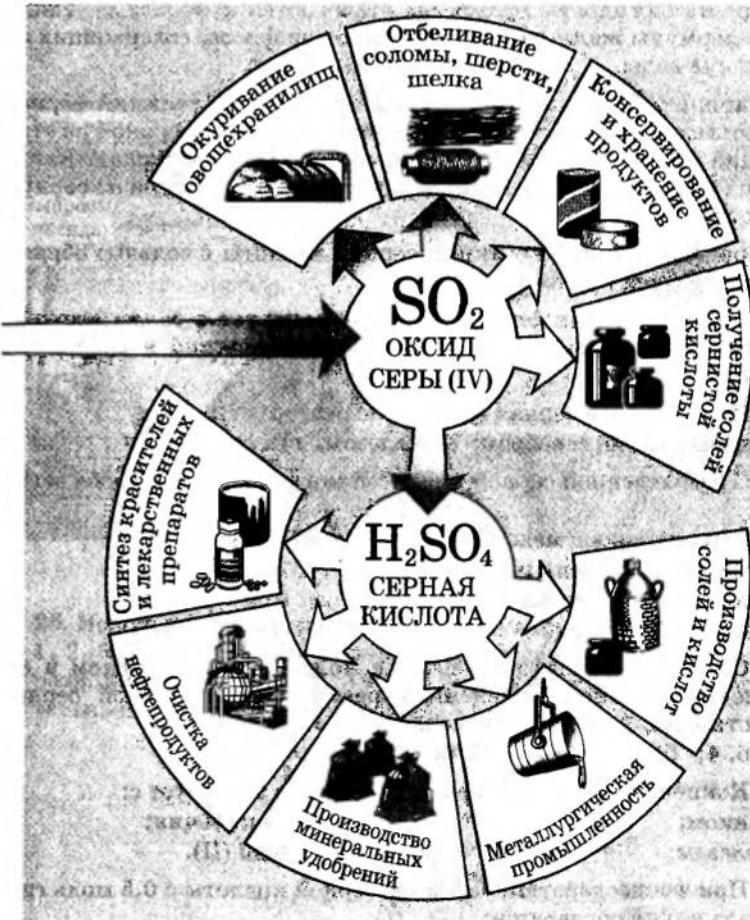


Рис. 19.7б. Некоторые области применения оксида серы (IV) и серной кислоты

- ▲ 8. Что такое кристаллогидраты?
- ▲ 9\*. В не очень далекие времена иногда между стеклами в двойных оконных рамках на зиму ставили стаканчик с концентрированной серной кислотой, чтобы стекла не запотевали. Какова роль серной кислоты? Увеличивался или уменьшался к весне объем жидкости в стакане?
10. Почему для осушки газов используется концентрированная, а не разбавленная серная кислота?
- 11\*. Какой раствор называется концентрированным? разбавленным?
- ▲ 12\*. Почему серная кислота диссоциирует по-разному на различных ступенях?

▲ 13. Кристаллогидраты сульфатов называются купоросами. Напишите формулы железного и цинкового купоросов, содержащих по 7 молекул воды.

14. Напишите сокращенные ионные уравнения реакций серной кислоты с гидроксидом кальция, хлоридом бария. В какой из этих реакций серная кислота проявляет общие свойства кислот? Какая из этих реакций может служить качественной реакцией на серную кислоту?

15. Приведите пример реакции серной кислоты с солью с образованием летучей кислоты.

16. В каких случаях серная кислота реагирует с солями других кислот? (Вспомните условия протекания реакций в растворах электролитов.)

17T. Разбавленная серная кислота не реагирует с  
а) алюминием; б) серебром; в) железом; г) цинком.

18T. С разбавленной серной кислотой могут реагировать оба вещества:

- а) медь и гидроксид меди (II);
- б) железо и гидроксид железа (III);
- в) углерод и оксид углерода (IV);
- г) сера и сероводород.

19T. Суммы всех коэффициентов в молекулярном, полном и сокращенном ионных уравнениях реакции разбавленной серной кислоты с цинком соответственно равны:

- а) 5, 6, 4; б) 5, 7, 5; в) 4, 6, 4; г) 4, 7, 5.

20T. Концентрированная серная кислота не реагирует с:  
а) цинком; б) карбонатом кальция;  
в) железом; г) оксидом меди (II).

▲ 21T. При взаимодействии 0,5 моль серной кислоты с 0,5 моль гидроксида калия образуется:

- а) 1 моль сульфата калия; б) 1 моль гидросульфата калия;
- в) 0,5 моль сульфата калия; г) 0,5 моль гидросульфата калия.

22T. Объем водорода (н. у.), выделившегося при взаимодействии 13 г цинка с разбавленной серной кислотой, равен:  
а) 11,2 л; б) 4,48 л; в) 13,0 л; г) 22,4 л.

23T. Масса  $\text{FeS}_2$ , требующегося для получения 245 000 т серной кислоты, равна:

- а) 120 000 т; б) 300 000 т; в) 245 000 т; г) 150 000 т.

24T\*. Исходя из 120 г  $\text{FeS}_2$  получили 147 г серной кислоты. Выход продукта составляет:

- а) 75%; б) 89%; в) 90%; г) 95%.

25. Поясните рисунок 19.8 уравнениями химических реакций, приводящих к выпадению кислотных осадков.

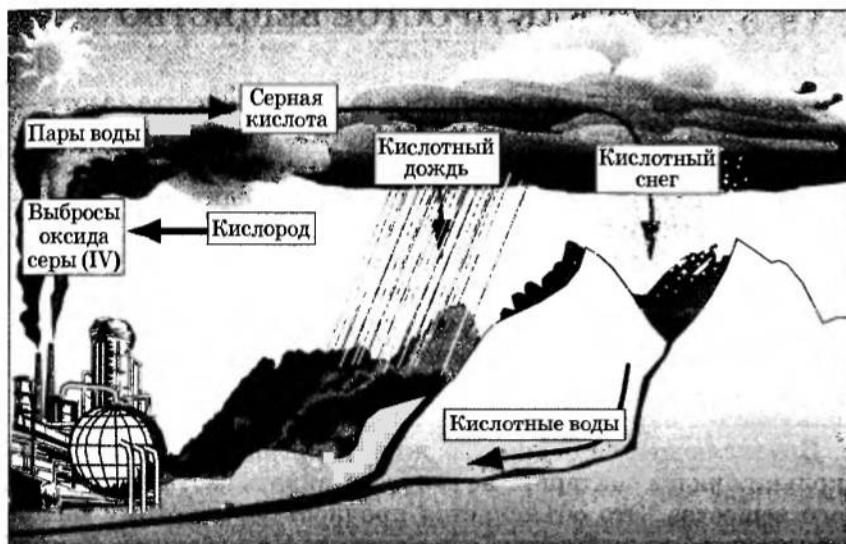
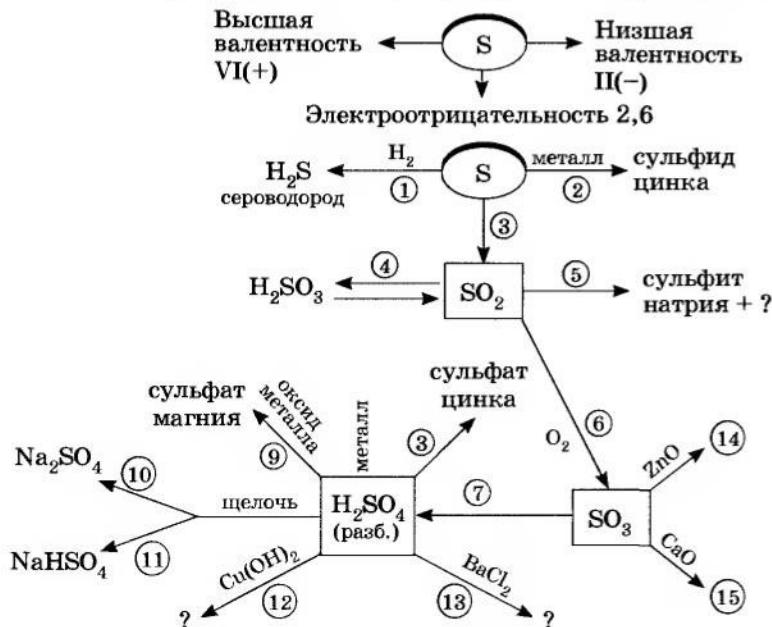


Рис. 19.8.

26. Используя схему, напишите молекулярные уравнения реакций 1, 2, 3, 6, 7, 8, 14, 15, полные и сокращенные ионные уравнения реакций 5, 9, 10, 11, 12, 13. Объясните окислительно-восстановительный процесс, соответствующий уравнениям реакций 1, 2, 8.



## § 19.5. АЗОТ КАК ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Название химического элемента и простого вещества «азот» — «безжизненный»\* — было ему дано, потому что животные погибали в его атмосфере. Но теперь мы знаем, что азот — непременная составная часть живых организмов, он входит в состав важнейших биологически активных соединений — белков. Подробнее с этими соединениями вы познакомитесь в курсе органической химии. Здесь только подчеркнем, что все живое нуждается в азоте. Но находясь в атмосфере, содержащей 78%  $N_2$ , живые организмы оказываются в положении героя древнегреческих мифов Тантала, который, испытывая голод и жажду, не мог воспользоваться окружающими его плодами деревьев и водой.

Подавляющее большинство живых организмов, кроме нескольких видов бактерий, не могут усваивать азот в виде простого вещества. Это объясняется прочностью, а потому малой реакционной способностью его молекул. При обычных температурах азот вступает в реакции лишь с немногими химически очень активными веществами, в частности с литием.

Почему же молекула азота столь прочна?

Обсудим ее строение, построив соответствующую энергетическую диаграмму. Для этого сначала рассмотрим электронное строение атома азота, исходя из его положения в периодической системе элементов.

Атомный номер азота 7, следовательно, в его атоме 7 электронов. Он находится во 2-м периоде, следовательно, его электроны находятся на двух энергетических уровнях. На первом уровне, имеющем одну атомную орбиталь, находятся два электрона, на втором, внешнем, уровне — пять электронов, что соответствует номеру группы. Электроны внешнего уровня располагаются на 2s-АО (два электрона) и на 2p-АО (три электрона по одному на каждой орбитали), как видно на рисунке 19.9, где приведена энергетическая диаграмма молекулы  $N_2$ . Каждый атом азота имеет по три АО, содержащие по одному электрону каждая. Только они дают вклад в энергию связи.

Действительно, при образовании МО из двух заполненных 2s-АО оказываются заполненными как связывающая, так и антисвязывающая МО, что в сумме дает нулевой эффект.

\* Название составлено из слов греческого языка: *α* — отрицательная частица и *ζω* — жизнь.

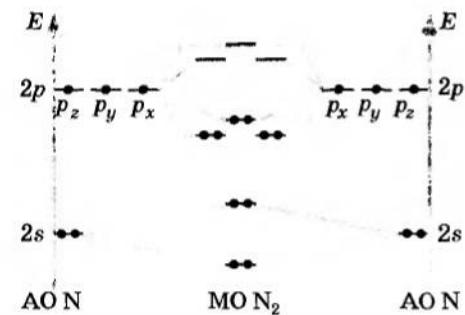


Рис. 19.9. Энергетическая диаграмма молекулы  $N_2$

При образовании молекулы азота происходит заполнение электронами трех связывающих МО. Это максимально возможное число связывающих МО в двухатомных молекулах. Убедимся в этом, построив энергетические диаграммы молекул соседних с азотом по периоду элементов углерода и кислорода —  $C_2$  и  $O_2$  (рис. 19.10).

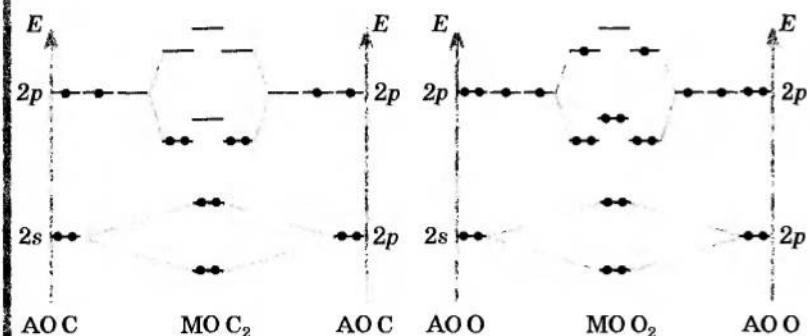


Рис. 19.10. Энергетические диаграммы молекулы  $C_2$  и  $O_2$

В молекуле углерода две связывающие, заполненные электронами МО; у кислорода хотя их три, но есть еще два электрона на антисвязывающих МО, т. е. эффективный вклад в химическое связывание дают лишь две МО. И в том, и в другом случае прочность связи в молекулах  $C_2$  и  $O_2$  меньше, чем в молекуле  $N_2$ .

Обратите внимание, что МО, образованные в результате перекрытия  $p$ -АО, энергетически различаются. Это ста-

\* Молекулы  $C_2$  присутствуют в газообразном углероде при высоких температурах.

нет понятным, если учесть их расположение в пространстве относительно ядер атомов. Орбитали, вытянутые вдоль воображаемой линии, соединяющей ядра ( $p_x$ -АО), перекрываются, как показано на рисунке 19.11, а. Перекрывание орбиталей  $p_y$  и  $p_z$ , перпендикулярных к этой линии, изображено на рисунке 19.11, б. Разное перекрывание приводит к различиям в энергии.

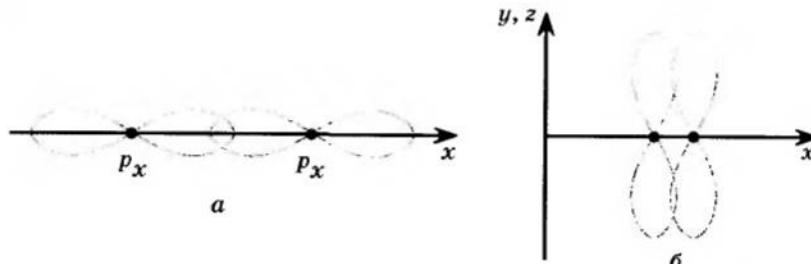


Рис. 19.11. Перекрывание  $p$ -АО: а —  $p_x$ - $p_x$ ; б —  $p_y$ - $p_y$  или  $p_z$ - $p_z$

Молекула  $N_2$  — самая прочная из всех молекул известных простых веществ, и вообще одна из прочнейших молекул (энергия химической связи выше только в молекуле CO). Поэтому в природе азот находится в основном в виде простого вещества  $N_2$  — одной из главных составных частей воздуха. Последний и является основным сырьевым источником азота.

В природе, кроме того, имеются в ограниченных количествах соли азотной кислоты, называемые селитрами, — натриевая  $NaNO_3$ , кальциевая  $Ca(NO_3)_2$  и др. Их залежи образовались в результате разложения остатков жизнедеятельности живых организмов, в основном птиц. Природные селитры используются главным образом как удобрения. Напомним, что азотные удобрения, вместе с калийными и фосфорными, являются основными удобрениями, применяемыми в сельском хозяйстве.

?

1. В тексте сказано, что «азот — непременная составная часть живых организмов». О простом веществе или о химическом элементе азоте идет речь?

2Т. Электронная формула атома азота:

- а)  $1s^2 2s^2 2p^3$ ;
- б)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ;
- в)  $1s^2 2s^2 2p^5$ ;
- г)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .

3Т. Электронная формула внешнего энергетического уровня атома азота:

- а)  $2s^2 2p^3$ ;
- б)  $2s^2 2p^5$ ;
- в)  $3s^2 3p^3$ ;
- г)  $3s^2 3p^5$ .

4. Вспомните (или посмотрите в § 4.7) состав воздуха и ответьте на вопрос, какие составные части воздуха используются зелеными растениями.

5. Плотность азота или воздуха больше? Во сколько раз?

▲ 6. Каковы цвет и запах азота?

▲ 7. Хорошо ли азот растворяется в воде?

8\*. Что такое танталовые муки? В чьей басне сказано: «Видит око, да зуб неймет»?

9\*. На корнях каких растений живут бактерии, усваивающие азот из воздуха?

10. Напишите уравнение реакции азота с литием. Укажите окислитель и восстановитель.

11. Какова валентность азота в его соединении с водородом? Напишите формулу аммиака.

12Т\*. Азот проявляет восстановительные свойства в процессе

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| а) $N_2 + O_2 = 2NO$ ;     | б) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ; |
| в) $N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$ ; | г) $N_2 + 6Li = 2Li_3N$ . |

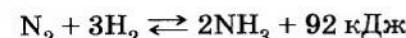
▲ 13\*. Постройте энергетическую диаграмму молекулы CO. Почему эта молекула очень прочна?

▲ 14\*. Как изменяется прочность химической связи в молекуле в ряду:  $B_2$  —  $C_2$  —  $N_2$  —  $O_2$  —  $F_2$ ?

▲ 15\*. Как получают азот из воздуха? Почему азот кипит при более низкой температуре, чем кислород?

## § 19.6. АММИАК. АММИАЧНАЯ ВОДА

Первым этапом связывания азота воздуха является синтез аммиака из простых веществ: азота (из воздуха) и водорода (посмотрите § 6.5, где указаны промышленные способы получения водорода):



Это обратимая реакция. На рисунке 19.12 показано, как зависит содержание аммиака в равновесной смеси от температуры и давления. Так как реакция экзотермическая, то повышение температуры смещает равновесие влево. Так как реакция сопровождается уменьшением количества газообразных ве-

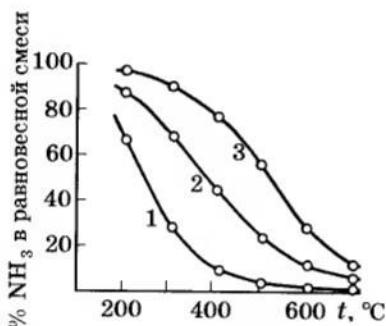


Рис. 19.12. Зависимость содержания аммиака в равновесной смеси от давления и температуры

ществ (из четырех молей получается два), т. е. уменьшением объема, то повышение давления смещает равновесие вправо.

Таким образом, наиболее полного протекания реакции можно добиться путем максимального увеличения давления и снижения температуры.

Выбор давления при проведении промышленного синтеза аммиака от 100 до 1000 атм (чаще 200—300 или 700—800 атм) определяется экономическими соображениями. В одних условиях выгоднее увеличить затраты на создание высокого давления (и соответствующей дорогой аппаратуры). В других случаях целесообразно довольствоваться меньшим выходом продукта и многократно повторить процесс, каждый раз отделяя аммиак и возвращая непроеагировавшие азот и водород в реактор. (Такой процесс называется циркуляционным.)

Минимальная температура, как и при окислении сернистого газа, выбирается с учетом того, чтобы скорость реакции была достаточно велика. Для ее увеличения также применяют катализатор, которым служит железо с некоторыми добавками. Обычно процесс идет при температуре 500—550 °C.

На рисунке 19.13 приведена схема циркуляционной установки для синтеза аммиака.

Аммиак — газ с резким характерным запахом, хорошо растворимый в воде (в 1 объеме воды при комнатной температуре растворяется до 700 объемов аммиака). На рисунке 19.14 изображен прибор, с помощью которого можно наблюдать высокую растворимость газа в воде.

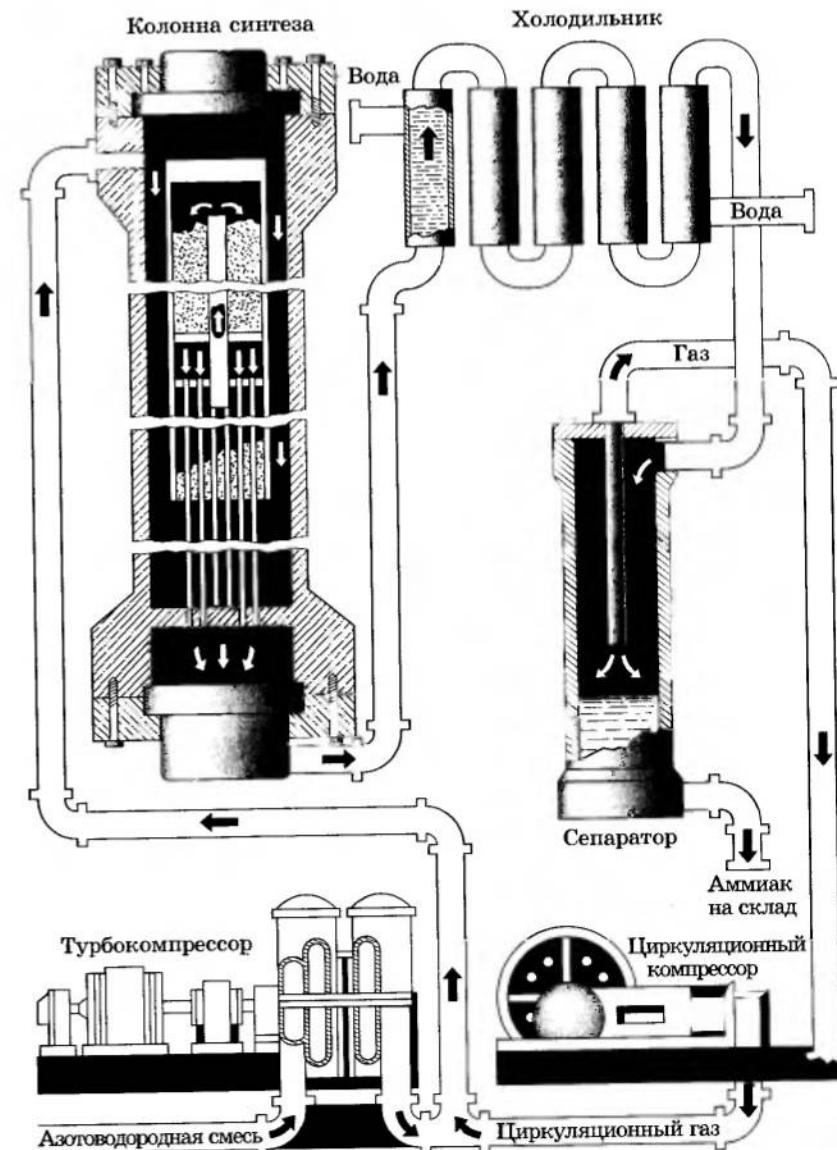


Рис. 19.13. Схема промышленной установки для получения аммиака

Водный раствор аммиака называется в быту нашатырным спиртом и под таким названием он продается в аптеке, а в технике — аммиачной водой и под таким названием, в частности, используется как жидкое удобрение.

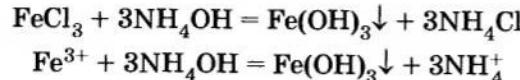
Растворяясь в воде, аммиак вступает с нею в обратимую реакцию:



в которой образуются гидроксид-ионы. Равновесие этой реакции сильно смещено влево, так что ионов  $\text{OH}^-$  в растворе мало, т. е. аммиак обладает свойствами слабого, но растворимого основания. («Но» — потому что до сих пор мы говорили, что слабыми основаниями являются малорастворимые (практически нерастворимые) основания, такие как, например, гидроксид меди (II) и гидроксид железа (III).)

В отличие от уже знакомых нам оснований — гидроксидов металлов, в растворе аммиака положительным ионом является ион аммония  $\text{NH}_4^+$ . В приведенном уравнении формула гидроксида аммония записана в скобках, так как это соединение очень неустойчиво, практически не существует. Правильнее отражает действительность запись в виде гидрата аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На практике, однако, пользуются обеими формулами.

Свойства водного раствора аммиака как раствора основания проявляются не только во взаимодействии с кислотами, но и в изменении окраски индикаторов, и в реакциях с солями, например:



Аналогично ионам металлов  $\text{NH}_4^+$  может входить в состав солей. Например, при взаимодействии аммиака с соляной кислотой образуется соль — хлорид аммония:

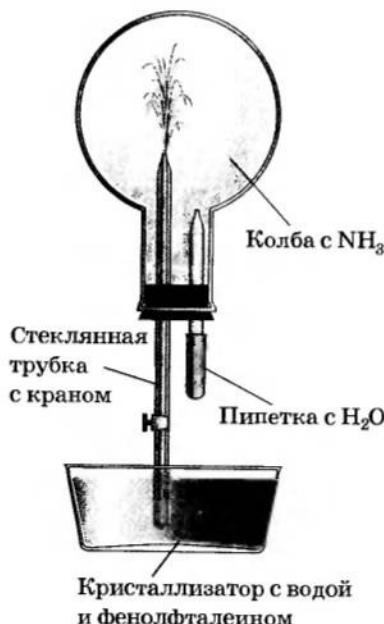
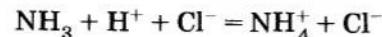
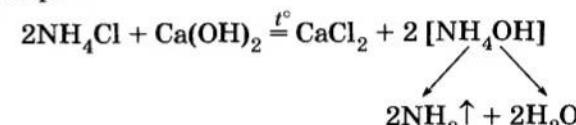


Рис. 19.14. «Фонтан»

Здесь, как и в реакции с водой, аммиак присоединяет протон кислоты, превращаясь в ион аммония.

Аналогично аммиак реагирует с другими кислотами, давая соли аммония. Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — одни из важнейших азотных удобрений. Напомним, что в качестве удобрения применяется и аммиачная вода.

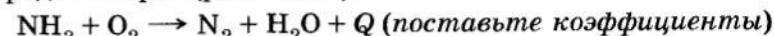
При действии щелочей на соли аммония выделяется аммиак, например:



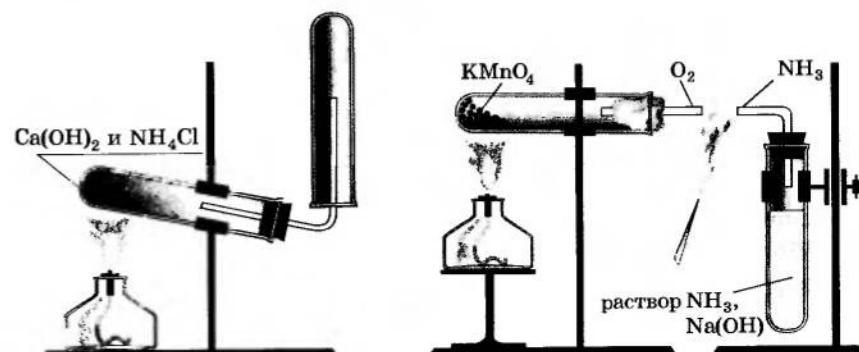
Эта реакция может служить лабораторным способом получения аммиака, а также качественной реакцией на соли аммония.

Для проведения этой реакции хлорид аммония и гашеную известь, которую берут в избытке, тщательно смешивают, помещают в пробирку и нагревают, как показано на рисунке 19.15.

Аммиак обладает восстановительными свойствами. В кислороде он горит (рис. 19.16):



Основные области применения аммиака показаны на рисунке 19.22.



**Рис. 19.15.** Лабораторное получение аммиака

?

1. Что обозначает слово синтез?
2. Во сколько раз уменьшается (или увеличивается) объем реакционной смеси при синтезе аммиака?
3. Почему установки высокого давления (в том числе для синтеза аммиака) дороже, чем низкого давления?
4. Какая кривая (см. рис. 19.12) соответствует давлению: а) наименьшему; б) наибольшему?
- 5Т. Аммиак при нормальных условиях — это:
  - а) бесцветный газ без запаха;
  - б) остро пахнущий газ бурого цвета;
  - в) бесцветная жидкость;
  - г) бесцветный остро пахнущий газ.
- 6Т. Промышленному способу получения аммиака соответствует реакция:
  - а)  $\text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{t^\circ} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - б)  $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t^\circ} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$ ;
  - в)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ;
  - г)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ .
- ▲ 7\*. Какой объем воздуха (н. у.) должен быть израсходован для производства 1000 т аммиака, если считать, что потери азота не превышают 5%?
- ▲ 8\*. Какой объем водорода (н. у.) ежегодно расходуется при получении аммиака в установке синтеза мощностью 400 000 т  $\text{NH}_3$  в год, если считать, что выход аммиака в расчете на использованный водород составляет 90%?
- ▲ 9\*. Почему в реакции окисления сернистого газа применялся избыток одного из реагентов (какого?), а в синтезе аммиака относительные количества исходных веществ соответствуют уравнению реакции?
10. В четырех пробирках без надписей налиты водные растворы хлорида, сульфата и нитрата натрия и хлорида аммония. Как идентифицировать эти растворы с помощью качественных реакций?
- ▲ 11\*. Напишите сокращенное ионное уравнение реакций аммиака с серной и азотной кислотами.

\* Идентификация — признание тождественности. В криминалистике, например, установление личности по каким-то признакам. В химии — установление вещества.

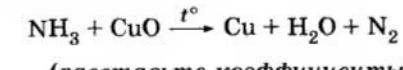
▲ 12. Зачем необходимо нагревание смеси соли аммония и гашеной извести в реакции получения аммиака?

13\*. Какой объем (н. у.) аммиака можно получить, нагревая смесь 20 г хлорида аммония с 20 г гидроксида кальция?

14Т. При растворении аммиака в воде реакция раствора становится:

- а) слабо кислой;                            б) нейтральной;  
в) кислой;                                    г) щелочной.

▲ 15. Определите окислитель и восстановитель в реакции:



## § 19.7. ОКСИДЫ АЗОТА

### Радикал

В соединении с водородом — аммиаке азот имеет валентность, равную III(−). Знак «минус» указывает на смещение электронной плотности от атома водорода к атому азота.

Положительную валентность азот проявляет в соединениях с кислородом — оксидах. При этом особенностью азота является то, что он образует оксиды, отвечающие всем теоретически возможным валентностям от I(+) до V(+) (внешний энергетический уровень атома азота содержит пять электронов, а электронная плотность смешена от атома азота к атому кислорода). Соответственно существуют следующие оксиды азота:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Получение оксидов азота — один из этапов производства азотной кислоты.

При очень высоких температурах, которые развиваются, например, в электрической дуге, или во время разряда молнии, или в пламени сжигаемого топлива, азот может вступать в реакцию с кислородом с образованием оксида азота (II):



Это эндотермическая реакция, которая требует для своего продолжения непрерывного подвода энергии. Кроме того, она протекает с заметной скоростью только при высокой температуре. Следовательно, прямой синтез NO очень энергоемок. В промышленных масштабах он осуществляется

лишь в некоторых странах, располагающих очень дешевой энергией. В нашей стране принята технология, основанная на окислении аммиака.

Как было показано выше, при горении аммиака в кислороде оксиды азота не образуются. Однако, изменив условия проведения реакции, например введением катализатора, можно изменить направление реакции, в данном случае по пути окисления аммиака до NO. Здесь мы впервые встречаемся с еще одним применением катализа — изменением направления реакции в сторону образования нужных продуктов. Это свойство катализаторов используется в промышленности значительно более широко, чем их способность ускорять реакцию.

При использовании в качестве катализатора платины (в промышленности используется сплав платины с родием, рис. 19.17) идет реакция

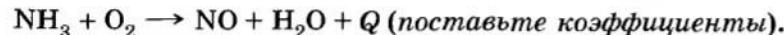
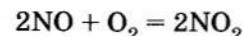


Схема электронного строения оксида азота (II)



Мы видим, что в этой молекуле имеется нечетное число электронов. Это значит, что в ней имеется орбиталь с одним электроном, которая «готова» к образованию новых связей. Такие молекулы, у которых имеются орбитали с одним электроном, называются радикалами. Радикалы очень реакционноспособны.

Это относится к оксиду азота (II), который уже при комнатной температуре соединяется с кислородом воздуха, образуя оксид азота (IV) — газ бурого цвета:



Нетрудно установить, что и в молекуле  $\text{NO}_2$  имеется одиничный электрон. Поэтому диоксид азота также легко вступает в реакции. Это его свойство мы отмечали, когда говорили о возможности окисления сернистого газа.

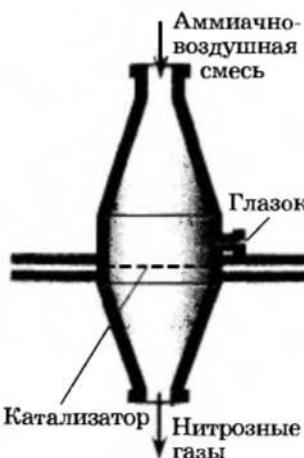
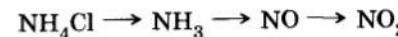


Рис. 19.17. Контактный аппарат для каталитического окисления аммиака

?

- ▲ 1Т. Сумма всех коэффициентов в уравнении реакции горения аммиака в кислороде равна  
а) 19; б) 15; в) 8; г) 4.
- ▲ 2. Чему равна относительная атомная масса а) платины; б) родия?
- ▲ 3Т. Сумма всех коэффициентов в уравнении реакции каталитического окисления аммиака кислородом равна  
а) 19; б) 15; в) 8; г) 4.
- ▲ 4. На рисунке 19.10 одна из диаграмм соответствует молекуларному радикалу. Какая это молекула?
- ▲ 5\*. Не рисуя электронного строения молекулы оксида азота (IV), докажите, что в ней имеется по крайней мере одна МО с одним электроном.
- ▲ 6. Почему во время грозы почва обогащается азотом?
- ▲ 7\*. Почему азот атмосферы не загорается при разряде молнии? Возможно ли существование водородно-кислородной атмосферы? Почему?
- ▲ 8. Напишите уравнения реакций для следующей цепочки превращений:



- ▲ 9. Напишите уравнения реакций для следующей цепочки превращений:

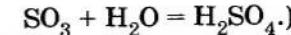


## § 19.8. АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Важнейшим соединением азота является азотная кислота. В ней азот проявляет свою высшую валентность V(+), как и в соответствующем кислотном оксиде  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Для получения азотной кислоты можно было бы использовать реакцию этого оксида с водой:

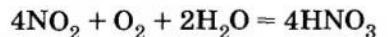


(Вспомните, что именно так получают в промышленности серную кислоту — реакцией соответствующего кислотного оксида  $\text{SO}_3$  с водой:

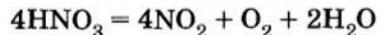


Однако оксида азота (V) не образуется ни в реакции окисления азота, ни при окислении аммиака (найдите соответст-

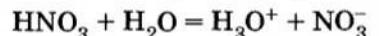
вующие реакции в предыдущих параграфах). Зато сравнительно просто получаются оксиды NO и затем  $\text{NO}_2$ . Последний и используется в конечной стадии промышленного производства азотной кислоты (рис. 19.18):



Азотная кислота (безводная) представляет собой при обычных условиях бесцветную жидкость, которая, как и серная кислота, смешивается с водой во всех отношениях. Вместе с тем, в отличие от серной кислоты, ее молекулы непрочны, и она довольно быстро разлагается (на свету, в присутствии примесей) по реакции, обратной ее получению, а именно:



В водных растворах, однако, она достаточно устойчива (ее можно кипятить без разложения). Это можно объяснить тем, что  $\text{HNO}_3$  — сильная кислота и ее молекул в разбавленных растворах нет; она полностью диссоциирована:



$\text{HNO}_3$  — летучая кислота. Поэтому она может быть вытеснена из своих солей — нитратов нелетучей кислотой. На рисунке 19.19 показан прибор, в котором азотную кислоту получают в лаборатории действием концентрированной серной кислоты на твердый нитрат натрия при нагревании:



Эта же реакция некоторое время назад использовалась и в промышленном получении очень концентрированной (90—95%) азотной кислоты.

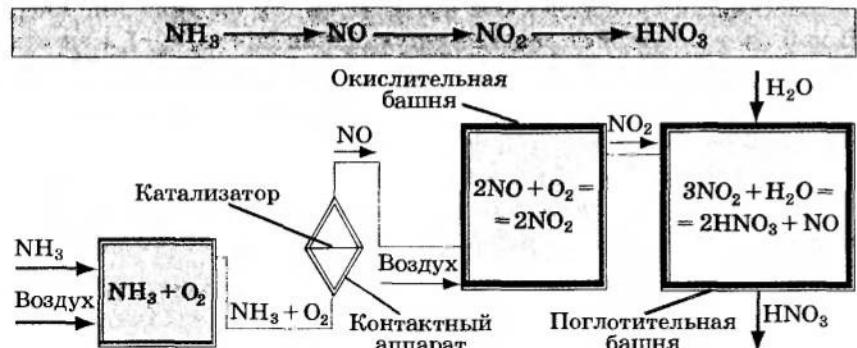
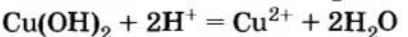
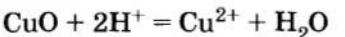


Рис. 19.18. Схема промышленного получения азотной кислоты

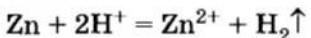
Азотная кислота, как и всякая кислота, реагирует с основными оксидами и основаниями:



Это обычные реакции нейтрализации, в которых образуются соль и вода. Записанные сокращенные ионные уравнения реакций как раз и отражают общность свойств кислот безотносительно к кислотному остатку.

Но с металлами азотная кислота реагирует иначе, чем другие кислоты. При действии азотной кислоты на металл водород не выделяется.

При действии кислот (соляной, серной и т. п.) на металлы, стоящие в ряду активности металлов левее водорода, суть реакции заключается в окислении металлов ионами водорода. Например:



Подобная реакция невозможна с металлами, стоящими в ряду активности правее водорода. Одним из таких металлов является медь (найдите ее в ряду активности). Испытаем действие на нее концентрированной азотной кислоты (рис. 19.20). Мы увидим, что реакция протекает: раствор приобретает голубую окраску из-за образования гидратированных ионов меди, а из раствора выделяется бурый газ — оксид азота (IV).

Следовательно, в растворе азотной кислоты есть более сильный окислитель, чем  $\text{H}^+$ . Им является кислотный остаток  $\text{NO}_3^-$ . Пятивалентный азот в нитрат-ионе переходит в четырехвалентный в диоксида, т. е. азот восстанавливается, окисляя медь.



Рис. 19.19. Лабораторный способ получения концентрированной азотной кислоты

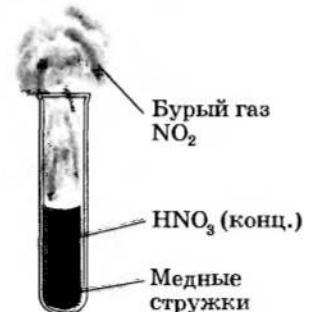
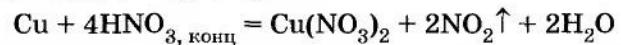


Рис. 19.20. Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой

Уравнение этой реакции:



Аналогично реагирует азотная кислота и с другими металлами. Выделяется не водород, а в зависимости от концентрации кислоты и активности металла могут получаться различные оксиды азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), свободный азот  $\text{N}_2$  и даже аммиак  $\text{NH}_3$ .

С концентрированной азотной кислотой не реагируют пассивирующиеся металлы, о которых мы уже говорили, что они не взаимодействуют и с концентрированной серной кислотой, — это  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$ . Поэтому хранить и перевозить азотную кислоту можно как в стальных, так и алюминиевых цистернах.

Азотная кислота быстрее других вступает в реакции и потому более опасна, требует большей осторожности в обращении с ней, чем с другими кислотами. (Попавшую на кожу концентрированную серную кислоту можно умыть большим количеством воды, и последствий не останется. Азотная кислота действует практически мгновенно.)

Таким образом, азотная кислота — сильный окислитель. Опущенная в нагретую концентрированную азотную кислоту тлеющая лучинка всыхивает, как в кислороде (рис. 19.21, а). Капли скипида в концентрированной азотной кислоте воспламеняются (рис. 19.21, б).

Основное применение азотной кислоты — производство солей ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ), которые используются в большом коли-

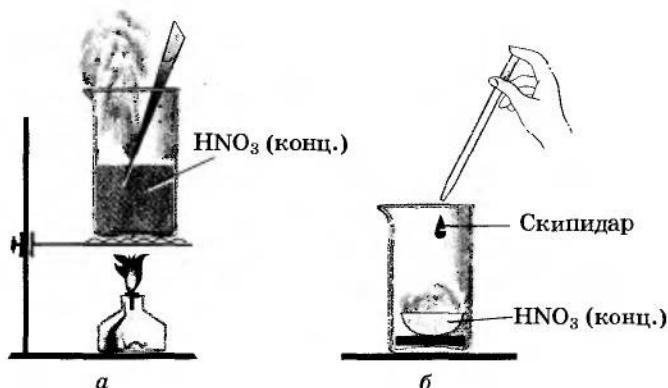


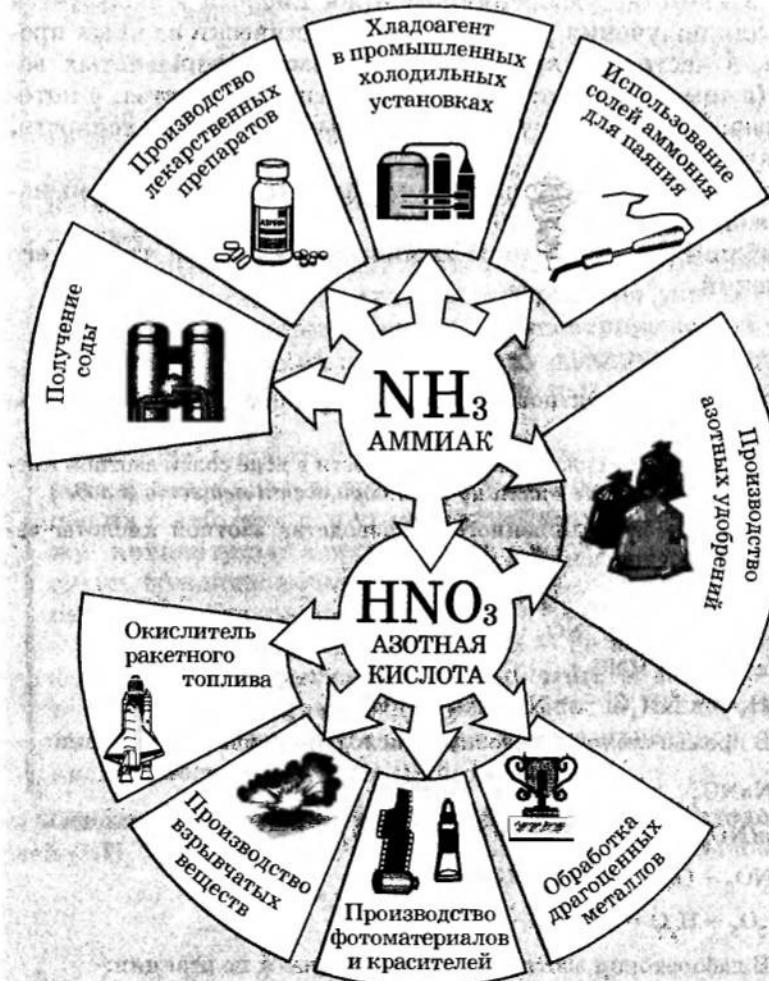
Рис. 19.21. Воспламенение в концентрированной азотной кислоте тлеющей лучинки (а) и скипида (б)

честве в качестве удобрений. Азотная кислота используется также для получения многих других технически важных продуктов, в частности красителей, пластмасс, взрывчатых веществ (в том числе тротила — стандартного вещества, с которым сравнивают все другие взрывчатые вещества), лекарств, фотоматериалов...

Некоторые области применения азотной кислоты и аммиака показаны на рисунке 19.22.

В таблице 19.2 обобщены химические свойства азота и его соединений.

1. Определите валентность серы в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фосфора в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , хлора в  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$ .
2. Что вы можете сказать о растворимости в воде солей азотной кислоты? (Посмотрите таблицу растворимости веществ в воде.)
- ▲ 3Т. В основе промышленного производства азотной кислоты лежит цепь превращений:
- $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{HNO}_3$ ;
  - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ ;
  - $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$ ;
  - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$ .
- ▲ 4Т. В промышленности азотную кислоту получают по реакции:
- $2\text{NaNO}_3, \text{кр.} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{конц.} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 \uparrow$ ;
  - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HNO}_3$ ;
  - $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ ;
  - $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ .
- ▲ 5Т. В лаборатории азотную кислоту получают по реакции:
- $2\text{NaNO}_3, \text{кр.} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{конц.} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 \uparrow$ ;
  - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HNO}_3$ ;
  - $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ ;
  - $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ .
- ▲ 6. В каких реакциях из предыдущего задания получается азотная кислота? (Чувствуете разницу в вопросе по сравнению с заданиями 4Т и 5Т?)
- ▲ 7. Прокомментируйте условия лабораторного получения азотной кислоты из нитратов.
- ▲ 8. Вспомните лабораторный способ получения хлороводорода. На чем он основан? В каких условиях осуществляется?



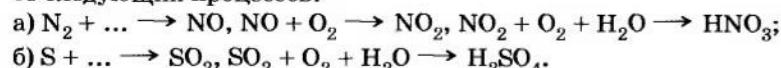
Название удобрения	Агрегатное состояние	Основной компонент	Содержание азота, %
Аммиачная селитра	Твердое	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	34,0–34,8
Кальциевая селитра	Твердое	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	более 15,5
Сульфат аммония	Твердое	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,5–20,8
Хлорид аммония	Твердое	$\text{NH}_4\text{Cl}$	24–25
Карбамид (мочевина)	Твердое	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	не менее 46
Аммиачная вода	Жидкое	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,5–20,8
Жидкий аммиак	Жидкое	$\text{NH}_3$	37–41

Рис. 19.22. Основные области применения аммиака и азотной кислоты

Таблица 19.2

Азот	Аммиак	Соединения азота	Азотная кислота
1. Очень прочная и потому малореактивная, резко пахнущий газ.	1. Оксид азота (II) окисляется кислородом воздуха при комнатной температуре:	1. Неустойчива, разлагается под действием света: $4\text{HNO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$	
2. Взаимодействует с водой, образуя раствор слабого основания:	2. Оксид азота (IV) взаимодействует с водой в присутствии кислорода:	2. Является сильной кислотой, диссоциирует необратимо в водном растворе:	
3. Проявляет окислительные свойства (в реакциях с водородом и металлами):	3. Схема электронного строения иона аммония 	3. Образуется при взаимодействии азота с кислородом при высокой температуре или в условиях электрического разряда:	
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	
3. Проявляет восстановительные свойства (в реакции с кислородом):	4. Взаимодействует с кислородом:	3. Взаимодействует с основаниями:	
$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	$2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \xrightarrow{t^\circ} \text{3Cu} + \text{N}_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	
<b>Получение</b>	5. Проявляет восстановительные свойства:	5. Реагирует с металлами без выделения водорода и по-разному в зависимости от концентрации кислоты и активности металла.	
1. В промышленности ректификацией жидкого воздуха.	$2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1. В промышленности взаимодействием оксида азота (IV) с водой и кислородом:	
2. В лаборатории термическим разложением нитрита аммония:	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	2. В лаборатории вытеснением из соляй нелетучей кислотой при нагревании:	
$\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NaNO}_3, \text{kp} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HNO}_3 \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$	

**9.** Некоторые кислоты образуются в земной атмосфере в результате следующих процессов:

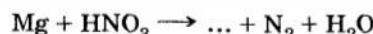


Составьте уравнения реакций. Где и в каких условиях происходят эти реакции?

**10.** Можно ли приготовить насыщенный раствор азотной кислоты в воде? Почему?

**11.** Почему растворы концентрированной азотной кислоты могут иметь желтую окраску?

**12Т.** Сумма коэффициентов в уравнении реакции



равна:

- а) 13; б) 20; в) 22; г) 29.

**13Т.** Сумма коэффициентов в уравнении реакции



равна:

- а) 13; б) 20; в) 22; г) 29.

**14Т.** Сумма коэффициентов в уравнении реакции



равна:

- а) 13; б) 20; в) 22; г) 29.

**15\*.** Гидрокарбонат аммония используется при выпечке кондитерских изделий. Рассчитайте, какой объем (н. у.) газов (аммиака и углекислого газа) образуется в результате термического разложения этой соли, если в тесто внесено 50 г  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

**16.** На рисунке 19.23 показана схема установки для проведения лабораторного опыта. Напишите уравнения реакций, происходящих в трубке 2 и склянке 3.

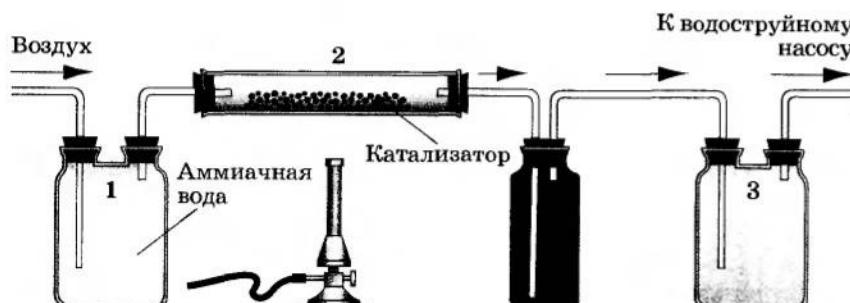
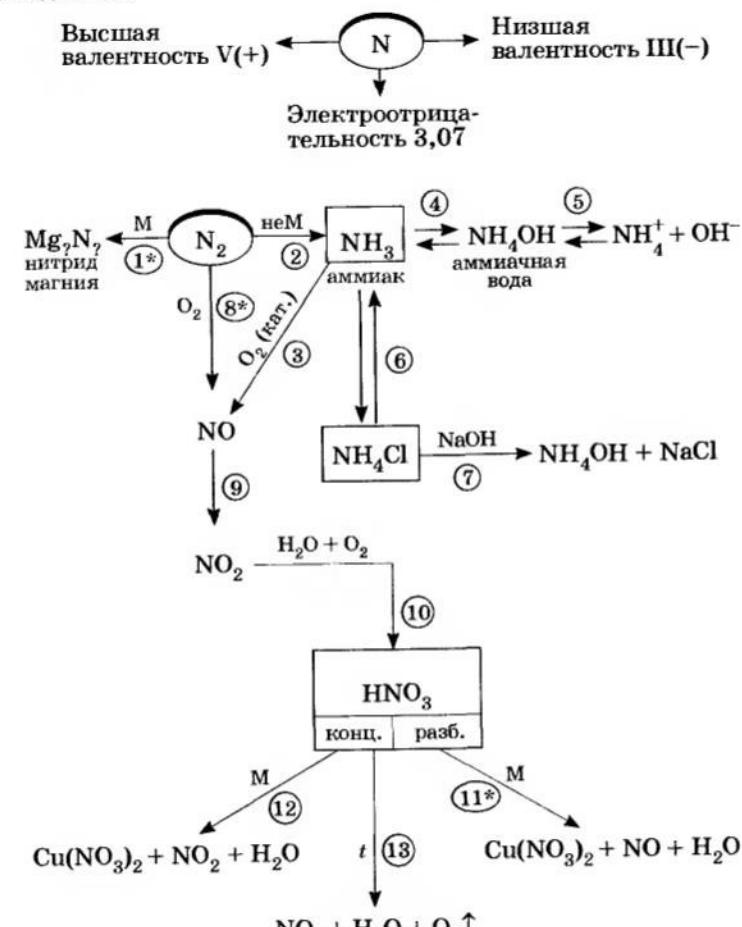


Рис. 19.23

ющих в трубке 2 и склянке 3. Что происходит в склянке 3? Дайте название опыта.

**▲ 17.** Используя схему, напишите уравнения реакций (1—13). Объясните окислительно-восстановительные процессы, обозначенные звездочкой.



Обозначение: М — металл.

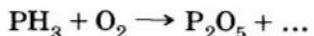
## § 19.9. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Найдите в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева фосфор и напишите его электронную формулу. Сравните ее с электронной формулой азота. Вы увидите,

что атомы обоих элементов имеют одинаковое строение внешнего (валентного) энергетического уровня. Именно поэтому они находятся в одной группе периодической системы. Поэтому они проявляют одинаковые валентности: низшую III(-), высшую V(+) и др. Форма (химическая формула) многих их соединений совпадает. В то же время радиус атома фосфора почти в два раза больше, чем азота. Это приводит к существенному отличию в свойствах.

Различие в размерах атомов сказывается уже в строении простых веществ. Молекулы азота, образованные маленькими атомами, двухатомны. Увеличение размера атомов ведет к менее эффективному перекрыванию их атомных орбиталей и в то же время создает условия для одновременного перекрывания орбиталей сразу многих атомов, т. е. к образованию многоатомных молекул и атомных веществ, как об этом говорилось в § 13.2 (*советуем прочитать его еще раз*). Поэтому фосфор при обычных условиях, в отличие от газообразного азота, — твердое вещество.

С увеличением размеров соединяющихся атомов прочность химических связей уменьшается. Поэтому водородное соединение фосфора — фосфин  $\text{PH}_3$ , аналогичное аммиаку  $\text{NH}_3$ , намного менее устойчиво, чем последний, и столь реакционноспособно, что воспламеняется на воздухе уже при  $150^{\circ}\text{C}$ :



(допишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты).

Вместе с тем фосфорная кислота и ее соли — фосфаты, в которых фосфор имеет валентность V(+), — это самые устойчивые соединения фосфора; именно поэтому фосфор находится в природе в виде фосфатов. А азотная кислота — неустойчивое и весьма реакционноспособное соединение.

Для объяснения этого факта — большей устойчивости соединений пятивалентного фосфора, чем пятивалентного азота, — нам придется еще раз обратиться к электронному строению атома (§ 10.6).

Как вам известно, ближайший к ядру 1-й энергетический уровень имеет одну атомную орбиталь — 1s-AO; на 2-м уровне имеются орбитали двух видов: одна 2s-AO и три 2p-AO. На 3-м уровне имеются орбитали трех видов: одна 3s-AO, три 3p-AO и пять 3d-AO.

Форма d-AO показана на рисунке 19.24.

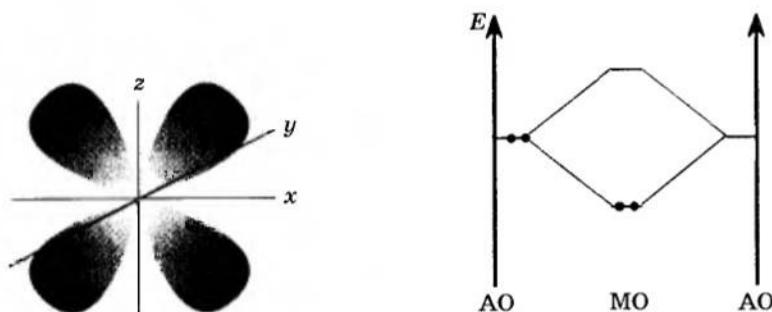


Рис. 19.24. 3d-АО

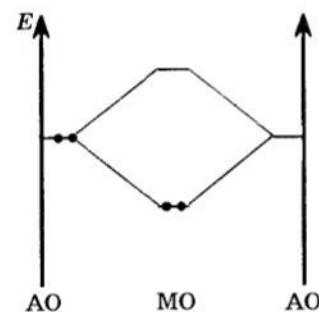


Рис. 19.25. Перекрывание вакантной и заполненной атомных орбиталей

В атоме фосфора (и других элементов 3-го периода) эти орбитали свободные. При взаимодействии фосфора с неметаллами, атомы которых обычно имеют большое число валентных электронов, внешние заполненные AO неметаллов могут перекрываться с вакантными 3d-AO фосфора, образуя связывающие MO, как показано на рисунке 19.25. Естественно, что с атомом азота таких дополнительных связей образоваться не может.

Таким образом, благодаря наличию свободных d-AO на внешнем энергетическом уровне фосфор образует значительно более прочные соединения с кислородом и другими неметаллами, например серой или галогенами (но не с водородом, имеющим единственный электрон), чем азот.

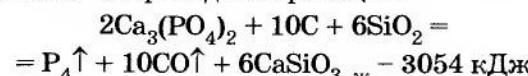
В подобных соединениях остальных элементов V группы, например оксидах  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , характер связи тот же, что и в соединениях фосфора, а размер атомов больше, поэтому прочность соединений уменьшается. При этом их реакционноспособность растет сверху вниз в группе, что проявляется, например, в возрастании окислительной способности: для  $\text{P}_2\text{O}_5$  (и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) окислительные свойства совсем не характерны, а  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  (и  $\text{H}_3\text{BiO}_4$ ) — один из сильнейших окислителей.

Прочность соединений с неметаллами (кроме водорода) от второго к третьему периоду возрастает, а при дальнейшем движении вниз по группе уменьшается. Указанная закономерность относится к любой A-группе элементов периодической системы.

В природных соединениях — фосфатах, например  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , которые служат сырьем для производства фосфора, фосфор имеет валентность V(+). Чтобы получить из них

фосфор — простое вещество, в котором его валентность равна 0, ее надо понизить, т. е. фосфор в фосфате надо восстановить.

Наиболее широко применяемым восстановителем в промышленности служит углерод в виде кокса\*. Его используют и в производстве фосфора. В электрических печах при температурах около 1500 °С проводится реакция:



(уравнение приведено не для запоминания).

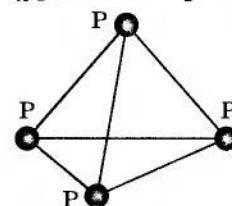


Рис. 19.26. Схема строения молекулы белого фосфора

Эта аллотропная модификация фосфора весьма химически активна. Уже при комнатной температуре белый фосфор окисляется кислородом воздуха:



Своеобразие данной реакции состоит в том, что практически вся ее энергия выделяется в виде света. Поэтому содержащие белый фосфор смеси светятся на воздухе. Это явление использовалось ранее, например, при изготовлении светящихся циферблатов и стрелок часов и других приборов. Отсюда и название фосфора: по-гречески «фосфорос» — светящийся.

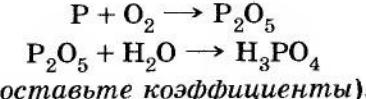
Способность белого фосфора загораться при слабом нагревании, в том числе от трения, была использована в первых спичках. Но по этой же причине они были очень опасны и служили причиной многих несчастных случаев. К тому же высокая химическая активность белого фосфора обусловливает его ядовитость.

Другая аллотропная модификация фосфора — красный фосфор, имеющий атомную кристаллическую решетку, значительно менее реакционноспособен и потому не ядовит. Получаемый восстановлением фосфата белый фосфор превращают в красный нагреванием без доступа воздуха.

Красный фосфор используется в современном производстве спичек (он входит в состав намазки на коробке). Но основное

\* Кокс — это уголь, освобожденный от летучих соединений путем нагревания до высоких температур (~1000 °С) без доступа воздуха.

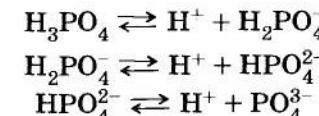
его количество расходуется на получение фосфорной кислоты по реакциям:



Безводная фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в отличие от описанных в предыдущих главах кислот — газообразной  $\text{HCl}$  и жидких  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , твердое бесцветное вещество, смешивающееся с водой (как  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ) во всех отношениях.

В отличие от рассмотренных нами ранее кислот — это относительно слабая кислота.

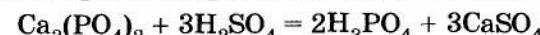
Фосфорная кислота трехосновная и потому диссоциирует ступенчато:



При этом на каждой последующей ступени диссоциация происходит все в меньшей степени (в тысячи раз). Например, в 1 М растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрация ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  равна  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\text{HPO}_4^{2-}$  —  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $\text{PO}_4^{3-}$  —  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Таким образом, при действии сильных кислот на фосфаты — если слабой кислоты — эта кислота и должна получаться.

Вторым промышленным способом получения фосфорной кислоты является обработка природных фосфатов серной кислотой:



Основное применение фосфорной кислоты — производство удобрений. На рисунке 19.27 приведены основные соединения фосфора, применяемые в этом качестве.

Фосфор, подобно азоту, необходим для жизни всех организмов. (В человеческом теле фосфор составляет ~1% от массы тела, входя в основном в состав костей, но также и мышечной ткани, и веществ, содержащихся в мозгу.) В отличие от азота, убыль которого в почве непрерывно пополняется из атмосферы (каким образом? Ответ найдите в § 19.5), а также с вносимым навозом, фосфор, потребляемый растениями, удаляется из почвы с урожаем окончательно, и только часть его возвращается с навозом. Однако эта восполняемая часть незначительна, поскольку фосфор концентрируется главным образом в зерне. Поэтому фосфорные удобрения играют основную роль в поддержании и повышении плодородия почвы.

Химические свойства фосфора и его соединений обобщены в таблице 19.3.

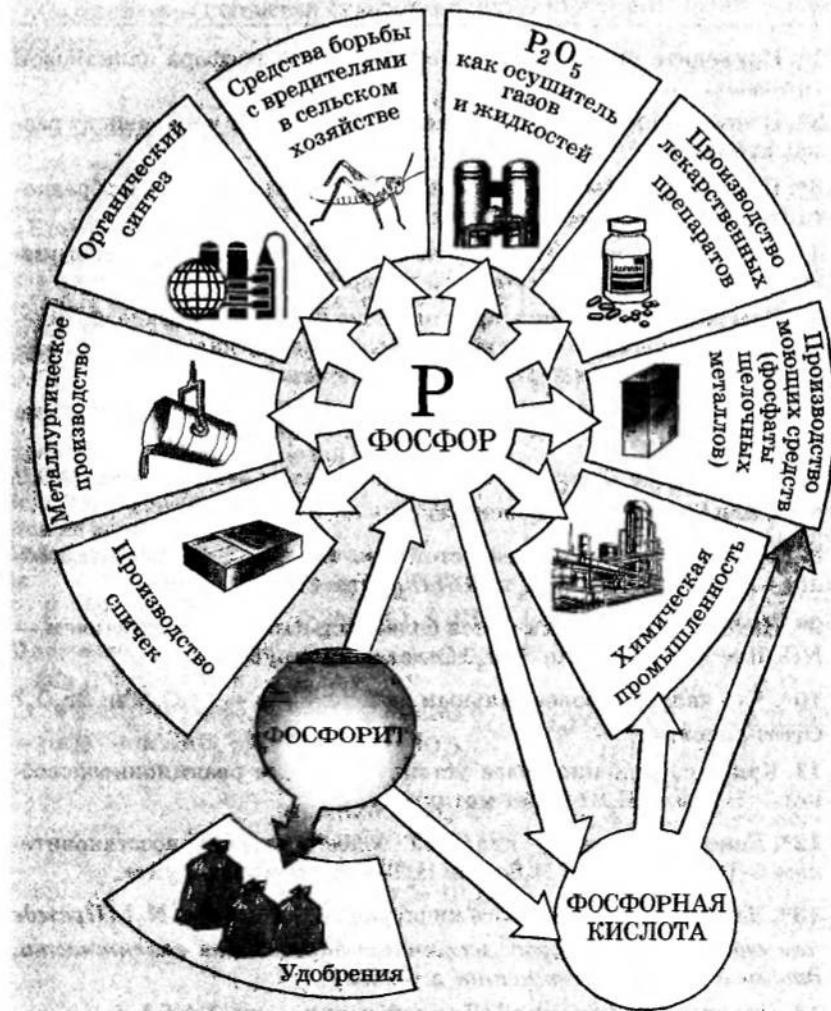
Таблица 19.3

Фосфор и его соединения

Фосфор	Соединения фосфора	
	Оксид фосфора (V)	Фосфорная кислота
<p>1. При обычных условиях может существовать в виде двух аллотропных модификаций: красный и белый фосфор.</p> <p>2. Горит в кислороде:</p> $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ <p>(проявляет восстановительные свойства). Белый фосфор окисляется на воздухе при комнатной температуре:</p> $P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$ <p><b>Получение</b></p> $2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = P_4 \uparrow + 10CO \uparrow + 6CaSiO_3 - Q$	<p>1. При обычных условиях очень гигроскопическое твердое вещество белого цвета.</p> <p>2. Проявляет свойства кислотных оксидов, взаимодействуя с водой</p> $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ <p>щелочами</p> $P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$ <p>основными оксидами</p> $P_2O_5 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2$ <p><b>Получение</b></p> <p>Сжиганием фосфора в избытке воздуха</p> $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$	<p>1. При обычных условиях бесцветное твердое вещество, неограниченно растворимое в воде.</p> <p>2. Слабая трехосновная кислота:</p> $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$ <p>3. Взаимодействует с щелочами, основаниями и амфотерными гидроксидаами, а также аммиаком:</p> $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$ $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ $H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$ $H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$ <p>4. Взаимодействует с основными оксидами:</p> $2H_3PO_4 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ <p>5. Взаимодействует с фосфатом кальция, образуя дигидрофосфат (двойной суперфосфат):</p> $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$ <p><b>Получение в промышленности:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>по реакции оксида фосфора (V) с водой:</li> <math display="block">P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4</math> <li>по реакции фосфата кальция с серной кислотой при нагревании:</li> <math display="block">Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} 3CaSO_4 + 2H_3PO_4</math> </ol>

?

- 1\*. Приведите примеры соединений азота и фосфора одинаковой «формы».
- 2\*. Почему атом фосфора больше атома азота? От чего зависит размер атома?
- ▲ 3\*. Почему при обычных условиях сера, в отличие от газообразного кислорода, является твердым веществом?
4. Почему температуры плавления и кипения галогенов повышаются с увеличением их атомного номера?
- ▲ 5\*. Чем можно объяснить сравнительно большое отличие физических и химических свойств кислорода и серы, являющихся соседями в одной группе периодической системы?
- ▲ 6\*. Сколько видов АО имеется на 4-м энергетическом уровне? на 5-м? на 100-м?
- ▲ 7. Что является более сильным окислителем —  $N_2O_5$  или  $P_2O_5$ ?  $P_2O_5$  или  $Sb_2O_5$ ? Ответ поясните.
- ▲ 8. Какое соединение более устойчиво (менее реакционноспособно) —  $NH_3$  или  $PH_3$ ?  $PH_3$  или  $SbH_3$ ? Ответ мотивируйте.
- ▲ 9\*. Какое соединение является более сильным восстановителем —  $NH_3$  или  $PH_3$ ?  $PH_3$  или  $SbH_3$ ? Ответ мотивируйте.
- ▲ 10\*. Что является более сильным окислителем —  $Cl_2O_7$  или  $Br_2O_7$ ? Ответ поясните.
- ▲ 11. Какое соединение более устойчиво (менее реакционноспособно) —  $H_2O$  или  $H_2S$ ? Ответ мотивируйте.
- ▲ 12\*. Какое соединение является более сильным восстановителем —  $H_2S$  или  $H_2Se$ ?  $H_2Se$  или  $H_2Te$ ? Ответ мотивируйте.
- 13\*. Чему равна валентность кислорода в  $O_2$ ? азота в  $N_2$ ? (Прежде чем отвечать на вопрос, вспомните определение валентности, данное в § 3.1 и разъясненное в § 18.2.)
14. Что такое аллотропия? (Для забывших — см. § 4.5.)
15. Какую валентность имеет фосфор в оксиде, получающемся при окислении белого фосфора? при горении красного?
- ▲ 16\*. Из каких молекул состоят кристаллы белого фосфора? красного фосфора?
- ▲ 17. Почему диссоциация многоосновных кислот наибольшая на первой и наименьшая на последней ступенях?
- ▲ 18\*. Во сколько раз степень диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени больше, чем по второй? по второй, чем по третьей?
19. Напишите уравнение реакции фосфата натрия с соляной кислотой и объясните возможность ее осуществления.



Название удобрения	Основной компонент	Содержание $P_2O_5$
Простой суперфосфат	$Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$	14–21
Двойной суперфосфат	$Ca(H_2PO_4)_2$	42–54
Фосфоритная мука	$Ca_3(PO_4)_2$	~ 25
Преципитат	$CaHPO_4$	33–48
Аммофос	$\begin{cases} NH_4H_2PO_4 \\ (NH_4)_2HPO_4 \end{cases}$	44 (и 11% N) 52 (и 20% N)

Рис. 19.27. Некоторые области применения фосфора и его соединений

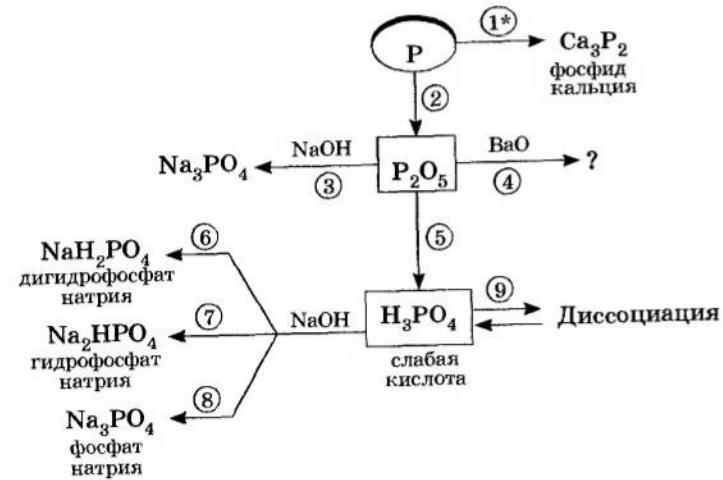
20. Напишите уравнения реакций, по которым фосфорная кислота получается в промышленных масштабах.

21. Назовите, используя химические названия, вещества, применяемые как фосфорные удобрения (см. рис. 19.27).

22. Среди удобрений, приведенных на рисунке 19.27, имеются комплексные, т. е. содержащие больше одного питательного элемента. О каких удобрениях идет речь?

23\*. Какова масса фосфора в вашем теле?

▲ 24. Используя схему, напишите уравнения реакций 1—9. Объясните окислительно-восстановительный процесс, обозначенный звездочкой.



## § 19.10. УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Химический элемент углерод

Углерод играет особую роль в природе. Все без исключения живые организмы построены из соединений углерода.

Особенностью атомов углерода является их способность соединяться между собой, образуя сколь угодно длинные цепи, которые могут быть и разветвленными, содержащими милли-

оны и миллиарды атомов углерода, соединенных с атомами других химических элементов. (Самые длинные из известных молекул — это молекулы белков, содержащих до миллиарда углеродных звеньев. Их длина достигает 1 м!)

Напишите электронную формулу атома углерода, основываясь на его положении в периодической системе химических элементов. Вы увидите, что на его внешних четырех АО имеется четыре электрона. Все четыре АО могут принимать и принимают участие в образовании связей. Поэтому соединения углерода столь многообразны.

Подавляющее большинство соединений углерода относят к так называемым органическим (от слова «организм») веществам, которым посвящена следующая глава. В этом параграфе мы ограничимся лишь рассмотрением свойств образуемых углеродом простых веществ, его оксидов, угольной кислоты и некоторых ее солей.

### Углерод как простое вещество

Углерод образует несколько простых веществ. Среди них пока важнейшими считаются алмаз и графит. Эти аллотропные модификации образуют атомные кристаллические решетки, которые различаются своими структурами (см. рис. 16.1).

Отсюда различие физических и химических свойств.

Схему электронного строения алмаза можно изобразить, как показано на рисунке 19.28. Каждый атом углерода связан с четырьмя другими атомами. В пространстве эти атомы располагаются в центре и углах тетраэдров\*, соединенных своими вершинами. Это очень симметричная и прочная решетка. Алмаз — самое твердое вещество на Земле.

По твердости к алмазу приближаются некоторые сложные вещества с тем же числом электронов (8), располагающиеся на таких же связывающих МО (см. рис. 16.6), и с такой же кристаллической структурой: корунд SiC (по четыре электрона от каждого атома кремния и углерода), борazon BN (три электрона атома бора и пять азота).

\* Тетраэдр — правильная треугольная пирамида.

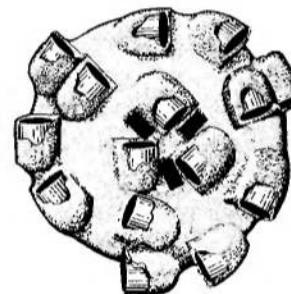


Рис. 19.29. Алмазная буровая коронка

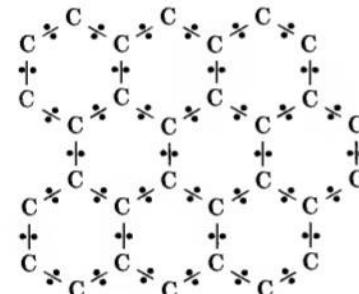


Рис. 19.30. Схема электронного строения графита

Главное применение алмазов — изготовление «алмазного» инструмента: резцы, коронки на буровых колонках (рис. 19.29), шлифовальные круги, напильники и др. Применение алмазов в технике повышает производительность инструментов и качество обработки изделий в несколько раз.

Совсем иное строение имеет графит. В нем атомы располагаются на плоскости.

В кристаллической решетке графита каждый атом соединен с тремя другими, лежащими в той же плоскости. На образование этих связей затрачивается по три АО с тремя электронами (рис. 19.30). Четвертая орбиталь  $2p$ -АО с одним электроном (на рисунке он не образует электронную пару) располагается перпендикулярно плоскости. Эти оставшиеся атомные орбитали всей сетки перекрываются между собой, образуя зону молекулярных орбиталей. Эта зона занята не полностью, а наполовину, что обеспечивает металлическую электропроводность графита (в отличие от алмаза).

Основная область технического использования графита — электротехника: это электроды, используемые при высокотемпературном электролизе веществ, например в производстве алюминия; это электрические контакты с подвижными деталями, например «щетки» в электромоторах и т. д.

Помимо электропроводности, графит обладает еще тремя практически важными свойствами.

Во-первых, тугоплавкость. Температура плавления графита выше 3500 °C — это самое тугоплавкое простое вещество на Земле. Поэтому еще одно из важных применений графита — облицовка сопел ракетных двигателей.

Во-вторых, отсутствие на его поверхности каких-либо продуктов взаимодействия с окружающей средой (на металлах это оксиды), увеличивающих электрическое сопротивление.

В-третьих, способность оказывать сминаяющее действие на трещицеся поверхности. В кристалле графита атомы углерода прочно связаны между собой в плоских сетках, а связь между сетками слабая, она имеет межмолекулярную природу, как в веществах с молекулярными решетками. Поэтому уже небольшие механические усилия вызывают смещение сеток относительно друг друга, что и обуславливает действие графита как смазки. В этом качестве он особенно широко используется, кроме электрических машин, в узлах трения, работающих при высоких температурах, когда обычные смазки горят, и при очень низких, когда обычные смазки затвердевают.

На этом же свойстве графита — расщепляться по плоскостям основано его использование в карандашах. Им он обязан и своим названием, обозначающим в переводе с латинского «пишущий».

Энергия связи между атомами углерода в простых и сложных веществах, в том числе и в алмазе, и в графите, очень велика. О твердости алмаза уже говорилось. Прочна связь между атомами и в графитовой сетке. Так, прочность на разрыв волокна из графита достигает  $3000-4000 \text{ МН}/\text{мм}^2$ , что значительно превышает прочность железа и технической стали (рис. 19.31).

На основе графита изготавливают так называемые композиционные материалы, в частности углепластики, в которых волокна графита находятся в матрице из эпоксидной смолы (рис. 19.32). Композиционные материалы все шире применяются в авиационной и космической технике (ведь помимо прочности они легкие; сравните плотность графита  $\rho = 2,3 \text{ г}/\text{см}^3$  с плотностью «легкого» алюминия  $\rho = 2,7 \text{ г}/\text{см}^3$  и тем более железа  $\rho = 7,9 \text{ г}/\text{см}^3$ ), а также в судостроении, где особенно ценна коррозионная стойкость.

Относительная химическая инертность и малая атомная масса углерода (наряду с некоторыми другими свойствами) определила применение графита как замедлителя нейтронов в атомных реакторах.

На высокой химической стойкости и малой плотности углерода, но уже не в виде алмаза или графита, а в так называемом аморфном, т. е. некристаллическом, состоянии (на самом деле

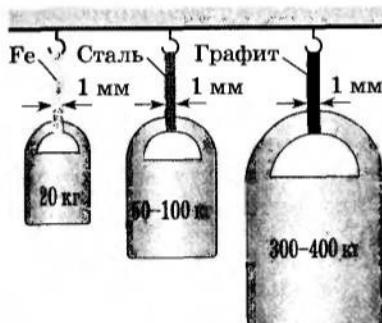


Рис. 19.31. Относительная прочность на разрыв железа, стали и графита

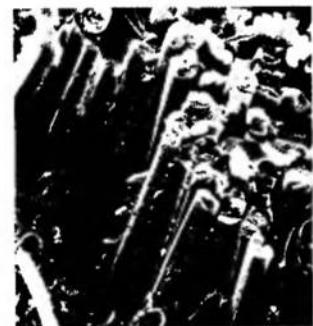


Рис. 19.32. Разрыв углепластика. Фото.  
Увеличение в 720 раз.  
(Оцените толщину графитовых волокон.)

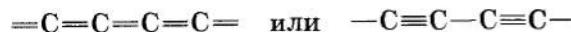
в таком мелкокристаллическом состоянии, что это не сказывается на свойствах) основано применение сажи как наполнителя в резинах, что придает им жесткость и износостойкость. Мировое потребление сажи для этой цели составляет около 1,5 млн т/год.

Аморфный углерод получают неполным сжиганием метана (и других водородсодержащих соединений углерода):



Вы сами можете смоделировать этот процесс, «закоптив» холодный предмет в любом пламени, где горит углеродсодержащее вещество (природный газ, спирт, бензин, керосин и др.) (рис. 19.33).

Кроме алмаза, в котором каждый атом углерода одинаково связан с четырьмя другими, и графита, в котором каждый атом углерода связан (прочно) с тремя, существует еще одна аллотропная модификация углерода — карбон — вещество белого цвета, в котором атомы углерода образуют цепочки двух видов:



Сравнительно недавно (в 1985 г.) была открыта еще одна модификация углерода — фуллерен. Эта модификация со-



Рис. 19.33. «Получение» сажи

стоит из молекул  $C_{60}$ , имеющих структуру полого усеченного икосаэдра, построенного из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Фуллерен образуется (правда, в очень небольших количествах) при переходе газообразного углерода в твердое состояние (аналогично образованию белого фосфора). Он обладает очень интересными свойствами, которые зависят от того, атом какого элемента удается внедрить внутрь этого «мяча» (рис. 19.34).

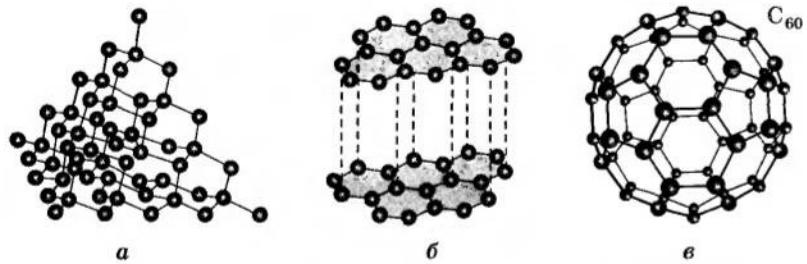


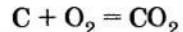
Рис. 19.34. Кристаллические структуры аллотропных модификаций углерода: а — алмаз, б — графит, в — фуллерен

Углерод химически инертен только при сравнительно низких температурах, а при высоких — это один из сильнейших восстановителей. И главное химическое применение углерода — восстановление металлов, в первую очередь железа, из руд; в предыдущем параграфе упоминалось его использование для получения фосфора.

### Оксиды углерода

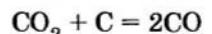
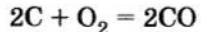
Имея четыре электрона на внешнем энергетическом уровне, углерод в соединениях с кислородом в зависимости от условий проявляет валентности II(+) и IV(+). Схемы электронного строения соответствующих оксидов CO и  $CO_2$  приведены в § 18.2. В том же параграфе сказано, что оксид углерода (II) образуется при высоких температурах, а оксид углерода (IV) — при более низких.

Обычно при горении углеродсодержащих веществ (древ, угля, природного газа метана, спирта и др.) при температуре обычного пламени идет реакция:



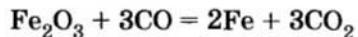
Но если создать условия для повышения температуры (например, уменьшить теплоотвод, что может происходить вну-

три толстого слоя горящего угля, в том числе в доменной печи), то протекают реакции:

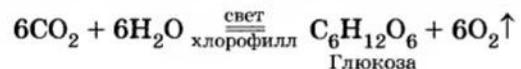


Вторая реакция (с образованием чрезвычайно ядовитого угарного газа) может также протекать, если прекратить доступ воздуха в зону горения (например, слишком рано закрыть воздушную заслонку (вышку) в трубе домашней печи).

В оксидах углерода (II) углерод имеет не высшую валентность, следовательно, CO должен обладать восстановительными свойствами. В таких реакциях его валентность будет повышаться. Например, в доменной печи происходит восстановление железа из руды, где оно находится в виде одного из оксидов:



Продуктом полного сгорания углерода и содержащих его веществ является оксид углерода (IV)  $CO_2$  — углекислый газ. Он же образуется при дыхании живых организмов и гниении их останков. Одновременно он (вместе с водой) является главным веществом, потребляемым растениями в процессе их роста. В результате фотосинтеза в зеленых растениях с участием хлорофилла\* как катализатора углекислый газ связывается:



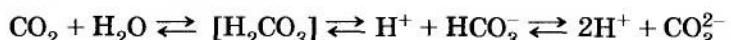
При повышении давления уже при комнатной температуре диоксид углерода сжижается. Жидким  $CO_2$  заполняют некоторые типы огнетушителей.

При понижении давления жидкий оксид углерода (IV) закипает. При этом его температура резко понижается, поскольку на парообразование, как вам известно из физики, затрачивается большое количество теплоты. В результате  $CO_2$  затвердевает. В твердом виде под названием «сухой лед» он применяется в качестве хладоагента. При атмосферном давлении сухой лед не плавится, а, подобно иоду, фосфору, углероду, возгоняется, только при значительно более низкой температуре ( $-75^{\circ}\text{C}$ ).

\* Хлорофилл — сложное органическое вещество зеленого цвета.

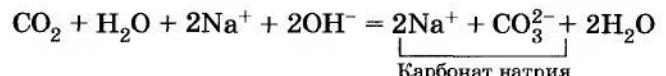
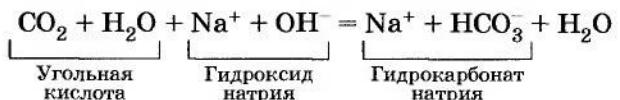
## Угольная кислота и ее соли

С химической точки зрения оксид углерода (IV) — кислотный оксид со свойствами, характерными для данного класса неорганических соединений. Ему соответствует угольная кислота  $H_2CO_3$ . Это очень неустойчивое соединение не существует в свободном виде, да и в водных растворах молекулы угольной кислоты не обнаруживаются. В водном растворе углекислого газа имеют место равновесия:



Все эти равновесия сильно сдвинуты влево, но наличие ионов водорода обнаруживается экспериментально. Да и вкус «газированной» воды в значительной мере определяется их присутствием. С подобным случаем мы уже встречались, когда рассматривали водный раствор аммиака, в котором отсутствуют молекулы основания  $NH_4OH$ , но есть гидроксид-ионы (§ 19.6).

Прибавление щелочи к раствору углекислого газа смещает равновесие вправо в результате связывания ионов  $H^+$ . При этом в зависимости от количества щелочи могут образоваться соли угольной кислоты: кислая — гидрокарбонат или средняя — карбонат:



Раствор гидроксида кальция (известковая вода) при пропускании в него углекислого газа мутнеет из-за выпадения в осадок карбоната кальция:



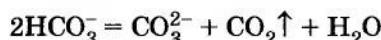
Это качественная реакция на углекислый газ, а также карбонат-ион.

Наоборот, прибавление к карбонатам кислот приводит к выделению углекислого газа:



Таким образом, карбонаты нейтрализуют растворы кислот, что находит применение на практике. Так, в сельском хозяйстве с помощью известняка  $CaCO_3$  «известкуют» кислые почвы, т. е. почвы, в которых содержание кислот слишком велико и вредно действует на развитие растений (большинство подзолистых почв).

Неустойчива не только молекула самой угольной кислоты  $H_2CO_3$ , но и гидрокарбонат-ион  $HCO_3^-$ . Уже при кипячении водного раствора он разлагается:



Это свойство используется в хлебопекарном деле: в тесто добавляют гидрокарбонат натрия (он имеет бытовые названия «питьевая сода», «пищевая сода»).

Угольная кислота — одна из самых слабых кислот.

На рисунках 19.35 (а, б) показаны некоторые области применения углерода и его соединений.

Химические свойства углерода и его соединений обобщены в таблице 19.4.

?

1\*. Почему медные троллейбусные провода черного цвета? Какого цвета медь?

2. Что образуется на поверхности железного изделия при его окислении на воздухе?

3. Что является продуктом окисления графита на воздухе?

▲ 4\*. Алмаз воспламеняется при нагревании на воздухе до 770—800 °C; графит начинает гореть при 580—680 °C; аморфный углерод в зависимости от степени измельчения загорается в сухом кислороде при 300—500 °C. Чем можно объяснить различную химическую активность разных форм углерода?

▲ 5. Что такая коррозионная стойкость материала?

6. Если нагреть в пробирке смесь двух черных порошков — угля и оксида меди (II), черный цвет смеси постепенно изменится на красноватый. Напишите уравнение происходящей при этом химической реакции.

▲ 7\*. Почему при более высоких температурах в результате взаимодействия углерода с кислородом образуется  $CO$ , а при более низких —  $CO_2$ ? При взаимодействии с кислородом еще какого простого вещества наблюдается аналогичное явление?

▲ 8. Почему оксид углерода (II) обладает восстановительными свойствами?

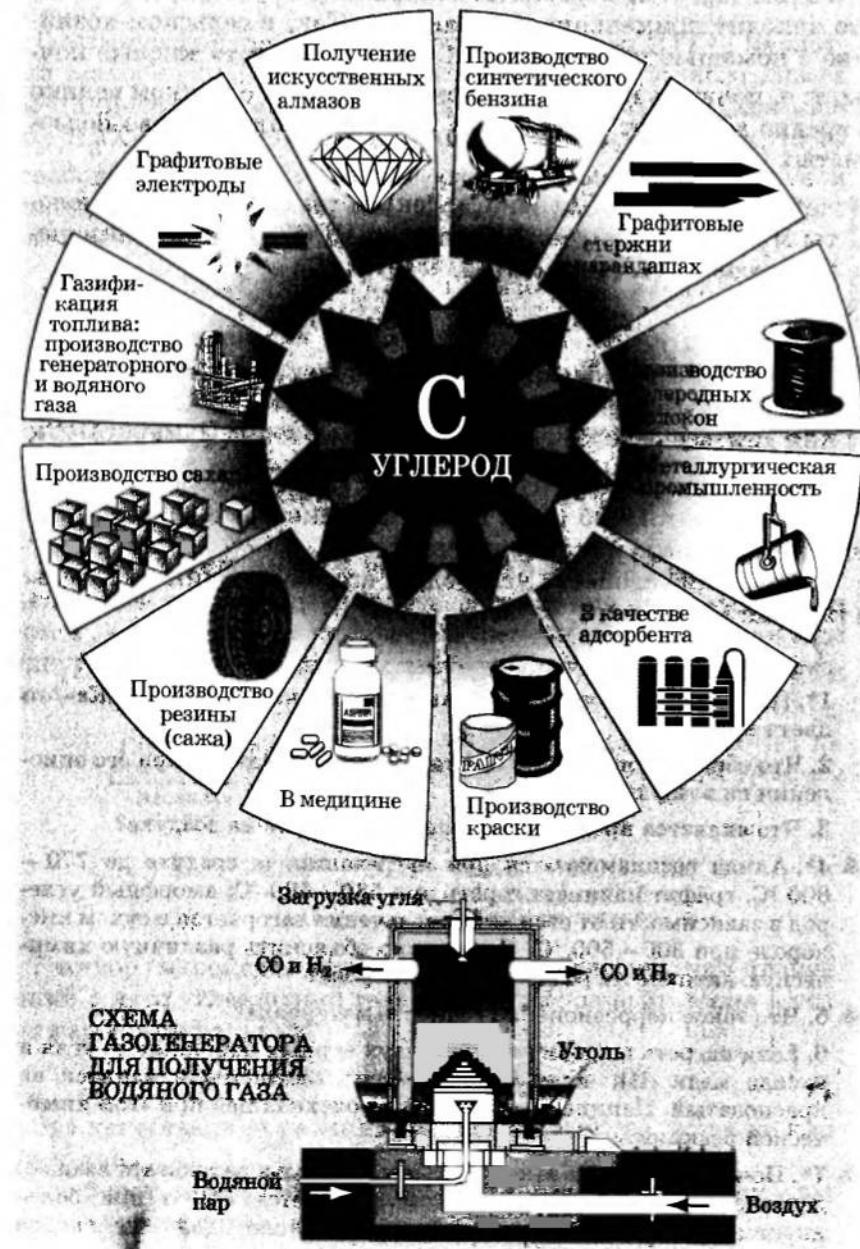


Рис. 19.35, а. Основные области применения углерода

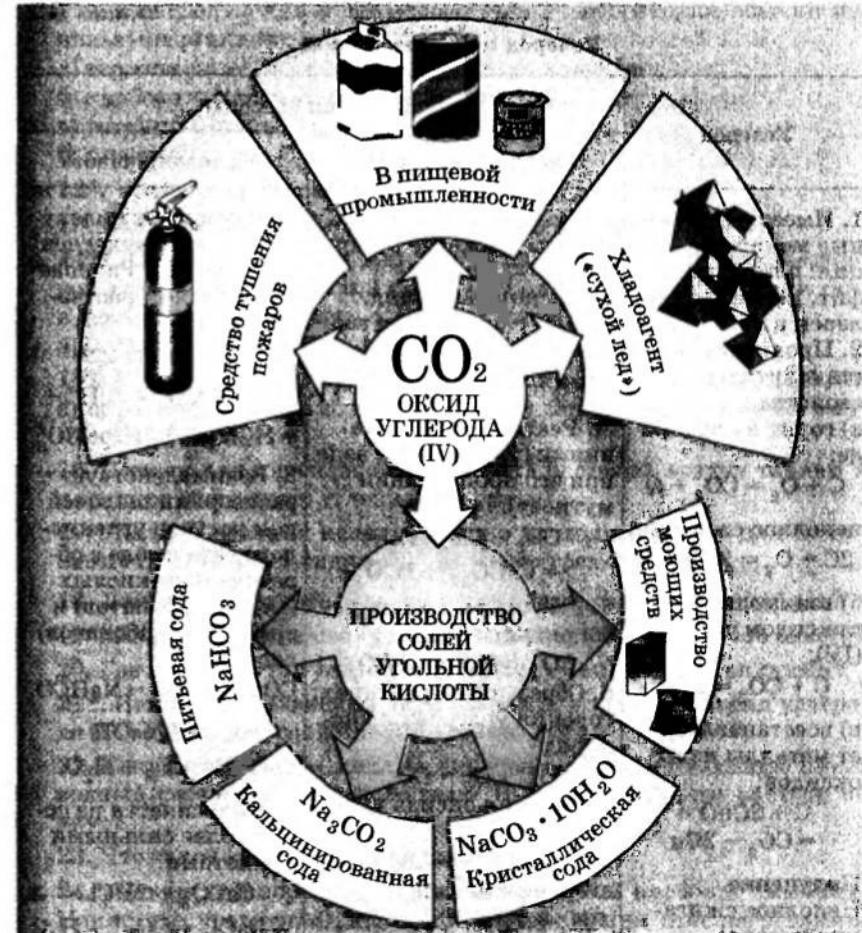


Рис. 19.35, б. Основные области применения соединений углерода

▲ 9Т. Реакция оксида углерода (II) с кислородом

- а) эндотермическая;
- б) экзотермическая;
- в) не сопровождается тепловым эффектом;
- г) не идет.

▲ 10Т. На рисунке 19.36 изображена модель кристаллической решетки

- а) оксида углерода (II);
- б) оксида углерода (IV);
- в) кислорода;
- г) воды.

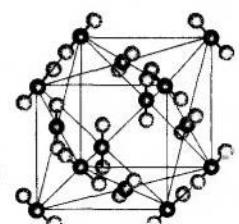


Рис. 19.36. Модель кристаллической решетки

Таблица 19.4

## Углерод и его соединения

Углерод	Соединения углерода	
	Оксид углерода (IV)	Угольная кислота
<p>1. Имеет аллотропные модификации: алмаз, графит, карбин, фуллерен и др.</p> <p>2. Проявляет восстановительные свойства:</p> <p>а) горит в кислороде:</p> $C + O_2 = CO_2 + Q$ <p>неполное сгорание:</p> $2C + O_2 = 2CO + Q$ <p>б) взаимодействует с оксидом углерода (IV):</p> $C + CO_2 = 2CO$ <p>в) восстанавливает металлы из их оксидов:</p> $C + 2CuO = CO_2 + 2Cu$ <p><b>Получение</b></p> <p>Неполное сжигание метана:</p> $CH_4 + O_2 = C + 2H_2O$	<p>1. Газ без запаха, цвета и вкуса, тяжелее воздуха.</p> <p>2. Кислотный оксид.</p> <p>3. При растворении взаимодействует с водой:</p> $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ <p>4. Реагирует с основаниями (известковая вода при его пропускании мутнеет):</p> $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$ <p>5. Реагирует с основными оксидами:</p> $CO_2 + CaO = CaCO_3$ <p>6. Образуется в реакциях: горения углерода в кислороде</p> $C + O_2 = CO_2$ <p>окисления оксида углерода (II)</p> $2CO + O_2 = 2CO_2$ <p>сгорания метана</p> $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ <p>взаимодействия кислот с карбонатами</p> $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$ <p>термического разложения карбонатов и гидрокарбонатов</p> $CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$ $NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$ <p>окислительных биохимических процессов дыхания, гниения</p>	<p>1. Непрочная молекула. Слабая двухосновная кислота. Равновесия в водном растворе:</p> $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$ <p>2. Взаимодействует с растворами щелочей как раствор углекислого газа в воде с образованием кислых (гидрокарбонатов) и средних (карбонатов) солей:</p> $CO_2 + NaOH = NaHCO_3$ $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$ <p>3. Вытесняется из солей более сильными кислотами:</p> $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$ <p>4. Соли угольной кислоты подвергаются гидролизу:</p> $2Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + HCO_3^- + OH^-$ $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

- ▲ 11T. Для получения углекислого газа в лаборатории обычно используют реакцию:
- термического разложения карбоната кальция;
  - карбоната кальция с соляной кислотой;
  - горения метана  $CH_4$ ;
  - горения спирта  $C_2H_5OH$ .
- ▲ 12\*. Что такое фотосинтез?
13. Каково содержание углекислого газа в воздухе? (§ 4.7.)
- ▲ 14T\*. При пропускании 100 л воздуха (н. у.) в избыток известковой воды образовалось 0,2 г осадка. Содержание углекислого газа в данной порции воздуха составляет (по объему):  
а) 0,0448%; б) 0,003%; в) 0,448%; г) 0,03%.
- 15T. Из следующих утверждений верно лишь то, что углекислый газ:  
а) окрашен; б) легче воздуха; в) имеет запах; г) содержится в атмосферном воздухе.
16. Почему для интенсификации роста растений воздух теплиц и парников обогащают углекислым газом?
- 17\*. Какие названия используются в настоящее время для соединения  $CO_2$ ? (Их, по-видимому, не менее трех-четырех.)
18. Легче или тяжелее воздуха углекислый газ? Во сколько раз?
- 19\*. Каковы запах и цвет углекислого газа? Откуда вы это знаете?
20. Где применяется «сухой лед»? Почему он называется сухим?
- 21\*. Напишите уравнения двух реакций, в которых оксид углерода (IV) проявляет свойства кислотного оксида.
22. Какую реакцию — кислую, щелочную или нейтральную имеет водный раствор углекислого газа? Вы пробовали этот раствор на вкус?
23. Что такое карбонаты? гидрокарбонаты?
- ▲ 24. «Пекарский порошок» представляет собой карбонат аммония. Напишите уравнение реакции его разложения при нагревании. Какова его роль при хлебопечении?
- ▲ 25. Напишите уравнение реакции термического разложения гидрокарбоната натрия, основываясь на сокращенном ионном уравнении, приведенном в тексте параграфа.
- 26\*. Какая кислота сильнее — угольная или уксусная? угольная или лимонная? Как это можно установить экспериментально?
27. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакции карбоната натрия с хлоридом кальция. Объясните, почему идет эта реакция.
28. Что происходит при прокаливании карбоната кальция? Напишите уравнение реакции.
29. Как можно убедиться, что выдыхаемый человеком воздух содержит больше углекислого газа, чем атмосферный воздух? Опишите, а еще лучше проделайте соответствующий эксперимент.

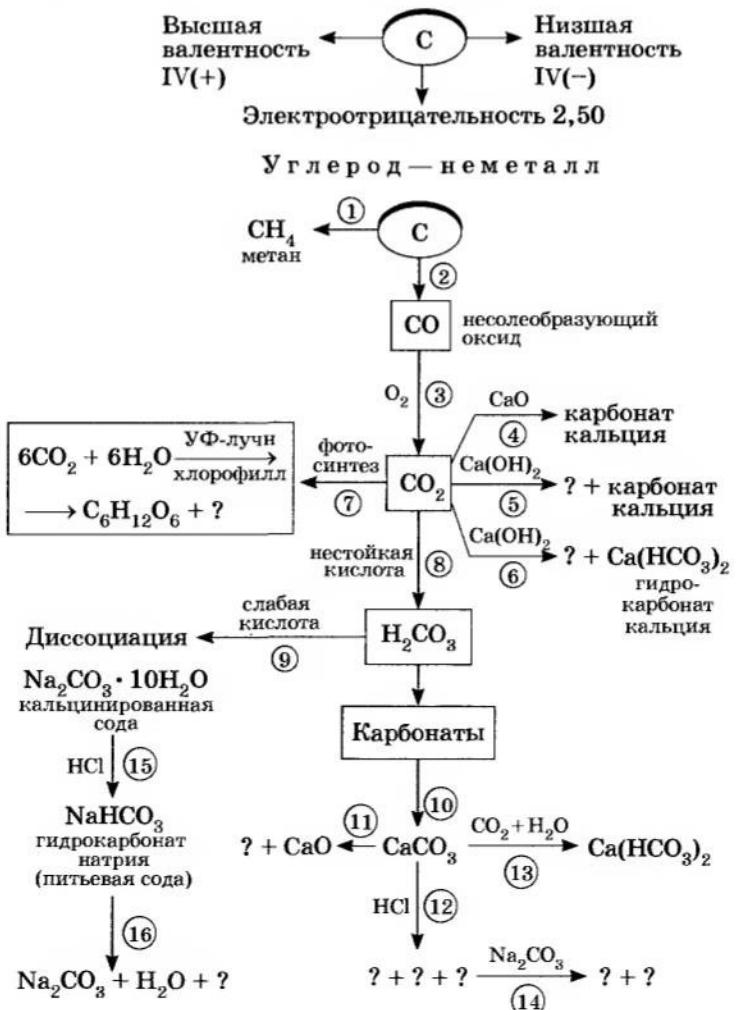
▲ 30\*. Укажите, какие вещества содержит минеральная вода «Нарзан», если она называется «углекислая гидрокарбонатно-сульфатно-кальциево-магниево-натриевая».

▲ 31\*. Некоторые кислоты образуются в земной атмосфере в результате следующих процессов:



Составьте уравнения реакций. Где, в каких условиях эти реакции происходят? Сильные или слабые кислоты образуются? Напишите уравнения реакций их электролитической диссоциации.

▲ 32. Используя схему, напишите уравнения реакций 1—16.

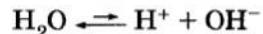


## § 19.11. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз

Необратимый гидролиз солей

В нейтральных растворах, т. е. в отсутствие кислот и щелочей, в результате диссоциации воды, хотя и очень слабой, образуются равные количества ионов  $H^+$  и  $OH^-$ :



Прибавление в воду кислоты увеличивает концентрацию ионов  $H^+$  и, сдвигая равновесие диссоциации воды влево, понижает концентрацию ионов  $OH^-$ . Следовательно, кислый раствор содержит больше ионов водорода, чем гидроксид-ионов.

Аналогично, прибавление щелочи, создавая щелочную среду, приводит к тому, что концентрация ионов  $OH^-$  превышает концентрацию ионов  $H^+$ .

Таким образом, кислотность (щелочность) раствора зависит от относительных количеств ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Если их равенство нарушается, раствор приобретает определенную среду. Это может происходить не только при введении в раствор кислот или щелочей.

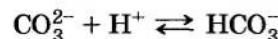
Испытаем индикатором раствор соды  $Na_2CO_3$  в воде. Мы установим щелочную среду. Каким же образом нарушилось равновесие диссоциации воды?

При растворении в воде карбонат натрия дает ионы  $Na^+$  и  $CO_3^{2-}$ :



Ион  $Na^+$  не может нарушить равновесия диссоциации воды: он мог бы соединиться лишь с противоположно заряженным ионом  $OH^-$ , образуя  $NaOH$ , который, как вы знаете, — сильный электролит и в растворе существует в виде отдельных ионов, а молекулы  $NaOH$  отсутствуют. Иными словами, ион  $Na^+$  не взаимодействует с ионами воды, а потому их соотношения не нарушает.

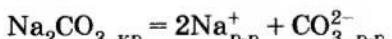
Зато ион  $CO_3^{2-}$  может соединяться с ионами  $H^+$ :



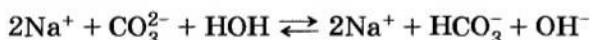
поскольку угольная кислота  $H_2CO_3$  — слабый электролит; в еще меньшей степени диссоциирует гидрокарбонат-ион  $HCO_3^-$ .

Таким образом, карбонат-ионы в растворе соды связывают ионы  $H^+$ , понижают их концентрацию, тем самым смещая равновесие диссоциации воды вправо, создавая избыток гидроксид-ионов, т. е. щелочную среду.

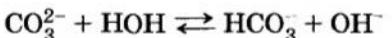
Итак, уравнения реакций, сопровождающих растворение соды в воде:



Или в ионном виде с записью формул слабых электролитов в молекулярной форме:



Или в сокращенном ионном виде

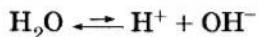
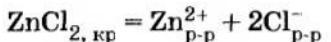


При такой записи становится очевидным изменение реакции (кислая или щелочная) раствора.

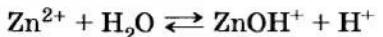
Вообще реакции различных веществ с водой называются реакциями гидролиза. В этом параграфе мы ограничиваемся гидролизом солей.

Реакции гидролиза обратимы, так как и среди реагентов, и среди продуктов имеются слабые электролиты. При этом, так как вода является одним из самых слабых электролитов, в подавляющем большинстве случаев равновесие гидролиза сильно сдвинуто влево. В растворе соды, например, лишь несколько процентов карбонат-ионов вступает в реакцию.

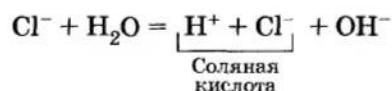
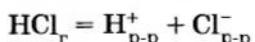
Если испытать индикатором водный раствор хлорида цинка, то окажется, что он кислый. Напишем уравнения происходящих реакций:



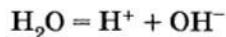
Сокращенное ионное уравнение:



С водой взаимодействуют именно ионы цинка, так как гидроксид цинка — слабый электролит. В растворе оказывается избыток ионов  $H^+$ . Хлорид-ионы  $Cl^-$  с водой не взаимодействуют, так как соляная кислота — сильный электролит. Это становится очевидным при попытке написать гипотетические уравнения реакций в ионном виде:



и особенно в сокращенном ионном виде:



Очевидно, в какую сторону идет последняя реакция.

Таким образом, гидролизу подвергаются те ионы соли, которые входят в состав слабых кислот или слабых оснований. Говорят, что гидролизуются соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием (тогда получается щелочной раствор, например, в случае соды) или сильной кислотой и слабым основанием (тогда получается кислый раствор, как, например, в случае хлорида цинка).

В некоторых условиях (разбавление раствора, повышение температуры, частичная нейтрализация продуктов гидролиза) гидролиз можно довести до конца.

Это явление в значительных масштабах используется в системах очистки воды для городов. К воде добавляют соли алюминия или железа (III) и создают условия для полного гидролиза. С солями алюминия происходит реакция



Выпадающий объемистый осадок гидроксида алюминия (или гидроксида железа (III), если добавляют соль трехвалентного железа) увлекает с собой мельчайшие взвешенные в воде примеси, которые без этого в осадок не выпадают. В результате вода «осветляется». Более того, на осадок гидроксида налипают и присутствующие в воде бактерии, так что вода и обеззараживается, что позволяет обходиться меньшими количествами хлора при хлорировании воды для этой цели.

Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, т. е. в реакцию с водой одновременно вступают оба

иона соли, гидролиз становится необратимым, т. е. соль разлагается водой. Например, сульфид алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  — соль, образованная слабым основанием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и слабой сероводородной кислотой  $\text{H}_2\text{S}$ , при соприкосновении с водой разлагается:



По отношению к таким солям бессмыслен вопрос об их растворимости в воде, и в таблице растворимости веществ в воде в соответствующих местах вы можете увидеть прочерки.

?

- 1\*. Что обозначают разновеликие стрелки в уравнении диссоциации воды?
- ▲ 2. Какова концентрация ионов  $\text{H}^+$  в чистой воде? (Если не помните, посмотрите в § 17.3.)
- ▲ 3. Присутствуют ли в кислых растворах гидроксид-ионы?
4. Кислым или щелочным является раствор:
  - а) фосфата натрия;
  - б) хлорида аммония;
  - в) силиката натрия;
  - г) сульфата меди?
5. Почему пахнет сероводородом раствор сульфида натрия?
6. Прибавьте каплю фенолфталеина к раствору жидкого стекла (канцелярский клей), который является водным раствором силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Что наблюдается? Что можно сказать о силе кремниевой кислоты?
- 7\*. Зная, что растворы щелочей растворяют жиры, объясните применение соды (иногда жидкого стекла) как моющего средства.
- ▲ 8. Почему в таблице растворимости веществ в воде отсутствуют сведения, например, о силикате аммония, карбонате меди?

## КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

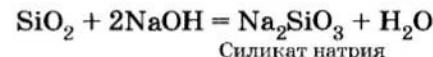
### § 19.12.

Силикаты  
Стекло

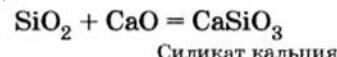
Кремний — химический аналог углерода (*найдите его и углерод в таблице Д. И. Менделеева*). Оксид  $\text{SiO}_2$ , как и соответствующий оксид углерода  $\text{CO}_2$ , кислотный. Однако с водой он не взаимодействует, так как соответствующая ему кремниевая

кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (или  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , см. § 18.4) в воде нерастворима. Аналогичный факт мы уже отмечали для основных оксидов металлов: с водой взаимодействуют лишь те, которые образуют растворимые гидроксиды — щелочи.

Медленно при обычной температуре, быстрее при нагревании и легко при сплавлении идут реакции оксида кремния с щелочами:



с основными оксидами:



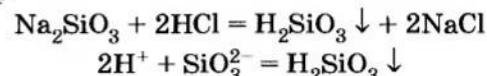
с солями летучих кислот:



(реакции, аналогичные последней, используются при варке стекла).

Из образующихся таким образом солей кремниевой кислоты — силикатов — растворимы лишь силикаты щелочных металлов (в этом они похожи на соли угольной кислоты — карбонаты).

Кремниевая кислота — очень слабая, слабее даже угольной. Она выделяется при действии кислот на растворимые силикаты, например:

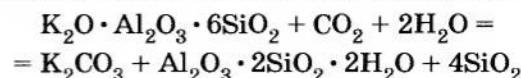


Выпадающий осадок кремниевой кислоты на самом деле имеет состав не  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , а выражается общей формулой  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со значениями  $m$  и  $n$ , меняющимися в зависимости от условий осаждения.

Продуктами полного или частичного замещения водорода в этих гидратах металлами являются природные и искусственно получаемые силикаты, состав которых обычно записывается в виде оксидов.

Например, асбест имеет формулу  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

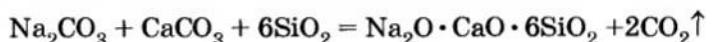
В состав минерала полевого шпата входит вещество  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . (*Какие горные породы содержат полевой шпат?*) При «выветривании» полевого шпата происходит реакция с угольной кислотой (из воздуха):



В результате в природных условиях образуются растворимый карбонат калия, уносимый водой, песок  $\text{SiO}_2$  и каолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — основа обычных глин.

Песок и глина создают минеральную основу всех видов почв.

Состав обычного «оконного» стекла выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Его получают сплавлением при высокой температуре песка, соды и известняка  $\text{CaCO}_3$ :



Сложная цепочечная структура силикатов приводит к тому, что при охлаждении их расплава они не успевают образовать кристаллы и застывают, сохраняя неупорядоченное строение жидкости. Такое состояние твердого тела называется стеклом.

Прочность связей между атомами в стекле оказывается различной в разных местах, поэтому стекло, в отличие от кристаллических веществ, не имеет определенной температуры плавления. При нагревании происходит постепенное разрушение связей (начиная с самых слабых), стекло размягчается, на чем основано его широкое использование для изготовления посуды, в том числе очень сложной химической, листов, волокон, труб и т. д.

Широкое применение стекла обусловлено его большой химической инертностью. Стеклянные изделия, в отличие от металлических, не подвергаются коррозии и, в отличие от пластмасс, не «стареют».

Свойства стекла можно изменять, вводя в него вместо оксидов натрия и кальция оксиды других металлов. Например, при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{PbO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  получается хрусталь, обладающий свойством сильно изменять направление световых лучей, что находит применение в оптических приборах, а также для изготовления декоративной посуды. Свинцовое стекло в значительной степени ослабляет (поглощает) радиоактивные излучения, благодаря чему применяется в атомной промышленности.

На рисунке 19.37 показаны и другие области применения соединений кремния, а также его самого.

Химические свойства кремния и его соединений обобщены в таблице 19.5.



Рис. 19.37. Основные области применения кремния и его соединений

Кремний и его соединения

Таблица 19.5

Кремний	Соединения кремния	
	Оксид кремния (IV)	Кремниевая кислота
<p>1. Обладает полу-проводниковыми свойствами.</p> <p>2. Горит в кислороде:</p> $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + Q$ <p><b>Получение</b></p> <p>Восстановлением оксида кремния (IV) углеродом (в промышленности):</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ <p>порошком магния (в лаборатории):</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$	<p>1. Твердое бесцветное прозрачное вещество, легко затвердевающее в виде стекла.</p> <p>2. В воде не растворяется и с водой не реагирует.</p> <p>3. Как кислотный оксид взаимодействует с:</p> <p>а) щелочами</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>б) основными оксидами</p> $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3$ <p>4. Вытесняет из солей летучие кислоты (реакции, лежащие в основе «варки» стекла):</p> $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$	<p>1. Очень слабая двухосновная нерастворимая в воде кислота состава <math>m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}</math> (<math>\text{H}_2\text{SiO}_3</math>)</p> <p>2. Разлагается уже при несильном нагревании:</p> $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>3. Соли кремниевой кислоты (силикаты) подвергаются гидролизу:</p> $4\text{Na}^+ + 2\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Na}^+ + \text{Si}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{OH}^-$ $2\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{OH}^-$ <p><b>Получение</b></p> <p>Действие кислот на растворимые силикаты:</p> $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$

?

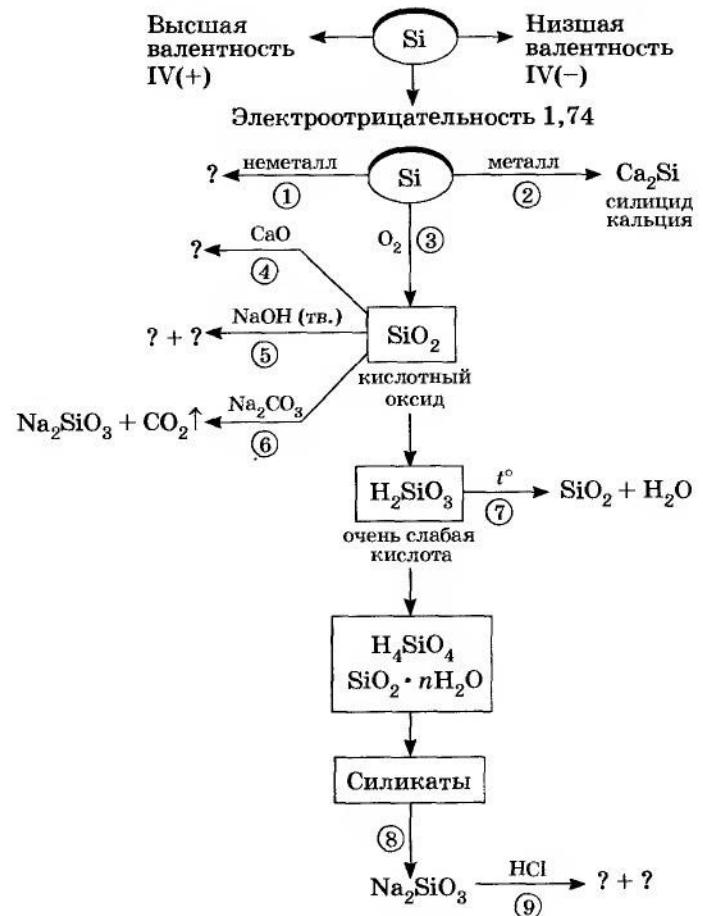
- Как экспериментально доказать, что кремниевая кислота — это слабая кислота? (В поисках ответа вспомните о гидролизе солей.)
- Чему равны значения  $m$  и  $n$  в общей формуле гидратных форм  $\text{SiO}_2$  для простейших формул  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ?
- Что такое выветривание горных пород? Физический или химический это процесс?
- Какая кислота сильнее — угольная или кремниевая? Как это доказать?

5\*. Приготовили растворы карбоната и силиката натрия одинаковой молярной концентрации. Какой раствор будет иметь более щелочную (или кислую) реакцию?

6T\*. Сокращенное ионное уравнение реакции  $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$  ( $4\text{H}^+ + \text{SiO}_4^{4-} = \text{H}_4\text{SiO}_4 \downarrow$ ) соответствует взаимодействию:

- серной кислоты с силикатом кальция;
  - серной кислоты с силикатом натрия;
  - угольной кислоты с силикатом кальция;
  - угольной кислоты с силикатом натрия.
7. Приведите примеры изделий из стекла, в которых используются его свойства — легкость изготовления сложной формы, химическая стойкость, прозрачность, окраска, неэлектропроводность и др.).

8. Используя схему, напишите уравнения реакций 1—9.



## ГЛАВА 20

# Введение в органическую химию

### § 20.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические соединения

Углеводороды

Производные углеводородов

Органические соединения — это соединения углерода. Почему же именно они выделены в «отдельную» химию, называемую органической?

Имеется по крайней мере две причины.

Первая — историческая. В настоящее время химики классифицируют вещества, основываясь на их составе и строении. Но ведь атомные представления еще в начале XX в. были лишь гипотезой! А химики исследовали вещества уже много столетий. При этом они использовали другие принципы классификации веществ. В частности, на основе их происхождения: минеральные, растительные, животные. Естественно, что последние две группы веществ (в начале XIX в.) были названы органическими (от слова «организм»). Это деление потеряло смысл, когда в первой четверти — трети XIX в. были синтезированы органические вещества из неорганических вне живого организма. Первыми такими веществами были щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Вторая причина выделения органических соединений — количественная. Из ~18 миллионов известных в настоящее время химических соединений к неорганическим следует отнести лишь около 0,6 млн.

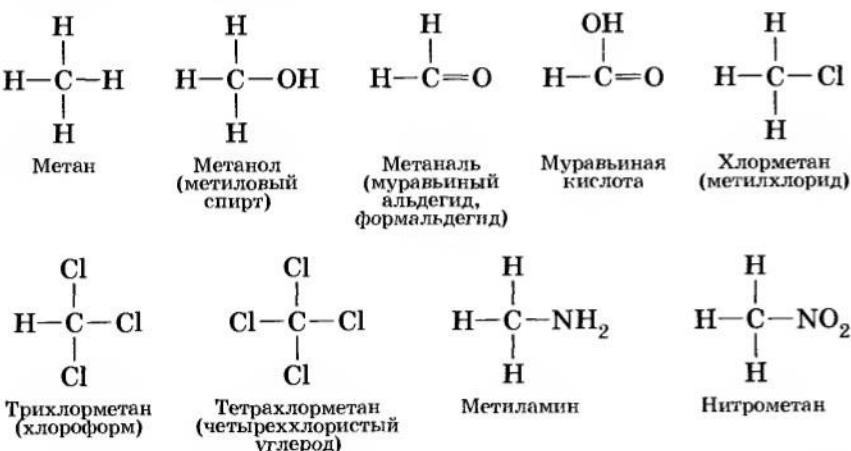
Как вы видите, обе причины для существования самостоятельной науки не имеют физического смысла. Но органическая химия существует! Мы думаем, что к концу этой главы вы согласитесь, что имеются веские причины для ее выделения.

Приведем такое определение: «Органическая химия — это химия углеводородов и их производных».

Углеводороды — это, как следует из самого названия, соединения углерода с водородом. Простейшим из них является метан  $\text{CH}_4$ . Производными углеводородов называют вещества, которые можно из них «произвести» (иногда лишь мысленно) путем замены атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

Для изображения формул органических веществ очень часто используют так называемые структурные формулы. В таких формулах атомы (символы химических элементов) соединены черточками, число которых равно валентности соответствующего атома. Структурные формулы очень ясно показывают, какие атомы с какими соединены и каким числом связей. Они очень удобны. Кроме того, без них невозможно было бы говорить о строении сложных многоатомных молекул (в неорганической химии мы просто обошлись без них).

Изобразим несколько производных метана с помощью структурных формул:

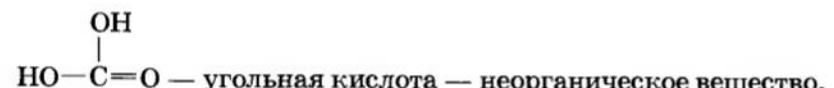


(Названия веществ приведены отнюдь не для запоминания, а чтобы вы начали к ним привыкать. Вы обнаружите, что многие из них вам уже знакомы.)

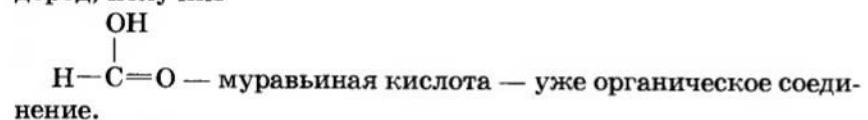
Чтобы убедиться, что реальной физической границы между органическими и неорганическими веществами нет, рассмотрим следующий ряд производных метана, т. е. соединений, содержащих 1 атом углерода.

$\text{O}=\text{C}=\text{O}$  — оксид углерода (IV) — неорганическое вещество.

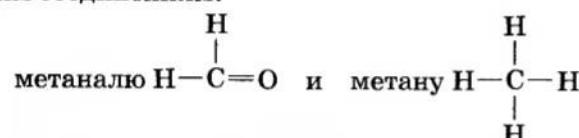
Заменим в этой формуле один двухвалентный кислород на две одновалентных гидроксильных группы и получим



В этой формуле заменим одну гидроксильную группу на водород; получим



Дальнейшие подобные замещения приведут к органическим соединениям:

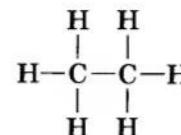


Наконец, заместив 4 атома водорода в метане на 2 двухвалентных атома бериллия, мы снова получим неорганическое соединение карбид бериллия  $\text{Be}_2\text{C}-\text{Be}=\text{C}=\text{Be}$ .

Предметом органической химии является химия углеводородов и их производных.

?

1. Что такое структурная формула?
2. Является ли углеводородом угольная кислота?
3. Формула этана



Изобразите максимальное число его производных по аналогии с приведенными в тексте параграфа производными метана.

4. Выберите органические вещества среди следующих соединений: щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$ , угольная кислота, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , серная кислота, глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , сахароза (сахар)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , аммиак, этанол (винный спирт)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , этан, метан, вода, соляная кислота, гидроксид натрия. Напишите химические формулы веществ, где они не приведены.
5. Выберите органические вещества среди следующих соединений: оксид углерода (II), оксид углерода (IV), сероуглерод  $\text{CS}_2$ , карбид алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , карбид бериллия  $\text{Be}_2\text{C}$ , хлороформ, метанол, тет-

рахлорметан, метиламин, мочевина, карбонат натрия, гидрокарбонат натрия. Напишите химические формулы веществ, для которых они не приведены.

6\*. Из каких веществ — органических или неорганических образуются органические вещества в растениях? в организмах животных?

7\*. Органическими или неорганическими веществами или теми и другими являются продукты питания человека? Приведите конкретные примеры.

▲ 8\*. Органическими или неорганическими соединениями или теми и другими являются вещества, используемые человеком в качестве материалов? Приведите конкретные примеры.

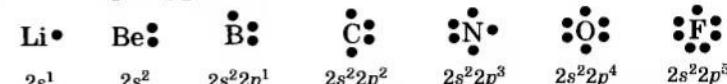
▲ 9\*. В чем трудность классификации веществ на органические и неорганические? Трудность для кого?

## § 20.2. ЕЩЕ РАЗ ОБ УГЛЕРОДЕ

Одинарная, двойная, тройная связи

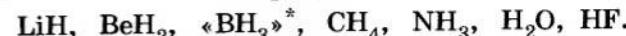
Органическая химия — это химия соединений углерода. Что же ставит этот элемент в исключительное положение? Ответ, естественно, лежит в строении атома углерода.

Сравним электронное строение атомов углерода и его соседей по периоду. Откройте таблицу Д. И. Менделеева и посмотрите. Это элементы 2-го периода. Следовательно, электроны в их атомах располагаются на двух энергетических уровнях. Первый уровень всех атомов одинаков, его формула  $1s^2$ . Различается второй уровень:



На этом уровне имеется 4 атомных орбитали (АО). Следовательно, они могут образовать максимально 4 ковалентных связи (4 связывающих молекулярных орбитали (МО)).

Поэтому углерод проявляет наибольшую ковалентность. Это становится очевидным при рассмотрении водородных соединений элементов 2-го периода:



Теперь сравним углерод с элементами его группы (IVA). При одинаковом строении внешнего, валентного электронного

\* На самом деле соединения  $\text{BH}_3$  (боран) не существует, поэтому мы использовали кавычки. Простейшее водородное соединение бора  $\text{B}_2\text{H}_6$  — диборан.

уровня отличается размер атомов: он увеличивается сверху вниз по группе (рис. 20.1).

Атом углерода — самый маленький атом в группе. Это значит, что он имеет наибольшую электронную плотность на своих валентных орбиталах. Следовательно, образует самые прочные химические связи.

В этом состоит уникальность: атом с самой высокой валентностью среди самых маленьких атомов (элементов 2-го периода); самый маленький атом среди атомов с максимальной валентностью (химических элементов IVA-группы).

Четыре связи, которые может образовать атом углерода, обусловливают еще одну его очень важную особенность, возможно решающую: разнообразие его соединений.

Поясним уникальную способность углерода образовывать разнообразные соединения в сравнении с другими элементами.

Атомы фтора могут образовать лишь двухатомные молекулы, так как имеют лишь по одной не полностью занятой АО:

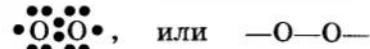


Двухатомные молекулы образуют также атомы кислорода:



Связь в молекуле  $\text{O}_2$  осуществляется двумя парами АО, на которых находилось по одному электрону. Эти пары образуют две связывающие МО, и в результате формируется так называемая двойная связь (в отличие от одинарной\* в молекуле  $\text{F}_2$ ).

Но можно себе представить, что атомы О соединяются между собою путем перекрывания лишь одной АО от каждого атома с образованием одной связывающей МО:



В этом случае у атомов, соединенных одинарной связью, останется по одной АО (с одним электроном), способной пе-

\* Не путать со словом «ординарный» — обычновенный, заурядный.

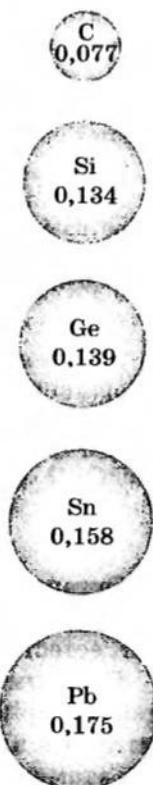


Рис. 20.1. Относительные размеры атомов. Число — радиус атома, нм

рекрывааться с АО других атомов. (Эти АО обозначены внешними черточками в структурной формуле.) Это и имеет место, например, в молекуле пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Таким образом, двухвалентные атомы, соединяясь друг с другом, могут образовать цепочки, что, впрочем, не характерно для кислорода, но наблюдается у его аналога — серы, например в полисульфидах  $\text{H}_2\text{S}_n$ :



Для атомов элементов VA-группы появляется возможность образования плоских сеток (имеется по три АО с одним электроном на каждой). Такое слоистое строение имеет, например, красный фосфор. Но сохраняется и возможность образования двухатомных молекул с тройной связью, например в молекуле азота  $\text{N}_2$ .

А углерод способен образовать и цепи, и сетки, и пространственные каркасные структуры. Это проявляется в многообразии аллотропных модификаций углерода: алмаз, графит, карбин, кумулен, фуллерен, стеклоуглерод...

Атомы углерода, соединенные между собой, образуют сложные, красивые пространственные структуры в органических соединениях. Об этом в следующем параграфе.

Обладая самой высокой валентностью среди самых маленьких атомов, углерод способен образовывать большое число разнообразных и достаточно прочных соединений, что обусловило его уникальную роль в природе.



1. Почему атом кремния больше, чем атом углерода?
- 2\*. Рассмотрите рисунок 13.2 (в учебнике 8 класса). Атом какого элемента из приведенных самый большой? самый маленький?
- ▲ 3. Какой химический элемент обладает самым маленьким атомом? самым большим?
4. Нарисуйте электронное строение и структурные формулы молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ .
- ▲ 5\*. Какая из молекул, приведенных в предыдущем задании, самая прочная? самая непрочная? Что значит «прочность молекулы»?
- 6\*. Что такое аллотропные модификации элемента? Сколько модификаций имеет углерод?

▲ 7\*. Что такое одинарная, двойная, тройная... кратная связь? Какая из них самая прочная? Почему?

8\*. Могут ли атомы водорода образовать цепочечную, сетчатую или каркасную молекулярную структуру? А атомы хлора?

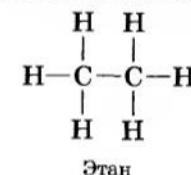
9. Ответьте на тот же вопрос, что и в предыдущем задании, по отношению к фосфору, кремнию, бору.

10. Почему алмаз самое прочное простое вещество? Можно ли в принципе получить более прочное вещество из атомов другого элемента?

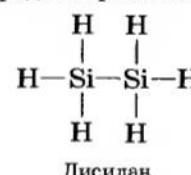
▲ 11. Метан  $\text{CH}_4$  (если его не поджигать) вполне устойчив по отношению к воздуху. А его аналог силан  $\text{SiH}_4$  при соприкосновении с воздухом легко воспламеняется. Напишите уравнения реакций горения метана и силана. Объясните различие в свойствах этих веществ с точки зрения прочности химической связи в молекуле. От каких факторов эта прочность зависит?

▲ 12\*. Что такое прочность химической связи? В каких единицах ее измеряют?

▲ 13. Вот аналогичные соединения углерода и кремния:



Этан



Дисилан

Напишите их формулы и уравнения реакций горения. Сравните прочность их молекул и реакционноспособность.

▲ 14\*. Какое вещество более ядовито — метан или силан? На основе чего вы можете сделать заключение?

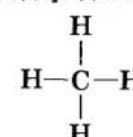
## СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.

### 1. ГОМОЛОГИ

Гомологи

Гомологический ряд

Простейшее органическое соединение — углеводород метан  $\text{CH}_4$ . В молекуле метана вокруг атома углерода симметрично располагаются четыре атома водорода. Обычно его изображают так:



Представленная структурная формула — это упрощенное плоскостное изображение. На самом деле в молекуле метана

атомы водорода располагаются в вершинах не квадрата (угол между связями  $\angle \text{HCH} = 90^\circ$ ), а тетраэдра (угол между связями  $\angle \text{HCH} = 109,5^\circ$ ). На рисунке 20.2 показана модель молекулы метана, в которой химические связи — области повышенной электронной плотности между атомами — изображены жирными линиями.

На рисунке 20.3 показана энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей в метане. Напомним принципы построения таких диаграмм.

Вертикальные линии — числовые оси, на которых откладывается значение энергии электронов на АО и МО.

На одной из этих осей (левой на нашем рисунке) отмечаются энергии атомных орбиталей (АО) центрального атома. В данном случае это валентные орбитали углерода: одна  $2s$  и три  $2p$ . На правой оси указаны АО окружающих атомов. Это  $1s$ -АО четырех атомов водорода. Эти АО, естественно, имеют одинаковую энергию, хотя на рисунке вынужденно располагаются выше и ниже друг друга. Чтобы устранить неловкость, они объединены фигурной скобкой.

Четыре АО углерода перекрываются с четырьмя АО четырех атомов водорода, образуя четыре связывающие и четыре антисвязывающие МО. Так как АО углерода разные ( $s$  и  $p$ ), то образуются два вида МО — одна МО, образованная с участием  $s$ -АО, и три с участием  $p$ -АО.

Таким образом, вокруг атома углерода имеется четыре максимума электронной плотности, которые, представляя собой области одинакового электрического заряда, отталкиваются друг от друга и располагаются в пространстве на максимальном расстоянии друг от друга, которое обеспечивается тетраэдрическим строением молекулы  $\text{CH}_4$ .

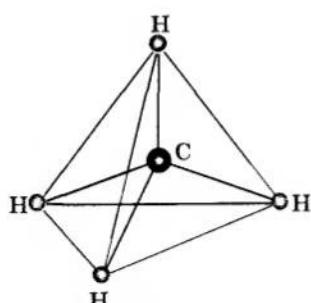


Рис. 20.2. Модель молекулы метана

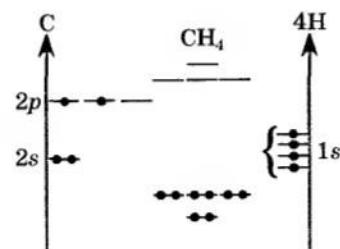
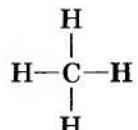


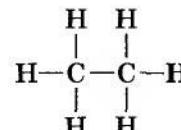
Рис. 20.3. Энергетическая диаграмма молекулы метана

При замещении атомов водорода на другие атомы (например, хлора в тетрахлорметане) или группы атомов ( $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ) тетраэдрическая конфигурация сохраняется.

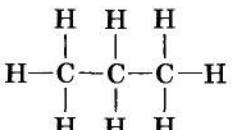
Особенно важна в органической химии (возможно, это и есть реальное отличие органических соединений от неорганических) замена атомов водорода на группы  $\text{CH}_3$ . В предыдущем параграфе мы приводили формулу этана (*найдите ее*). Этана можно считать производным метана, которое получилось при замене одного из атомов водорода в молекуле  $\text{CH}_4$  (этот атом выделен) группой  $\text{CH}_3$  ( эта группа  $\text{CH}_3$  называется **метил**):



Метан



Этан



Пропан

Если теперь в этане один из атомов водорода (тоже выделен) заменить на ту же группу  $\text{CH}_3$ , то получится следующий член гомологического ряда метана — пропан. Такую операцию можно продолжить. Чем отличаются члены этого ряда друг от друга? Мы забирали один атом водорода и добавляли группу  $\text{CH}_3$ , следовательно, составы молекул ряда отличаются на целое число групп  $\text{CH}_2$ . А строение молекул — аналогичное. Греческое слово «гомологос» и означает «соответственный, подобный». Теперь можно сформулировать определение:

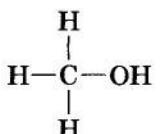
**Гомологами называются вещества аналогичного строения, отличающиеся по составу на целое число групп  $\text{CH}_2$ .**

?

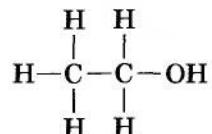
1. По аналогии с рисунком 20.2 нарисуйте пространственное строение молекулы этана. Еще лучше (для вас), если вы сделаете модель этой молекулы.
2. Каковы углы между связями  $\angle \text{HCH}$  и  $\angle \text{HCC}$  в молекуле этана? Сравните их с углом между связями в молекуле метана.
3. Нарисуйте пространственное строение молекулы пропана (лучше сделайте модель).
4. Каковы углы между связями  $\angle \text{HCH}$ ,  $\angle \text{HCC}$  и  $\angle \text{CCC}$  в молекуле пропана? Сравните их с углами между связями в молекулах метана и этана.
- 5\*. Является ли молекула пропана линейной в отношении углеродной цепи?
6. Продолжите гомологический ряд метана, нарисовав структурные формулы следующих трех членов ряда — бутана, пентана и гексана.

▲ 7\*. Сколько членов в гомологическом ряду метана? Ответив на этот вопрос, вы не будете удивляться большому числу (*какому?*) известных органических соединений. Возможно, оно покажется вам теперь не очень большим.

▲ 8. Молекулы двух спиртов-гомологов имеют следующее строение:



Метиловый спирт  
(метанол)



Этиловый спирт  
(этанол)

Изобразите формулы двух следующих членов гомологического ряда.

▲ 9. Назовите соединения  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

▲ 10. Какие вещества называются спиртами?

## СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.

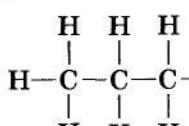
### 2. ИЗОМЕРЫ

Алканы

Изомеры

Атомы углерода способны образовывать третичный, вторичный и

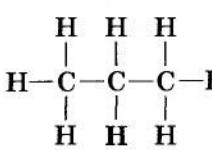
Выполняя задание 6 из предыдущего параграфа, вы могли (должны были) обнаружить, что в зависимости от того, какой из атомов водорода вы замещаете на группу  $\text{CH}_3$ , получаются молекулы разного строения, т. е. молекулы разных веществ. Смоделируем то, что получалось (надеемся) у вас, выделив замещаемые атомы водорода:



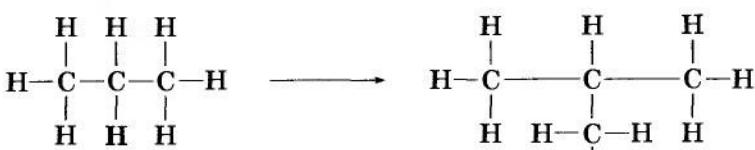
Пропан



Бутан



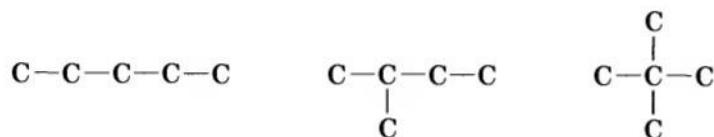
Пропан



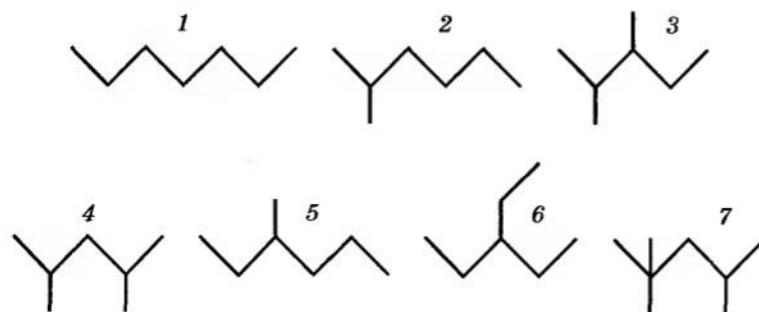
Изобутан

Бутан и изобутан — пример изомеров (от греческих слов «изос» — равный, одинаковый и «мерос» — доля, часть). Они имеют одинаковый химический состав  $C_4H_{10}$ , но разный углеродный «скелет». Это разные вещества с разными физическими и химическими свойствами. Так, например, температура кипения бутана  $-0,5$  °С, а изобутана —  $-11,7$  °С. Атом водорода у третичного атома углерода в изобутане (надеемся, вы сами найдете этот атом) несколько более реакционноспособен (легче замещается на другие атомы в химических реакциях замещения), чем остальные.

Продолжим гомологический ряд метана. При этом для упрощения не будем изображать атомы водорода, а только углеродную цепь. Итак, пентан:



Пропустим гексан и изобразим изомеры гептана. При этом еще сэкономим свой труд и перестанем записывать символы атомов углерода, полагая, что эти атомы находятся на концах изображенных отрезков прямых (вспомните, какой угол между этими отрезками в молекулах гомологического ряда метана — алканах):



На примере изомеров гептана покажем, как их можно назвать, чтобы было понятно, о какой именно молекуле идет речь.

Изомер с неразветвленной углеродной цепью называют нормальным гептаном — *n*-гептаном (формула 1). Остальные изомеры — изогептаны.

В молекулах, отмеченных цифрами 2 и 5, один из атомов водорода в гексане (не гептане; цепочка из шести атомов углерода) замещен на метильную группу  $CH_3$ . Поэтому их можно назвать метилгексанами. Чтобы дать этим углеводородам индивидуальные названия, надо посмотреть, чем они отличаются. Различие состоит в том, что в первой молекуле метил присоединен ко второму, а во второй — к третьему углеродному атому в цепочке из шести углеродных атомов. Поэтому они называются соответственно 2-метилгексаном и 3-метилгексаном.

Очевидно, что номер углеродного атома зависит от выбора углеродной цепи и от того, с какой стороны цепи мы начнем ее нумеровать.

В этом отношении придерживаются следующих двух правил.

1. Выбирают самую длинную цепь. Она определит название. (Для рассмотренных примеров это гексан; в остальных молекулах — пентан. Проверьте!)

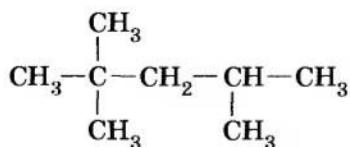
2. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому первое разветвление находится ближе. Изомер, обозначенный цифрой 7, в котором два заместителя у второго атома и один у четвертого, назовем 2,2,4-триметилпентаном. Изомер под цифрой 6 — этилпентан; здесь нет нужды указывать, при каком атоме углерода находится заместитель (убедитесь в этом, попробовав его переставить и назвав получившийся углеводород). Умение составлять названия вам окажется полезным, когда вы начнете рисовать изомеры и должны будете убедиться в том, что вы нарисовали именно изомеры, а не на бумаге изогнули цепь.

Вещества одинакового химического состава, но с разным строением молекул называются изомерами.

? \_\_\_\_\_

- Что такое гомологический ряд?
- Какие углеводороды называются алканами?
- Если от молекулы метана отнимается один атом водорода, то получается метил. Назовите группу: а)  $C_2H_5$ , происходящую от этана; б)  $C_3H_7$ , происходящую от пропана.
- Как называются углеводороды, имеющие общую формулу  $C_nH_{2n+2}$ ? При затруднении обратитесь к заданию 2.
- Напишите химические формулы гексана и гептана.

**6.** Пронумеруйте атомы углерода в самой длинной цепи молекулы изооктана:



а) Укажите в этой молекуле первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Мы не объясняли, что это такое, но... Могут ли быть углеродные атомы в углеводороде более высокого порядка?

- ▲ б) При каких атомах углерода находятся наиболее реакционноспособные и наименее реакционноспособные атомы водорода?  
в) Напишите химическую формулу изооктана.

▲ Назовите этот изомер.  
г) Изобразите структурную формулу нормального (с неразветвленной цепью) октана, т. е. *n*-октана.

7. Сколько атомов водорода присоединено к первичному, вторичному, третичному и четвертичному атомам углерода?

8. Ниже нарисованы формулы изомеров пентана.



Какие из них отличаются между собой только на бумаге? Сколько изомеров имеет пентан?

- ▲ 9. У пропана изомеров нет. А у пропанола есть. Нарисуйте. Какой из этих спиртов является первичным и какой вторичным?

СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

### **3. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

§ 20.5.

Анкеты

АУКИ!НІІ

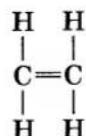
A PECHE

Гетимеры

В предыдущих параграфах мы продемонстрировали вам многообразие молекул углеводородов, состоящих из атомов только двух элементов — углерода и водорода, — алканов. Характерной особенностью этих молекул служит наличие

исключительно одинарных связей между атомами углерода и незамкнутость цепей. Но связи могут быть и двойными (в алкенах) и тройными (в алкинах).

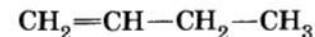
Простейший углеводород с двойной связью этилен  $C_2H_4$ :



Следующий член гомологического ряда этилена — пропилен.



## Затем бутилен



Посмотрите на его изомеры:

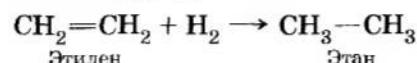


Последние два соединения — циклобутан и метилцикло-пропан — не относятся к гомологическому ряду этилена, так как не содержат двойной связи.

Простейшим углеводородом с тройной связью является ацетилен  $C_2H_2$  ( $HC\equiv CH$ ). Об этом газе вы, возможно, слышали в связи с ацетиленовой сваркой и резкой металлов. Ацетилен — родоначальник гомологического ряда ацетиленовых углеводородов (другое их название — алкины). Формулы гомологов ацетилена вы напишете, выполняя задания.

Углеводороды с кратными связями, т. е. двойными и тройными, — алкены и алкины называются непредельными или насыщенными (в отличие от предельных, насыщенных углеводородов метанового ряда — алканов).

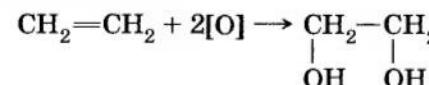
Их «ненасыщенность» выражается в том, что по месту кратной (двойной или тройной) связи их молекулы могут присоединять еще атомы или группы атомов. Например, при взаимодействии этилена с водородом:



Начиная с этого уравнения реакции с участием органических веществ, вместо знака равенства, разделяющего левую и

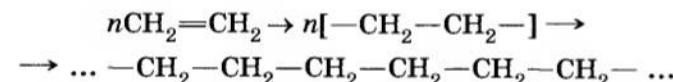
правую части уравнения, мы будем использовать стрелку, чтобы избежать путаницы с обозначением двойной связи между атомами углерода.

Другой пример — присоединение двух гидроксильных групп при пропускании этилена в водный раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ :



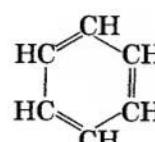
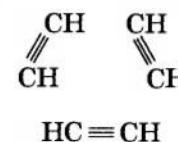
В этом уравнении показана еще одна особенность записи уравнений реакций с органическими соединениями. В реакциях окисления, независимо от окислителя (кислород воздуха, озон, пероксид водорода, перманганат калия и т. п.), не указывается ни формула окислителя, ни что с ним происходит; используется символическое обозначение  $[\text{O}]$ .

Очень важно следующее свойство кратной связи: «раскрывшаяся» двойная или тройная связь может обеспечить соединение молекул между собой:



В результате образуются полимеры. (Слово «полимер» имеет приставку «поли-», которая в переводе с греческого языка означает много, многое.) Полимеры — это вещества, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев. Здесь мы привели формулу полиэтилена, с которым все хорошо знакомы хотя бы по полиэтиленовым пакетам. Число звеньев в цепи полимера зависит от условий полимеризации (температуры, давления, катализатора) и для разных сортов полиэтилена составляет приблизительно от 1000 до 30 000.

В результате *тримеризации* (т. е. соединения трех молекул) ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  может быть получен бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  — родоначальник гомологического ряда ароматических углеводородов — аренов:



Обычно структуру бензола изображают без двойных связей, учитывая, что все атомы углерода равнозначны, поэтому и связи между ними тоже должны быть равнозначными\*:



В нашем курсе к бензолу мы больше не вернемся, поэтому сообщим здесь, что это один из важнейших продуктов химической промышленности. В мире ежегодно вырабатывается свыше 50 млн т бензола и его производных. Это бесцветная, ядовитая, легко воспламеняющаяся, с характерным запахом жидкость. Он служит основой для получения разнообразных полимерных материалов, лаков, красителей, средств защиты растений, взрывчатых веществ, лекарств...

?

- 1\*. В изложенном выше тексте было упомянуто пять гомологических рядов. Назовите их, укажите «родоначальников» — первые члены каждого ряда.
2. Пропан изомеров не имеет (*проверьте!*). А у пропилена есть один изомер. Нарисуйте его формулу. Является ли он гомологом пропилена?
3. Какие углеводороды называются алканами?
4. Какие углеводороды называются алкинами?
5. Какие углеводороды называются аренами?
- ▲ 6. Толуол — второй член гомологического ряда бензола (аренов). Нарисуйте его структурную формулу.
- ▲ 7. Из каких звеньев состоит цепь полиэтилена?
- ▲ 8. Какова молекулярная масса полиэтилена? А молярная?
9. Что такое реакция полимеризации?
10. Какие углеводороды называются предельными?
11. Предельным или непредельным углеводородом является полиэтилен?
- ▲ 12. Составьте схему полимеризации пропилена с получением полипропилена.
- ▲ 13. Составьте схему полимеризации винилхлорида  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  в поливинилхлорид, сокращенно ПВХ, — самого многотоннажного в настоящее время пластика.

\* Мы не имеем здесь возможности по-настоящему объяснить строение молекулы бензола и отошлем любопытных к химии старших классов.

## § 20.6. УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИРОДЕ

Газ  
Уголь  
Кокс  
Нефть

Человечество потребляет около 7,5 млрд т углеводородов ежегодно. Их источником служат приблизительно в равных количествах нефть и уголь, вдвое меньше (по массе) используется природный газ.

Следующая таблица дает представление, во-первых, об общих запасах углеводородов на Земле, во-вторых, об их относительных количествах.

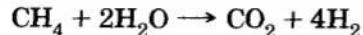
Мировые ресурсы углеводородов, млрд тут<sup>\*</sup> (данные на 1980 г.)

Топливо	Геологические ресурсы	Разведанные извлекаемые запасы
Каменный уголь	7729	493
Бурый уголь	2399	144
Нефть	380	144
Природный газ <sup>**</sup>	345	80

Среди названных источников лишь природный газ состоит практически только из углеводородов, главным образом из простейшего среди них — метана. В зависимости от месторождения состав природного газа может меняться в следующих пределах (в % по объему):

Метан	80—97	Бутан	0,1—1,0
Этан	0,5—4,0	Пентан	0—1,0
Пропан	0,2—1,5	Азот и др. газы	2—13

Природный газ расходуется главным образом как топливо. Он является также основным сырьем в производстве водорода:



\* Тут — тонна условного топлива. «Условное топливо» — стандарт, с помощью которого сравниваются различные сорта топлива. Его теплота сгорания (29 300 кДж/кг) приблизительно равна теплоте сгорания бурого угля. Суммарное потребление энергии в мире соответствует 10 млрд тут.

\*\* Газ без «газовых гидратов» — твердых соединений метана с водой, содержащих до 10% метана. Были обнаружены огромные их запасы на дне океанов. Эти запасы приблизительно в 10 раз превышают количество всех остальных горючих ископаемых вместе взятых.

Подробнее о применении метана будет сказано в § 20.9. Значительно более разнообразен состав нефти, который также зависит от месторождения. В следующем параграфе мы поговорим о разделении нефти на составные части. Приведем средний элементный состав нефти (в % от массы):

Органическая масса, всего	98
в том числе: С	83
Н	13
О + N	0,2—0,3
сера	0,1—0,7
зола	0,1—0,5

Труднее считать источником углеводородов ископаемые угли; их химический состав (в % от массы):

	Бурый уголь	Каменный уголь	Антрацит
Органическая масса, всего	70	80	90
в том числе: С	50	66	86
Н	3,5	4	2
О + N	18	10	3
вода	20—25	3—8	1
зола	4—6	4—6	4—6
серы	2—3	2—3	1—2

Соединения, образующие органическую массу угля, представляют собой высокомолекулярные структуры различного состава (рис. 20.4). Широко распространенное представление об угле как почти чистом углероде, как вы видите, очень приближенно.

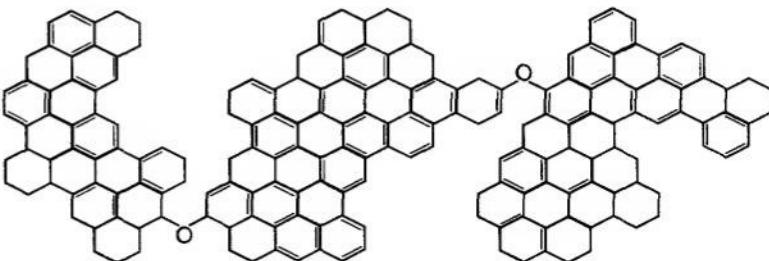


Рис. 20.4. Схема строения угольного вещества

Практически из чистого углерода состоит кокс. Кокс используется в качестве восстановителя железной руды в металлургической промышленности (в доменном производстве чугуна, см. § 21.5). Кокс получают при медленном нагревании угля без доступа воздуха почти до 1000 °С. При этом входящие в состав угля большие молекулы разрушаются. Образуются сравнительно низкомолекулярные (т. е. со сравнительно малой молекулярной массой) и потому летучие вещества, важнейшим представителем которых являются бензол и его гомологи.

?

1. Какие углеводороды природного газа имеют изомеры?
- ▲ 2. Какой из этих углеводородов (о которых идет речь в предыдущем задании) кипит при самой низкой температуре? при самой высокой? Почему?
3. В главе 16 найдите таблицу 16.1, содержащую температуры кипения и плавления углеводородов метанового ряда. Какие из них не могут содержаться в природном газе? в нефти?
4. Почему летучи низкомолекулярные вещества и нелетучи высокомолекулярные? Что вы понимаете под термином «летучесть»?

## § 20.7. УГЛЕВОДОРОДЫ КАК ТОПЛИВО

### Теплота сгорания

Более 90% добываемых углеводородов используется в качестве топлива: сжигается в топках тепловых электростанций, в двигателях внутреннего сгорания, для обогрева жилищ и др. Обобщенное уравнение реакции их горения записывается так:



Важнейшая характеристика этой реакции с потребительской точки зрения — тепловой эффект  $Q$ , ради которого она и проводится. И углеводородные топлива оцениваются по их теплоте сгорания, т. е. по количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг топлива (рис. 20.5).

Из ~3,5 трлн т органического топлива, которое можно извлечь из земных недр, 80% составляет уголь. Однако его доля в энергопроизводстве составляет всего 30% (рис. 20.6).

В предыдущем параграфе указывалось, какое количество углеводородного сырья извлекается ежегодно. Казалось бы, беспокоиться нечего, ведь его должно хватить на ... (сколько?) лет.

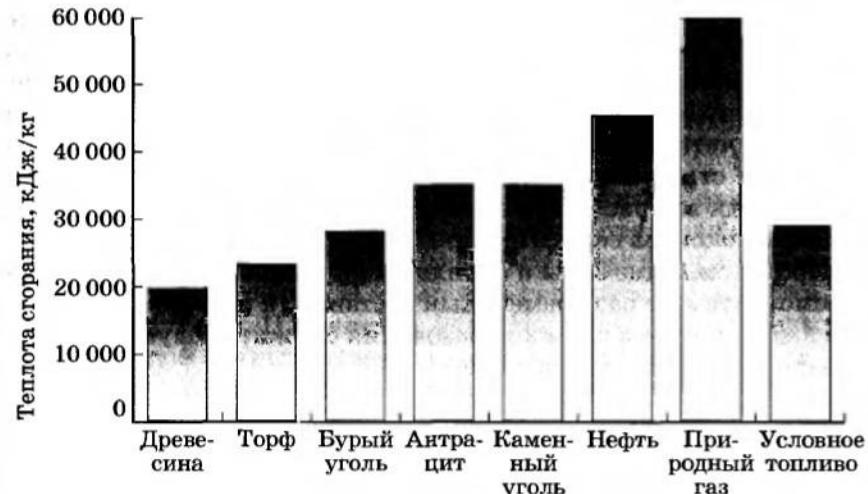


Рис. 20.5. Теплота сгорания различных видов топлива

Однако посмотрите еще раз на диаграмму (рис. 20.6). На долю значительно более технологичных (легче и добываемых, и транспортируемых, и потребляемых как топливо и сырье химической промышленности) нефти и газа приходится в сумме ... (сколько?) %. По разным оценкам, они иссякнут в течение ближайших десятков лет.

Традиционная энергетика, потребляющая горючие ископаемые, находится на тупиковом пути. За 1 год мировые теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) расходуют столько угля, нефти и газа, сколько природа накапливала в течение примерно 1 000 000 лет.

Если учсть еще экологические проблемы, возникающие и при добыче, и при транспортировке, и при сжигании углеводородного сырья, то картина становится угрожающей.

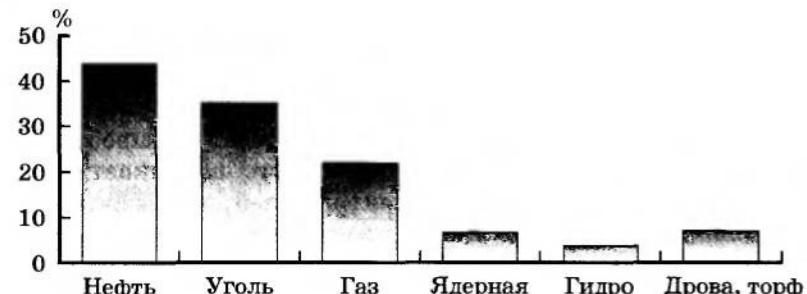


Рис. 20.6. Доля различных источников в общем потреблении энергии

Отметим здесь только масштабы химического загрязнения атмосферы продуктами сгорания углеводородов.

В результате *неполного сжигания* 1 т бензина в двигателе внутреннего сгорания выделяется около 0,5 т CO.

Около четверти всех промышленных выбросов в атмосферу нашей страны поставляют тепловые электростанции, трубы которых выбрасывают ежегодно около 5 млн т золы, около 7,5 млн т оксидов серы и около 2,5 млн т оксидов азота.

Происхождение золы и оксидов серы вам, конечно, понятно (посмотрите еще раз элементный состав угля и нефти). А оксидов азота? Сырьем для их образования служит воздух при температуре, развиваемой в топке:



Кроме того, зола угля и нефтепродуктов содержит в заметных количествах соединения тяжелых металлов, в частности ванадия, никеля и часто урана.

Особую опасность представляют систематические взрывы в угольных шахтах. Выделяющийся в них метан образует взрывоопасные смеси с воздухом. Искра и...

Воздушно-газовая смесь взрывается не при любых составах. Ниже и выше некоторых пределов содержания горючего газа (водорода, метана и др.) эта смесь безопасна. В случае метана область взрывчатых смесей лежит в пределах от 4,5 до 14% метана.

Поэтому если вы почувствовали запах газа, то это еще не означает, что обязательно последует взрыв. Проветрив помещение и устранив источник выделения газа (неисправный кран горелки и т. п.), вы себя обезопасите. (Метан не пахнет. Но для того чтобы устанавливать его присутствие в воздухе бытовых помещений, к нему добавляют остро пахнущее вещество метилмеркаптан  $CH_3SH$ ; его запах ощущается уже при концентрации  $2 \cdot 10^{-8}$  г/м<sup>3</sup>. Для сравнения укажем, что порог ощущения запаха аммиака составляет  $-2 \cdot 10^{-2}$ , а сероводорода  $-1 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>3</sup>.)

Газы, выделяющиеся в угольной шахте, содержат значительно больше метана, чем верхний предел взрывоопасности, поэтому они опасны. Опасность возникает, когда шахту снабжают воздушной вентиляцией, чтобы там могли находиться шахтеры. Однако проветривание шахт — экономически и технически бессмысленная и дорогостоящая дань традициям прошлого века. Ведь известно, что для нормального дыхания человека достаточно свежего воздуха в ко-

личестве всего 2—3 м<sup>3</sup>/ч, или 2—3 кг/ч. Гораздо проще, дешевле и безопаснее использование кислородных масок!

Решение энергетической проблемы возможно двумя путями. Тот, которым в основном пока идет человечество, — поиск новых источников энергии.

Бессмысленно только надеяться на такие источники энергии, как солнечная, ветровая, приливно-отливная и т. п., которые имеют очень малую удельную (на единицу занимаемой площади) мощность. И с экологической точки зрения они ничуть не лучше. Подсчитано, например, что для строительства солнечной электростанции нужно в десятки раз больше цемента, стали и других материалов, чем для гидроэлектростанции такой же мощности. А ведь их производство и недешево, и уж никак не чисто с экологической точки зрения.

Среди новых источников энергии единственный реальный — ядерная.

Второй путь связан с экономией потребления энергии.

Посмотрите на рисунок 20.7. На нем приведены данные для лучших мировых технологий производства различных материалов. На этом рисунке данные для производства бумаги просто не поместились в масштабе: реальный расход энергии для него составляет 12 500% (в 125 раз) по отношению к теоретически необходимому. Вы видите грандиозные резервы для сбережения энергии. Экономия топлива в результате улучшения технологии его потребления — единственно перспективный путь.



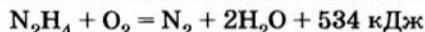
Рис. 20.7. Теоретический расход энергии (100%) и реальное ее потребление на производство некоторых продуктов

В заключение параграфа приведем небезынтересные для некоторых сведения.

Вдыхаемый табачный дым содержит 384 000 ПДК (ПДК — предельно допустимая государственными санитарными нормами концентрация веществ в воздухе). Это в четыре раза больше, чем в выхлопных газах автомобиля, непосредственно идущих из глушителя. В совершенно чистой атмосфере организм курящего подвергается такому токсическому воздействию, как если бы он находился в среде, где загрязнение составляет 1100 ПДК. Такое загрязнение в условиях самых загрязненных промышленных зон не встречается. Иными словами, для курящих практически не существует проблемы загрязнения окружающей среды. И для них затраты на очистку отходящих газов — пустая трата средств.

?

1. Что такое теплота сгорания топлива? Сформулируйте определение.
- ▲ 2. В качестве одного из ракетных топлив применяется гидразин  $N_2H_4$ . Вычислите его теплоту сгорания, если термохимическое уравнение реакции его горения записывается так:



- ▲ 3. Напишите термохимическое уравнение горения метана.
- ▲ 4. Напишите термохимическое уравнение горения пропана.

5\*. Теплоты сгорания углеводородов (в расчете на единицу массы) различаются несущественно (табл. 20.1). Почему же столь сильно различаются значения теплотворной способности различных топлив (см. рис. 20.5)?

Таблица 20.1  
Теплоты сгорания некоторых углеводородов

Углеводород	Теплота сгорания, кДж/кг
Метан $CH_4$	55 000
Этан $C_2H_6$	51 000
Пропан $C_3H_8$	50 000
Бутан $C_4H_{10}$	45 800
Пентан $C_5H_{12}$	48 000
Гептан $C_7H_{16}$	48 100
Октан $C_8H_{18}$	47 800
Изооктан	47 900

6. В таблице 20.1 упомянут изооктан. Какова его формула? Почему его теплота сгорания отличается от таковой для октана?

- ▲ 7\*. На основании теплот сгорания октана и изооктана сделайте вывод об относительной прочности их молекул и соответственно реакционноспособности. Чем можно объяснить различия?
- 8. В чем преимущество жидкого топлива перед твердым? газообразным?
- 9. В чем преимущество газообразного топлива перед твердым? жидким?
- 10. Если, как можно судить по предыдущим заданиям, у твердого топлива нет никаких преимуществ, то почему все же оно применяется?
- ▲ 11. Является ли водород экологически чистым топливом при условии его сжигания в воздухе? Какие еще продукты, кроме воды, при этом образуются?
- ▲ 12\*. На основе термохимического уравнения



рассчитайте долю неиспользуемой энергии в результате неполного сгорания бензина в двигателе внутреннего сгорания. Терпата сгорания бензина составляет около 50 000 кДж/кг (в соответствии с данными табл. 20.1).

- ▲ 13\*. Мощная тепловая электростанция мощностью 1 млн кВт потребляет ежегодно от 2 до 5 млн т угля (в зависимости от его сортности). Сколько железнодорожных эшелонов в сутки принимает такая электростанция?
- ▲ 14\*. Какое количество оксида серы (IV) выбрасывают в сутки дымовые трубы работающей на буром угле тепловой электростанции мощностью 1 млн кВт?
- ▲ 15\*. Одной чайной ложки дизельного топлива достаточно, чтобы тепловоз смог перевезти 1 т груза на расстояние 1,5 км. Какая работа при этом совершается? (Терпата сгорания дизельного топлива такая же, как у других углеводородов (табл. 20.1). Чайная ложка содержит, по-видимому, около 5 г горючего. Естественно, что все числа при расчетах должны быть округленными.)

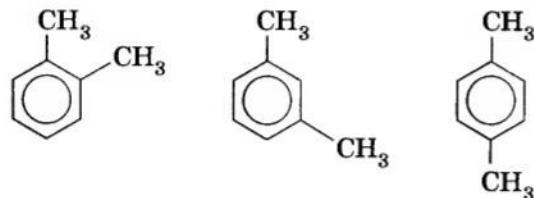
## § 20.8. НЕФТЬ

Перегонка  
Крекинг  
Фракция

В настоящее время из недр земли и донных отложений в морях ежегодно добывается около 3 млрд т нефти, что соответствует 3,8 млрд т условного топлива с теплотой сгорания 29 300 кДж/кг. Вдумайтесь в это грандиозное значение! Большая часть добывае-

мой нефти (80—90%) перерабатывается в различные виды топлива и смазочных материалов; около 8% расходуется на нужды органического синтеза. Если учесть, что практически весь транспорт (и наземный, и воздушный, и водный), значительная часть тепловых электростанций используют нефтепродукты как источник энергии, что производство полимерных материалов, каучука, синтетических волокон, моющих средств, удобрений, лекарственных препаратов и многих других веществ базируется на нефтяном сырье, то не будет большим преувеличением сказать, что современная цивилизация основана на нефти. Экономика государств зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта. Поэтому и мы уделим ей особое внимание.

В состав нефти входит более 150 различных углеводородов (и это только установленные; по-видимому, значительно больше еще неизвестно). Из них примерно половину составляют алканы и половину арены. Основная часть алканов представлена углеводородами в интервале от *n*-гексана до *n*-декана  $C_{10}H_{22}$ . Важнейшие арены — бензол, толуол и все три изомерных ксиолола:



В различных сортах нефти доля каждого компонента может быть различна. Кроме углеводородов в нефти присутствуют и другие вещества, как это следует из данных по ее составу, приведенных в § 20.6, где к тому же не упомянуты еще металлические элементы, содержание которых в нефти составляет менее 0,01% (главным образом ванадий и никель).

Итак, нефть — природная смесь углеводородов. Первый этап переработки нефти состоит в разделении ее на фракции — группы веществ с близкими температурами кипения.

Вы помните, что температуры кипения (и плавления) веществ, состоящих из молекул, как правило, тем выше, чем больше их молекулярная масса. На этом свойстве основан один из способов выделения отдельных фракций веществ с относительно близкими молекулярными массами.

Технически процесс переработки нефти осуществляется в специальных перегонных аппаратах, в которых нефть нагревают и последовательно отбирают ее составные части, кипящие при разных температурах.

Самой низкокипящей фракцией является бензиновая — от температуры начала кипения до температуры ... (укажите ее, используя рис. 20.8). Затем последовательно отгоняются лигроин, керосин, газойль.

О применении бензина, очевидно, говорить излишне. Лигроин используется как горючее для тракторных двигателей, керосин — для реактивных авиационных двигателей, газойль — дизельное топливо и т. д.

Максимальная температура, до которой нагревается при этом нефть, составляет 320—350 °C.

В результате перегонки остается мазут. Чтобы выделить отдельные фракции из мазута (из него получают соляровые масла — дизельное топливо, смазочные масла, вазелин, парафин), его тоже перегоняют, но при пониженном давлении для снижения температуры кипения входящих в его состав веществ. Ведь при атмосферном давлении их гипотетические (т. е. не определенные экспериментально, а рассчитанные, прогнозируемые) температуры кипения выше их температур разложения.

В настоящее время наибольшую ценность среди нефтепродуктов представляют бензиновая и керосиновая фракции. Причем первая применяется не только как горючее для двигателей внутреннего сгорания, но и как сырье для химической промышленности. Суммарное содержание бензиновой и керосиновой фракций редко превышает 10—15%. Очевидно, что путем перегонки нефти мы извлекаем из нее только то количество этих фракций, которое уже в ней есть.

Самый очевидный способ увеличить выход легких углеводородов с относительно малыми молекулярными массами — это разложить углеводороды с большими молекулярными массами. Разложение, естественно, можно осуществить нагреванием. При повышении температуры выше 350 °C относительно длинные углеводородные цепи рвутся, образуются более легкие молекулы, которые как раз и составляют бензиновую и керосиновую фракции.

Вот, например, что происходит при 400 °C с эйкозаном\*:



Такой процесс разложения больших молекул углеводородов на меньшие под действием нагревания называется крекинг-

\* Еще раз напомним, что все приводимые здесь названия углеводородов даны только для сведения, но отнюдь не для запоминания. Их не помнит никто, кроме тех, кто с ними непосредственно работает.

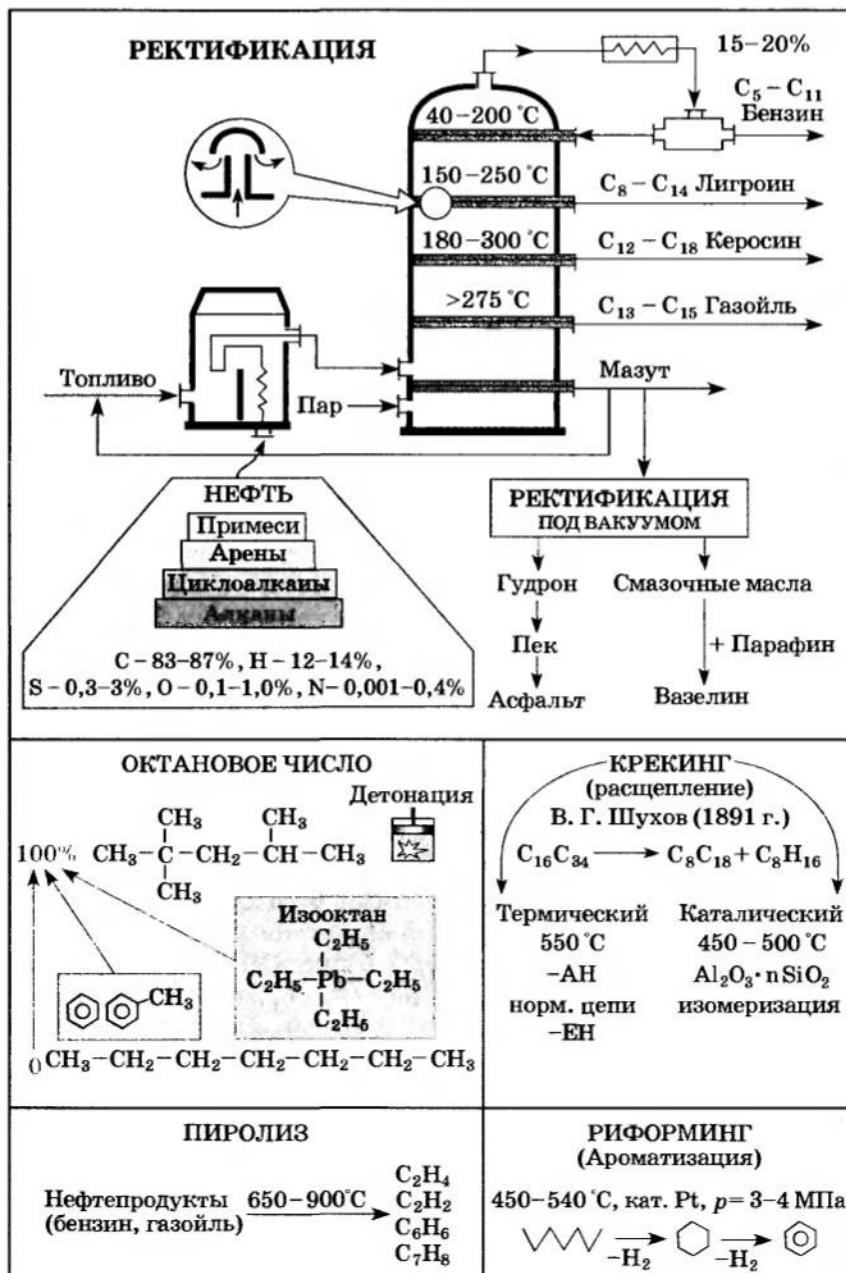


Рис. 20.8. Переработка нефти

гом (от англ. cracking — расщепление). (Крекинг нефти изобрел в 1891 г. русский инженер В. Г. Шухов. Это тот самый Шухов, который придумал и построил гиперболоидные башни для радиотрансляции; известна шуховская радио- и телевышка в Москве на Шаболовке.) Крекингу подвергают газойль и соляровые масла из мазута путем нагревания их без доступа воздуха (понятно почему?) при 470–550 °C.

Более производительным является каталитический крекинг — нагревание при несколько более низких температурах (450–500 °C) в присутствии веществ-катализаторов, которыми в данном случае служат специальные сорта глины. Особая ценность такого крекинга состоит в том, что в результате образуются углеводороды с разветвленными цепями, которые дают бензин лучшего качества.

Нефть представляет собой природную смесь углеводородов. Для разделения нефти на фракции ее подвергают перегонке (ректификации).

Для увеличения выхода легких углеводородов тяжелые фракции нефти подвергают крекингу.

?

1. Что такое нефть?

2. Если считать, что одна железнодорожная цистерна вмещает 60 т нефти, а в поезде 50 цистерн, то сколько понадобится поездов для перевозки добываемой ежегодно нефти?

3. Сколько продуктов и материалов, производимых в результате переработки нефти, упомянуто в этом параграфе?

▲ 4. К какому гомологическому ряду принадлежат ксиолы? Какие углеводороды этого ряда им предшествуют?

▲ 5. Нарисуйте еще один изомер, являющийся тем же членом гомологического ряда, что и ксиолы.

6\*. Что такое температура кипения вещества? Как она зависит от внешнего давления?

7\*. Какое вещество будет продуктом крекинга, если его провести при 10 000 °C (температура, недостижимая в земных условиях, кроме как при взрывах ядерных зарядов. Кстати, а какова температура поверхности нашего Солнца?)?

8. Чем декан отличается от децен? Нарисуйте их структурные формулы, учитывая, что их углеродные цепи неразветвленные.

9\*. Сколько изомеров нормального (т. е. неразветвленного) строения имеет декан? А децен?

10. В состав какой нефтяной фракции входит декан?

- 11.** Напишите уравнение реакции крекинга докозана  $C_{22}H_{46}$ , учитывая, что разрыв углеродной цепи, как правило, происходит в ее середине. Нарисуйте структурные формулы продуктов.
- ▲ 12.** Напишите уравнение реакции крекинга трикозана  $C_{23}H_{48}$ , учитывая, что разрыв углеродной цепи, как правило, происходит в ее середине. Нарисуйте структурные формулы продуктов. Здесь, в отличие от предыдущей задачи, возможны два варианта.
- ▲ 13.** Какие углеводороды — предельные или непредельные — получаются при крекинге нефти?
- 14.** Укажите температуры кипения пропана  $C_3H_8$ , пентана  $C_5H_{12}$ , гептана  $C_7H_{16}$  и nonана  $C_9H_{20}$  среди следующих: 98, 151, 36, -42 °C.
- 15.** Укажите температуры плавления этана  $C_2H_6$ , бутана  $C_4H_8$ , гексана  $C_6H_{14}$  и октаны  $C_8H_{18}$  среди следующих: -138, -95, -57, -183 °C.

## ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

### § 20.9.

Радикалы

Конверсия

Углеводороды — основное сырье для промышленного получения всех остальных органических веществ. В то же время углеводороды химически довольно инертны. Вспомните паракерфин — вещество, из которого изготовлены свечи (на самом деле, паракерфин — это смесь углеводородов ряда метана с числом атомов углерода в цепи от 19 до 35). Действуют ли на него кислоты или щелочи? (*Попробуйте.*)

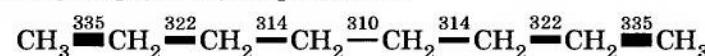
Еще раз вспомните, что органическая химия — это химия углеводородов и их производных. Известно, что почти 95% углеводородов, добываемых из природного газа, нефти, угля и получаемых в результате их переработки, используется в качестве топлива. К сожалению, этот факт характеризует низкий уровень нашей цивилизации. Еще в прошлом веке Д. И. Менделеев говорил по этому поводу, что «нефть — не топливо. Топить можно и ассигнациями». (*Вы знаете, что такое ассигнация?*)

Насыщенные углеводороды не реагируют ни с кислотами, ни с щелочами. Они не изменяются на воздухе. Да и в земных недрах в условиях высоких давлений и повышенных температур природные углеводороды пролежали без изменений не од-

ну сотню миллионов лет\*, что как раз и свидетельствует об их химической инертности.

Вместе с тем при достаточном повышении температуры, особенно в присутствии катализаторов, углеводороды вступают в большое число химических реакций, связанных как с взаимопревращениями собственных молекул, так и с взаимодействием с другими реагентами.

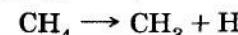
Мы уже упоминали о крекинге, в результате которого под действием высокой температуры относительно длинные молекулы распадаются на части. Энергия связи между различными атомами углерода в цепи различна:



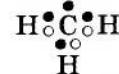
(числа над черточками — энергия связи в кДж/моль). Из этой схемы видно, между какими атомами происходит разрыв — в первую очередь в середине молекулы.

Далее мы будем рассматривать все процессы с участием углеводородов, возможные и реализуемые на практике, на примере метана, потому что, во-первых, это одни из важнейших, во-вторых, одни из простейших — ведь очевидно, что чем сложнее молекула, тем более сложные превращения она может испытывать, в-третьих, что немаловажно для авторов, их легче всего записывать.

На первом этапе термического распада метана, который становится заметным при температуре выше 500 °C, от молекулы отцепляется атом водорода с образованием остатка  $CH_3$ :



Этот остаток молекулы называется *радикалом*\*\*. Существенной особенностью радикалов является наличие на одной или нескольких орбиталах молекулы по одному электрону, что обычно изображается как  $\cdot CH_3$ . Эта запись соответствует схеме электронного строения:



Радикалом в этом смысле, очевидно, является и образующийся при разложении метана атом водорода  $H^\bullet$ , но для ато-

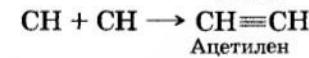
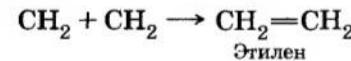
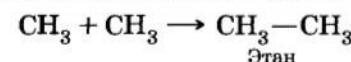
\* Древнейшие нефти обнаружены в осадочных породах девонского периода палеозойской эры (410—350 млн лет тому назад). С 350 до 285 млн лет тому назад продолжался каменноугольный период, название которого говорит само за себя.

\*\* О радикалах см. также § 19.7.

мов это понятие обычно не используется, а только для фрагментов, остатков молекул с неспаренными электронами.

Радикалы — весьма реакционноспособные частицы, легко вступающие в реакции между собой и с другими частицами — как с молекулами, так и с радикалами. При этом образуются разнообразнейшие соединения.

В качестве примера приведем лишь некоторые продукты, которые получаются из радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ , образовавшихся в результате термического разложения метана:



Если в реакционной смеси присутствуют и другие молекулы, то состав продуктов становится чрезвычайно многообразным.

Например, при окислении метана кислородом при повышенных температурах (от 150 до 600 °C) одновременно образуются соединения различных классов. В присутствии разных катализаторов, ускоряющих каждый «свою» реакцию, могут образоваться различные вещества, среди которых важнейшими являются следующие:

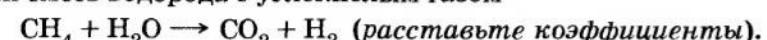
$\text{CH}_3-\text{OH}$  — метиловый спирт (метанол), его мировое производство составляет ~12 млн т/год;

$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  — муравьиный альдегид (формальдегид\*), являющийся сырьем для производства многих пластмасс; возможно, вы слышали о его водном растворе для дезинфекции — формалине;

$\text{H}-\overset{\mid}{\text{C}}=\text{O}$  — муравьиная кислота (ее действие вы ощущаете при укусах муравьев, что объясняет ее название).

Одной из важнейших реакций метана является его конверсия\*\* с водяным паром, в результате которой образуется так называемый синтез-газ:

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  (расставьте коэффициенты)  
или смесь водорода с углекислым газом



\* От лат. *формика* — муравей.

\*\* От лат. *конверсио* — изменение, превращение. Вы могли слышать это слово в сочетаниях: конвертируемая валюта, конверсия военной промышленности в гражданскую и др.

Синтез-газ  $\text{CO} + \text{H}_2$  применяется как сырье для получения многих органических продуктов. Смесь  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  — главный промышленный источник водорода, который выделяют из этой смеси путем поглощения углекислого газа щелочным раствором, например поташа — карбоната калия. Напомним, что мировое производство водорода, используемого в основном для синтеза аммиака и гидрирования непредельных соединений, составляет более 100 млрд м<sup>3</sup>/год.

Укажем еще некоторые продукты, которые могут быть получены из метана замещением в нем атомов водорода.

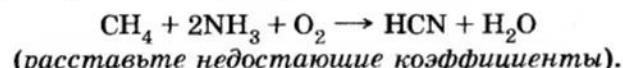
Сероуглерод — замечательный растворитель, широко используемый на практике; он растворяет серу, иод, белый фосфор, масла, жиры, смолы, каучук:



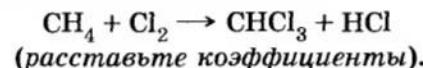
Нитрометан — тоже используемый как растворитель:



Циановодород — один из важных полупродуктов промышленности органических веществ; это чрезвычайно ядовитый газ (его водный раствор — синильная кислота), он обуславливает запах горького миндаля, а также вишневых косточек:



Галогенопроизводные, состав которых зависит от условий галогенирования, например хлороформ:



Совместным хлорированием и фторированием получают различные фреоны, например  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , которые используют в качестве рабочего вещества в холодильных установках и в аэрозольных упаковках.

Фреонам приписывают чуть ли не главную роль в разрушении озонового слоя земной атмосферы. Однако научно не установлено их реальное действие и то, что озоновый слой действительно разрушается, тем более в результате человеческой деятельности. Поэтому мероприятия по замене фреонов на другие вещества явно преждевременны.

Практически все реакции, уравнения которых приведены в этом параграфе, проводятся при высоких температурах, часто

при высоких давлениях, в присутствии различных катализаторов, в различных растворителях.

Учитывая, что большинство участников реакций (как реагентов, так и продуктов) — это ядовитые и горючие вещества, вы можете представить, какие жесткие требования предъявляются к технике безопасности при их производстве. Высокие требования предъявляются и к качеству аппаратуры (прочность, герметичность, химическая стойкость), и к технологии (в том числе не допускается выброс ядовитых отходов в окружающую среду), и к квалификации работников. К сожалению, на практике взрывы и отравление людей на химических заводах — отнюдь не редкая ситуация.

1. Парaffин получают из нефти. Из какой ее фракции?
- 2\*. Видели ли вы сами реакции с участием предельных углеводородов? Если нет, зажгите газовую горелку или свечку и посмотрите. Напишите уравнения реакций горения самого легкого и самого тяжелого углеводорода, входящего в состав парaffина.
- 3\*. Тепловой эффект какой реакции горения из предыдущего задания больше?
4. Каковы продукты термического распада предельного углеводорода гексадекана, содержащего 16 атомов углерода? Изобразите структурные формулы продуктов.
- 5\*. Вычислите объем метана, необходимого для получения водорода, который расходуется на производство 1 млн т аммиака.

## СПИРТЫ. КИСЛОТЫ. ЭФИРЫ

При замене атомов водорода в углеводородной цепи на атомы других элементов или атомные группы (которые называются функциональными<sup>\*</sup> группами) получаются производными

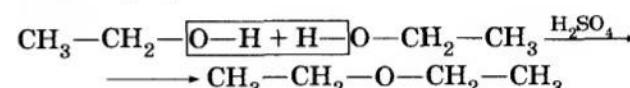
\* Функция (от лат. *functio* — исполнение) — роль, которую выполняет рассматриваемый объект, в нашем случае — некоторое вещество — производное углеводорода.

изводные углеводородов. В зависимости от вида функциональной группы мы относим соединение к тому или другому классу органических веществ.

### Спирты

Если каким-либо образом атом водорода в углеводороде заместить на гидроксильную группу, то получим спирт. В предыдущем параграфе мы приводили формулу метанола (метилового спирта) — первого члена гомологического ряда предельных спиртов. Второй член ряда — этанол. (Это вещество называют спиртовкой.)

Приведем одну из важнейших реакций, характеризующую свойства и применение спиртов, — реакцию образования простого эфира:

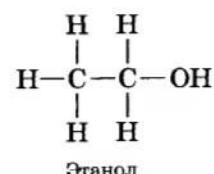


Это так называемый диэтиловый, или медицинский, эфир. Именно запах этого эфира вы могли почувствовать в медицинских учреждениях.

Обратите внимание, как он образовался — дегидратацией двух молекул спирта. Серная кислота — катализатор.

### Кислоты

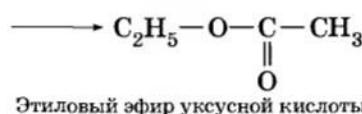
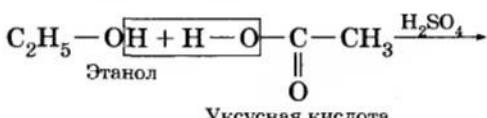
Органические кислоты, как и спирты, содержат гидроксильные группы. Посмотрите на структурные формулы спирта и кислоты:



Вы увидите отличие. К атому углерода с гидроксильной группой в молекуле кислоты присоединен атом кислорода. И это радикально меняет свойства гидроксильной группы. В водных растворах кислот от этой группы отщепляется ион водорода  $\text{H}^+$ , что, как вы знаете, определяет принадлежность вещества к классу кислот. Органические кислоты, как правило, слабые.

Но не обязательно слабее всех неорганических. Так, уксусная, лимонная кислоты сильнее угольной.

При взаимодействии кислот со спиртами образуются сложные эфиры в результате реакции, несколько похожей на реакцию образования простых эфиров, например:



Запах многих фруктов определяется запахом разнообразных сложных эфиров. А самое главное, жиры — одна из трех важнейших составных частей нашей пищи — являются сложными эфирами.

?

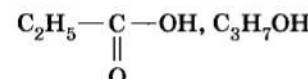
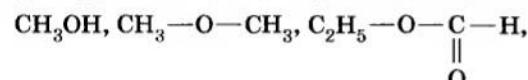
- Что такое функциональная группа?
- Какое вещество называется спиртом?
- Изобразите структурные формулы второго и третьего членов гомологического ряда метанола — этианола и пропанола.
- Какая функциональная группа определяет принадлежность данного соединения к спиртам?
- \* Среди следующих соединений, содержащих гидроксильные группы, укажите формулу спирта и объясните ваш выбор:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Какой объем углекислого газа (н. у.) образуется при сжигании 100 г этианола?
- Какие реакции называются реакциями дегидратации? Напишите уравнение реакции дегидратации гидроксида меди (II).
- Используя структурные формулы, напишите уравнение реакции образования метилэтилового эфира.
- Напишите уравнение реакции горения диэтилового эфира.
- Что такое простой эфир?
- Какие органические вещества называются кислотами?

▲ 12. Назовите пару веществ, содержащих гидроксильные группы, но принадлежащие к разным классам химических соединений (например, кислотам и основаниям).

13. Напишите уравнение реакции уксусной кислоты с карбонатом кальция. Сделайте вывод об относительной силе уксусной и угольной кислот.

14. Что такое сложный эфир?

15. Классифицируйте следующие производные углеводородов:



Данные впишите в таблицу.

Вещество (структурная формула)	Название	Класс, общая формула соединений данного класса	Функциональ- ная группа, пример еще од- ного соединения данного класса

## § 20.11. ЖИРЫ. БЕЛКИ. УГЛЕВОДЫ

Жиры

Белки

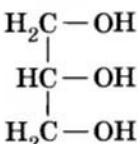
Углеводы

Знакомство с органической химией мы завершим рассказом о важнейших веществах, входящих в том числе и в состав нашей пищи, о существовании которых вы конечно же слышали.

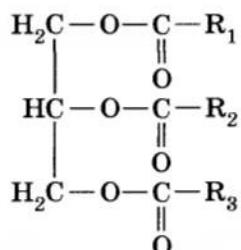
Жиры

Важная группа соединений, являющихся сложными эфирами, — жиры.

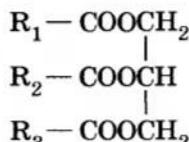
Жиры — это сложные эфиры глицерина (спирта, содержащего три гидроксильные группы<sup>\*</sup>):



и органических кислот, содержащих радикалы R с числом атомов углерода (в основном) от 15 до 17<sup>\*\*</sup>. Формула жира в общем виде такова



или в более общеупотребительной форме



Жиры — наиболее калорийный\*\*\* пищевой продукт. Это видно на диаграмме, приведенной на рисунке 20.9.

Попадая в организм, жиры пищи под действием ферментов\*\*\*\* гидролизуются на глицерин и жирные кислоты, из которых затем образуются жиры, свойственные данному организму.

При этом наибольшей пищевой ценностью (в смысле пользы, не вкуса) обладают растительные жиры.

\* Такие спирты называются трехатомными.

\*\* Такие кислоты называются жирными. Происхождение названия понятно.

\*\*\* Калорийный — дающий наибольшее количество калорий. Напомним, некоторое время назад единицей энергии служила калория — количество теплоты, которое нужно затратить, чтобы нагреть 1 г воды на 1 °С, 1 кал = 4,18 Дж.

\*\*\*\* Ферменты — органические вещества (белки), являющиеся катализаторами практически всех процессов, происходящих в живых организмах.

Химическая энергия пищи, которая Q, кДж/г

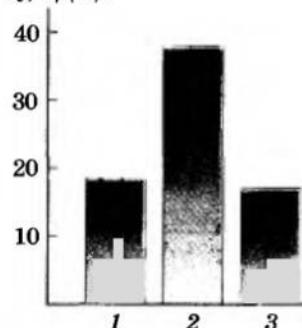
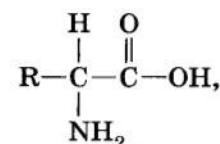


Рис. 20.9. Сравнительная энергетическая ценность («калорийность») основных компонентов пищи: 1 — белков; 2 — жиров; 3 — углеводов

### Белки

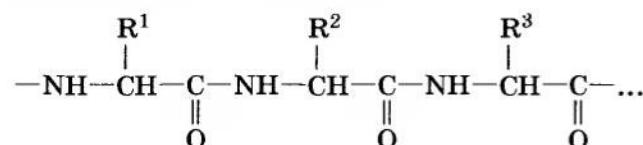
Многообразие живых организмов, населяющих нашу планету, обусловливается многообразием белков, из которых они построены. Вы, по-видимому, слышали о проблеме совместимости тканей при пересадке органов одного организма другому. Несовместимость — следствие того, что каждый организм имеет собственный набор белков.

Но все эти белки образованы в основном всего двадцатью разными аминокислотами\*, общую формулу которых можно представить в виде:



где радикал R может иметь самое разнообразное строение. Несколько примеров приведено в таблице 20.2.

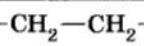
Белки представляют собой полимерные цепи, образующиеся по реакции, в результате которой получаются молекулы, состоящие из десятков, тысяч, миллионов и больше связанных между собой остатков аминокислот:



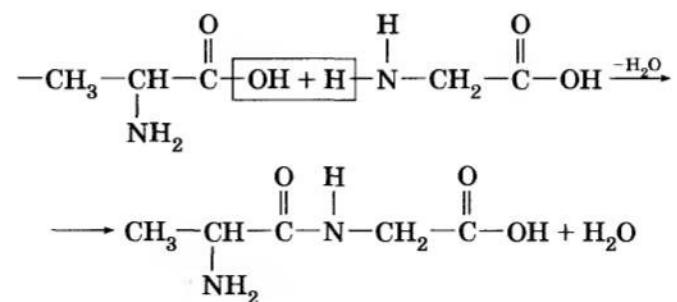
\* В этих соединениях имеется аминогруппа (радикал NH<sub>2</sub>—).

Таблица 20.2

Примеры радикалов аминокислот, входящих в состав белков

Радикал R	Название аминокислоты
	Фенилаланин
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Метионин
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Лизин
	Триптофан

Механизм реакции должен быть понятен из схемы, на которой показано соединение двух молекул аминокислоты в результате реакции дегидратации:



Для белковых тел характерны огромные молекулярные массы, значение которых достигает в некоторых случаях почти миллиарда. Отсюда и макроразмеры некоторых молекул белков. Например, молекулы белка коллагена с  $M_r = 350\ 000$  имеют длину около 0,3 мкм, а для белка с  $M_r = 1\ 000\ 000\ 000$  их длина должна уже составить около 1 мм.

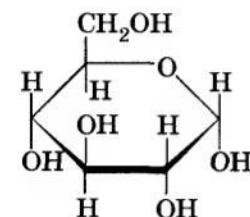
Обратная реакция (которая, естественно, называется реакцией гидролиза) происходит при переваривании пищи. Наш организм использует для своего построения не белки пищи (которые ему чужеродны), а составляющие их аминокислоты.

## Углеводы

Вы не могли не слышать об углеводах и знаете о том, что это необходимый компонент пищи. Добавим к этому, что это и наиболее доступный компонент. Независимо от используемых продуктов (если, конечно, они сами имеются в наличии) недостатка в углеводах мы не ощущаем, в отличие от частого недостатка белков, а иногда и жиров.

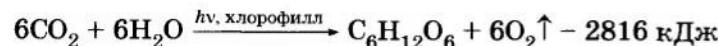
Углеводы — природные соединения, большая часть которых имеет состав, который можно представить формулой  $C_n(H_2O)_m$  (не имеющей отношения к их строению, но исторически давшей название классу веществ), где  $n > 3$ . Первые изученные углеводы имели сладкий вкус. К ним относится и обычный сахар. Отсюда второе название этого класса веществ — сахарá, или сахари́ды.

Название и вкус одного из простейших и одновременно важнейших природных сахаров (углеводов) известны всем — это глюкоза (виноградный сахар)  $C_6H_{12}O_6$ . Молекулы кристаллической глюкозы имеют такое строение (приводится не для запоминания):



Глюкоза — обязательный компонент крови и тканей животных.

Она же — один из главных продуктов фотосинтеза, происходящего в зеленых растениях и фотосинтезирующих микроорганизмах под действием лучистой энергии солнца. Реакция происходит с участием поглощающих свет органических веществ (хлорофилла и др.):

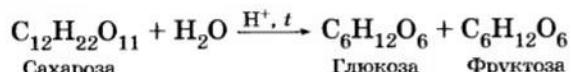


Фотосинтез прямо или косвенно обеспечивает доступной химической энергией все системы сложных живых организмов.

Другой важнейший углевод — сахароза  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , которая, так же как и глюкоза, известна всем. В зависимости

от природного источника сахарозу называют свекловичным или тростниковым сахаром.

При гидролизе сахарозы (и других углеводов, каковыми являются, например, крахмал, целлюлоза и др., входящие в состав растений) образуются глюкоза и ее изомер фруктоза, которые непосредственно усваиваются организмом животного (и человека тоже):



?

- ▲ 1. Изобразите структурную формулу простейшего двухатомного спирта — этиленгликоля.
  - 2\*. Стеариновая кислота (одна из предельных жирных кислот) имеет молекулярную массу  $M_r = 284$ . Напишите ее формулу.
  - ▲ 3. Олеиновая кислота (одна из непредельных жирных кислот с двойной связью) имеет молекулярную массу  $M_r = 282$ . Напишите ее формулу.
  - 4. Что более калорийно — условное топливо (его теплота сгорания 29 300 кДж/кг) или жир?
  - 5. На какие процессы расходуется энергия в организме: а) животного; б) человека; в) растения?
  - ▲ 6. Какие органические кислоты называются аминокислотами?
  - ▲ 7. Напишите структурную формулу аминокислоты: а) лизина; б) фенилаланина; в) триптофана.
  - ▲ 8. Используя данные таблицы 20.2, составьте схему реакции совместной дегидратации двух молекул аминокислот.
  - 9. Можно ли назвать белки природными полимерами?
  - 10. Какое количество теплоты выделится при полном окислении 1 г глюкозы?
  - 11. Какого цвета хлорофилл?
  - 12. Что является качественной реакцией на крахмал?
  - ▲ 13. При полном окислении глюкозы массой 50 г выделилось 782 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект этой реакции.
  - 14. Назовите хотя бы одну страну, в которой производится: а) свекловичный сахар; б) тростниковый сахар.

На этом знакомство с органической химией мы закончим. Учтите только, что это именно знакомство, причем довольно поверхностное. Больше вы сможете узнать в старших классах и в специальных высших учебных заведениях.

EQUUS 31

## Химия элементов-металлов

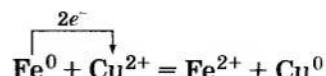
В этой главе мы обобщим свойства элементов-металлов. Очень вам советуем, прежде чем приступить к этой теме, перечитать или вспомнить, что говорилось в главе 13 о щелочных металлах — типичных металлах, как мы тогда говорили. Мы подчеркивали, что с химической точки зрения металлические свойства элемента — это его восстановительная активность, способность отдавать электроны атомам неметаллов с образованием при этом ионной связи.

## § 22.1. РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

По величине своей восстановительной способности все металлы могут быть расположены в ряд, который называется рядом активности металлов. Он приведен на развороте учебника, и мы им уже пользовались. Его называют еще электрохимическим рядом, подчеркивая тем самым, что, вступая в химическую реакцию, металл отдает электроны — носители электрического тока.

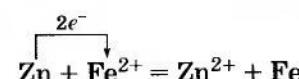
Этот ряд построил русский ученый Николай Николаевич Бекетов еще в прошлом веке. Он экспериментально установил, что одни металлы могут вытеснять другие металлы из растворов их солей, вступая в реакции замещения.

Обратимся к опыту. Опустим в раствор медного купороса железный предмет. Мы увидим, что постепенно его поверхность покрывается слоем меди, а голубой раствор обесцвечивается. Идет реакция:



В этой реакции железо окисляется, а медь восстанавливается.

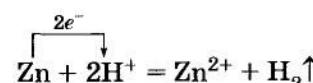
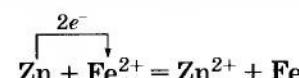
Теперь опустим железный предмет в раствор соли цинка. Никакого взаимодействия мы не заметим. При помещении же цинка в раствор соли железа пойдет реакция:



В этой реакции железо восстанавливается, а цинк окисляется.

Ряд активности и построен таким образом, что каждый металл вытесняет из раствора соли (восстанавливает) все металлы, стоящие в этом ряду правее.

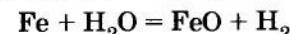
В ряду активности металлов указан и водород, так как в подавляющем большинстве случаев мы судим о химической активности металлов по их реакциям с кислотами и водой, которые сопровождаются восстановлением (вытеснением) водорода. Сравните реакции цинка с солью железа и кислотой:



Металлы, стоящие в ряду активности левее водорода, восстанавливают ион водорода из его соединений, в том числе и воды.

При обычных условиях с водой реагируют лишь металлы, образующие растворимые гидроксиды — щелочи. Это общая закономерность реакций твердого вещества с раствором другого вещества: при образовании нерастворимых продуктов реакция не идет. Так же, например, не реагирует свинец с соляной кислотой (посмотрите, где он расположен в ряду активности), потому что продукт реакции хлорид свинца  $\text{PbCl}_2$  в воде малорастворим и, образовавшись на поверхности металла в первый момент соприкосновения с кислотой, в дальнейшем защищает металл от действия этой кислоты.

При высокой температуре все металлы, стоящие в ряду активности до водорода, вытесняют его из воды; при этом получается не гидроксид, а оксид металла, например:



Таким образом, по положению металла в ряду активности можно судить о его способности вступать в химические реакции. При этом, конечно, следует принимать во внимание свойства веществ-продуктов реакции.

?

1. Что такое реакция замещения?

2\*. Какова формула медного купороса?

▲ 3. В тексте параграфа приведены три сокращенных ионных уравнения окислительно-восстановительных реакций. Для одного из них имеется уравнение в молекулярном виде. Составьте молекулярные уравнения для остальных двух реакций.

▲ 4\*. Почему при взаимодействии металлов с водой при высокой температуре образуются их оксиды, а не гидроксиды?

▲ 5\*. Укажите принципы раскраски ряда активности металлов на первом форзаце учебника (он помещен под таблицей Д. И. Менделеева).

6. Постройте экспериментально ряд активности для имеющихся в вашем распоряжении металлов ( $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Al}, \dots$ ).

7. Почему нельзя воспользоваться натрием для вытеснения железа из хлорида железа (II) в его водном растворе? Что наблюдается при соприкосновении натрия с водой?

8T. С водой наиболее энергично реагирует:

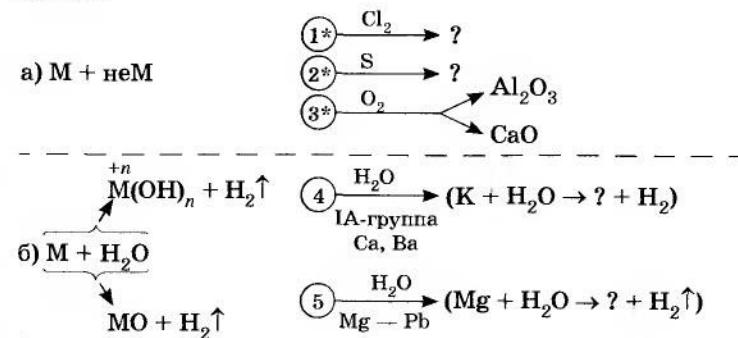
- a) алюминий; b) кальций; в) золото; г) натрий.

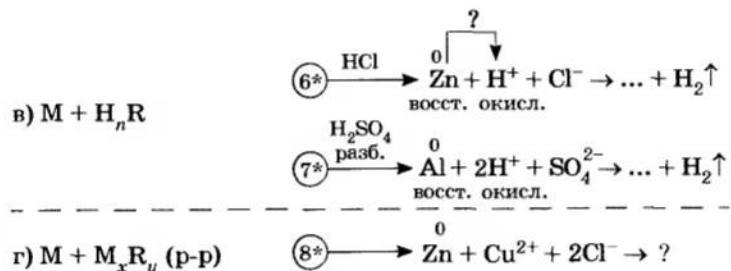
▲ 9. Исходя из положения химического элемента в периодической системе Д. И. Менделеева, укажите, какой металл в ряду активности должен стоять левее: а)  $\text{Na}$  или  $\text{K}$ ; б)  $\text{Be}$  или  $\text{Mg}$ ; в)  $\text{Na}$  или  $\text{Mg}$ ; г)  $\text{Mg}$  или  $\text{Al}$ ; д)  $\text{Fe}$  или  $\text{Co}$ . Ответ сверьте с рядом активности.

▲ 10\*. Боксит (минерал, состоящий практически из оксида алюминия и служащий сырьем в производстве алюминия) в качестве примесей содержит обычно оксид железа (III). Очистку производят путем обработки боксита щелочью и последующей нейтрализации раствора соляной кислотой.

На каких свойствах оксидов алюминия и железа основан этот процесс? Приведите уравнения реакций. (При затруднении обратитесь к § 18.4.)

▲ 11. Используя схему, напишите уравнения реакций 1—8. Объясните окислительно-восстановительные процессы, обозначенные звездочкой.





Обозначения: М — металл, неМ — неметалл, R — кислотный остаток.

## § 21.2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Металлические свойства

Твердые растворы

Коррозия металлов

Благородные металлы

Применение металлов как таковых основывается, очевидным образом, именно на их металлических свойствах. Но каких?

Рассматривая свойства щелочных металлов (гл. 13\*, а также § 21.1), мы оценивали металлические свойства по восстановительной способности соответствующих химических элементов. А что же такое металлические свойства веществ?

Общим в строении всех веществ-металлов является атомная кристаллическая решетка и, вследствие незаполненности электронами зоны связывающих молекулярных орбиталей, способность электронов воспринимать и передавать энергию, в том числе электрическую и тепловую. Поэтому высокие электропроводность и теплопроводность — характерные свойства металлического состояния вещества.

### Механические свойства металлов и сплавов

Металлам присущи пластичность, ковкость, что также связано с их электронным строением.

Действительно, при изменении формы кристалла под действием внешней силы (например, давления, растяжения) изменяется относительное положение атомов, удлиняются или укорачиваются химические связи, изменяется

\* Глава 13 — см. в учебнике 8 класса.

энергия электронов на молекулярных орбиталах. При этом в кристалле металла такие изменения происходят относительно легко, так как рядом (по энергии) с занятymi орбитальми есть свободные, и нет препятствий для изменения энергии электронов. В неметаллических кристаллах изменение энергии электронов невозможно. При внешнем воздействии связи между атомами просто рвутся, поэтому такие кристаллы хрупки. Это относится и к ионным кристаллам.

Однаковый характер химической связи в металлах обуславливает взаимную растворимость многих металлов в жидком и твердом состояниях.

Если в кристаллическую решетку металла ввести атомы другого металла, т. е. приготовить сплав, то сопротивление изменению формы кристалла резко усилится. Атомы введенного металла, имеющие, естественно, другие размеры, искажают решетку основного металла и тем самым затрудняют скольжение атомных плоскостей относительно друг друга.

Посмотрите на рисунок 21.1, где схематически, но с соблюдением масштаба, показаны кристаллические решетки чистых цинка и меди и твердых растворов — меди в цинке и цинка в меди. Вы видите, как сильно искажена кристаллическая решетка сплавов в сравнении с чистыми металлами.

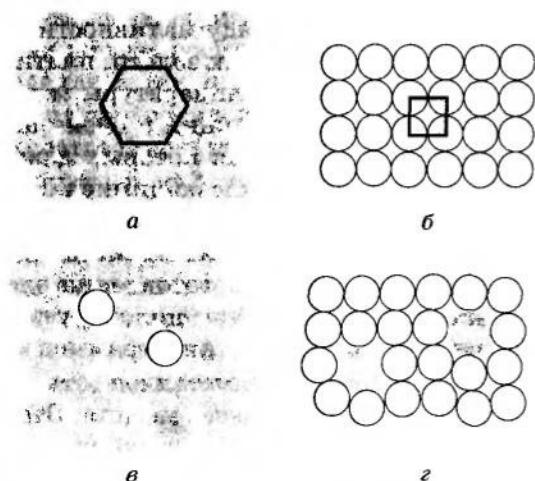


Рис. 21.1. Схемы кристаллических решеток цинка (а), меди (б) и твердых растворов меди в цинке (в) и цинка в меди (г)

Поэтому сплавы всегда прочнее и тверже, чем чистые металлы. И чем чище металл, тем он мягче, так что по его твердости можно судить о его чистоте.

Например, проволока из алюминия технической чистоты сечением 1 мм<sup>2</sup> выдерживает груз в 8—10 кг, а из обычных его сплавов, содержащих несколько процентов меди, магния и некоторых других металлов, — от 30—40 до 70 кг. Такая же проволока из чистого железа не рвется от груза массой 9—14 кг, из сплава железа с углеродом (стали) — 50—100 кг, а проволока из стали, содержащей, кроме углерода, добавки и других металлов (Cr, Ni, Mo, W, V и др.), выдерживает груз до 400 кг.

Способность к обработке и высокая прочность без хрупкости сделали металлы основой человеческой цивилизации.

### Коррозия металлов

Важнейшей характеристикой металлов, которая определяет возможность их применения как материалов, является их химическая активность по отношению к окружающей среде, так называемая коррозионная стойкость. Коррозия — это взаимодействие металла с веществами окружающей среды, в том числе воздухом, водой, водными растворами.

По химической активности и, следовательно, коррозионной стойкости металлы можно разделить на три группы.

Одну группу составляют так называемые благородные металлы, которые в ряду активности стоят правее ртути, начиная с серебра; среди них золото, платина и др. Они используются для изготовления аппаратуры и посуды, предназначенных для проведения реакций с очень агрессивными веществами, а также изделий, для которых даже небольшая степень взаимодействия с соприкасающимися с ними веществами недопустима. Например, в настоящее время основным потребителем золота оказывается электронная промышленность; оно используется для изготовления электрических контактов (в частности, аппаратура пилотируемого космического корабля содержит несколько килограммов золота).

К противоположной группе металлов относятся металлы, стоящие в ряду активности левее магния. Это щелочные и щелочно-земельные металлы. Они быстро взаимодействуют с кислородом и даже с азотом воздуха и водой, так что конструкции из них невозможны. Только литий в составе алюминиевых авиационных сплавов находит применение.

Между двумя указанными группами металлов находятся все остальные, корродирующие умеренно быстро. Скорость коррозии зависит не столько от активности самого металла, сколько от свойств продуктов коррозии, т. е. продуктов реакции, как об этом уже говорилось в предыдущем параграфе. Так, химически активны Mg, Al, Zn, Cr (найдите их в ряду активности), но корродируют они очень медленно. На их поверхности образуется тонкая, но плотная газонепроницаемая пленка оксидов, препятствующая непосредственному контакту металла с внешней средой.

Наличие оксидной пленки легко продемонстрировать на примере алюминия. Введем в пламя горелки конец алюминиевой проволоки. Через сравнительно короткое время нагретый участок проволоки провиснет. Можно увидеть расплавленный алюминий внутри прозрачного мешочка из оксида алюминия. Именно этот оксид защищает алюминий от контакта с воздухом.

На других металлах, в том числе железе, при обычных условиях образуется рыхлая, газонепроницаемая пленка оксидов. Поэтому железо медленно, но ржавеет. Ежегодные потери железа в виде ржавчины составляют, по разным данным, от 1/4 до 1/3 его мировой добычи.

Для предотвращения коррозии поверхность железа надо закрыть: смазкой\*, краской или другим металлом. Иногда для защиты железа на его поверхности стараются создать плотную оксидную пленку, что достигается «воронением» — окислением поверхности железа расплавленными нитратами. Здесь мы опять встречаемся с тем положением, что свойства соединений, в данном случае оксидов железа, зависят не только от их химического состава, но и строения.

Еще один пример той же ситуации — оксид алюминия  $Al_2O_3$ . Это амфотерный оксид, взаимодействующий и с кислотами, и со щелочами. Но прокаленный при высокой температуре, он перестает с ними взаимодействовать. Оксиды, образующиеся под действием азотной кислоты (сильного окислителя) на алюминии (амфотерный) или железе (основный), не растворяются в кислотах (вспомните, мы уже говорили о пассивации металлов).

\* В 1617 г. в Англии был выдан патент № 4 на изобретение защиты доспехов — кольчуги и лат от коррозии путем использования специального масла.

?

**1Т.** Металлы при взаимодействии с неметаллами выступают как:

- а) окислители;
- б) восстановители;
- в) окислители и восстановители;
- г) не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

**2Т.** В группе щелочных металлов при движении по группе сверху вниз их металлическая активность

- а) усиливается;  
б) ослабевает;  
в) изменяется периодически;  
г) не изменяется.

**З\*. Назовите благородный металл из числа не упоминавшихся в тексте параграфа.**

**4\*. Назовите по крайней мере два металла, которые не могут быть конструкционными материалами. Почему?**

#### 5. Перечислите способы защиты металлов от коррозии.

6. Какие металлы используются как покрытия для защиты железных (стальных) изделий от коррозии?

7. Приведите три примера металлических изделий и укажите, какое именно металлическое свойство в них используется.

8. В какой группе периодической системы находятся самые коррозионно-стойкие металлы?

**9\*. В какой (каких) группе (группах) периодической системы находятся элементы с одинаковыми свойствами?**

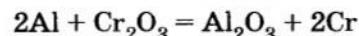
### § 21.3. Алюминий

## Алюминотермия

Алюминий — третий по распространенности элемент земной коры. Он входит в состав многих силикатных минералов, которые называются алюмосиликатами. (*В § 19.11 приведена формула одного из них — каолина. Найдите ее.*) Важнейшим природным соединением алюминия, служащим сырьем для производства металла, является боксит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  — гидратированный оксид алюминия.

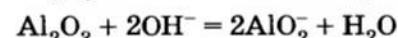
В периодической системе элементов алюминий — сосед кремния, он находится в периоде левее него. Как мы уже неоднократно отмечали, слева направо по периоду ослабевают металлические свойства элементов. Если кремний как простое вещество — полупроводник, то алюминий — это уже типичный металл.

Алюминий — очень активный металл. В ряду активности металлов он стоит левее многих других металлов. Это его свойство используется для промышленного получения некоторых редких металлов восстановлением их оксидов металлическим алюминием при высокой температуре, например:



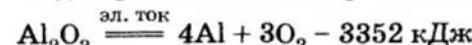
Способ получения металлов из их оксидов с помощью алюминия называется алюминотермии или алюмотермии. На рисунке 21.2 схематично изображено проведение восстановления железа. Этот процесс до сих пор используется в некоторых случаях для сварки рельсов с помощью алюминотермии.

Оксид алюминия — важнейшее соединение алюминия. Вы уже знаете о его амфотерности, проявляющейся в возможности взаимодействия и с кислотами, и со щелочами:

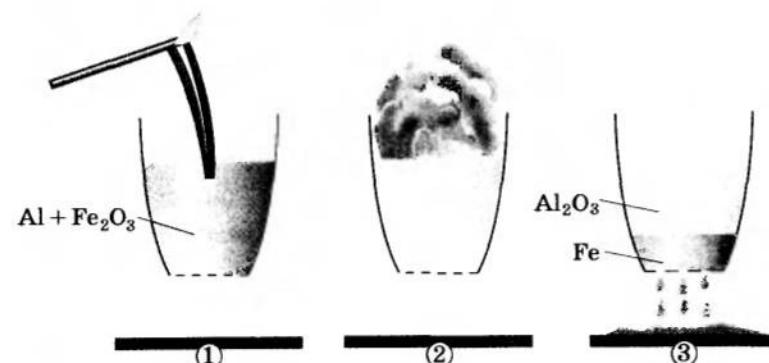


В то же время мы говорили о его пассивной форме.

Алюминий получают разложением электрическим током раствора его оксида в расплавленном криолите  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ :



Из-за высокой энергии химической связи в оксиде процесс его разложения чрезвычайно энергоемок, что делает производ-



**Рис. 21.2. Алюминотермия:** (1) тигель со смесью порошков алюминия и оксида железа (III), в нее вносится запал — горящая лента магния; (2) взаимодействие протекает с выделением теплоты; (3) образовавшееся железо вытекает из отверстия в тигле и застывает

ство алюминия довольно дорогим. Тем не менее и сам алюминий, и его сплавы широко применяются в промышленности, и масштабы применения этого металла постоянно увеличиваются. Это обусловлено рядом факторов. Перечислим важнейшие из них.

1. Алюминий — самый распространенный металл земной коры. Его ресурсы практически неисчерпаемы.

2. Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью и практически не нуждается в специальной защите.

3. Малая плотность алюминия ( $2,7 \text{ г}/\text{см}^3$ ) в сочетании с высокой прочностью и пластичностью его сплавов делает алюминий незаменимым конструкционным материалом в самолетостроении и способствует расширению его применения в наземном и водном транспорте, а также в строительстве.

4. Относительно высокая электропроводность алюминия позволяет заменять им значительно более дорогую медь в электротехнике. Электропроводность алюминия в 1,6 раза меньше, чем у меди. В то же время в 3,2 раза меньше плотность. Поэтому алюминиевый провод с таким же электросопротивлением, что и медный, почти в два раза легче.

5. Высокая химическая активность алюминия используется в алюминотермии. С ее помощью получают такие важные для современной техники металлы, как хром, ванадий, титан и др.

6. Прочность химической связи в оксиде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обуславливает его механическую прочность, твердость. Природный оксид алюминия — корунд — один из главных абразивных материалов. Искусственный рубин — оксид алюминия с добавкой хрома для придания окраски является непременной деталью механических часов (оси и подшипники; чем больше «камней» в часах, тем они лучше).

Основные области применения алюминия показаны на рисунке 21.3. Химические свойства алюминия и его соединений суммированы в таблице 21.1.

?

- Сколько валентных электронов содержится в атоме алюминия?
- Какую валентность проявляет алюминий в своих соединениях?
- Почему алюминий, будучи одним из активных металлов, практически не корродирует на воздухе?
- Назовите какие-либо строительные конструкции из алюминия.

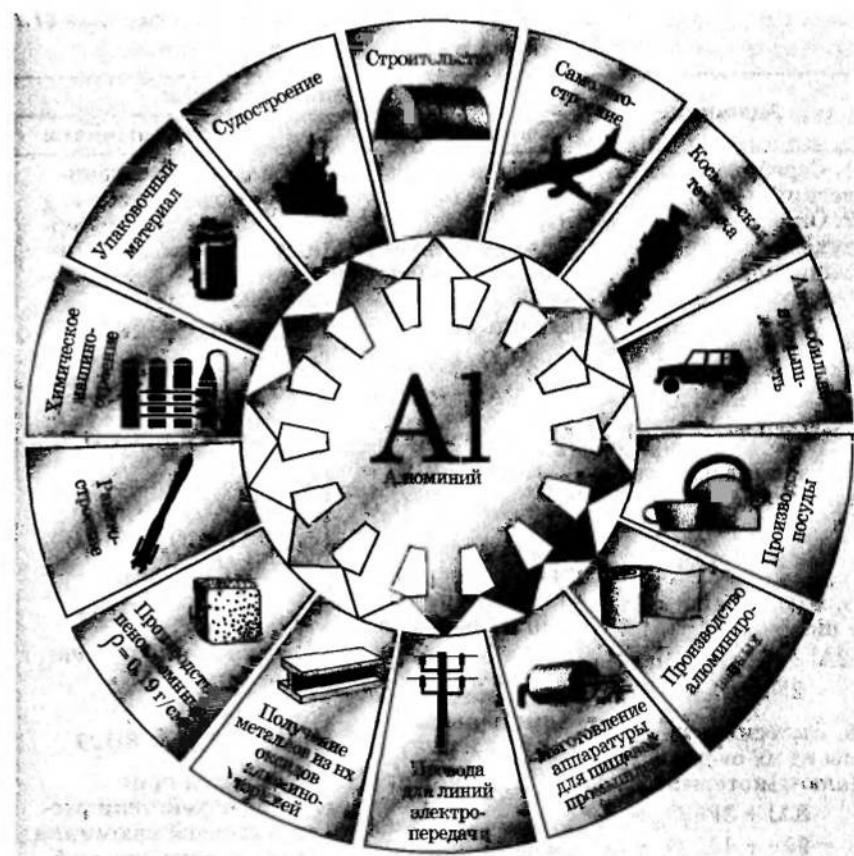


Рис. 21.3. Основные области применения алюминия и его сплавов

5\*. Что такое абразивные материалы? Назовите хотя бы один из таких материалов, кроме корунда.

6\*. Напишите уравнения трех реакций, в которых получается хлорид алюминия.

7\*. Напишите уравнения реакций гидролиза сульфата и хлорида алюминия.

8. Каков цвет метилоранжа в водном растворе хлорида алюминия?

9\*. Зачем окрашивают  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при использовании его в технике, например в часах?

10. Напишите ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепочку превращений:



Таблица 21.1  
Алюминий и его соединения

Алюминий	Соединения алюминия	
	Оксид алюминия	Гидроксид алюминия
1. Серебристо-белый легкий металл. 2. Окисляется на воздухе с образованием защитной пленки: $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$	1. Очень твердый порошок белого цвета. 2. Амфотерный оксид, взаимодействует: а) с кислотами $Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$ б) с щелочами $Al_2O_3 + 2OH^- = 2AlO_2^- + H_2O$	1. Белый нерастворимый в воде порошок. 2. Проявляет амфотерные свойства, взаимодействует: а) с кислотами $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$ $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$ б) с щелочами $Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$ $Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$
3. Вытесняет водород из воды: $2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2 \uparrow$		
4. Взаимодействует с кислотами: $2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2 \uparrow$		
5. Взаимодействует с щелочами: $2Al + 2H_2O + 2NaOH = 2NaAlO_2 + 3H_2 \uparrow$		
6. Вытесняет металлы из их оксидов (алюминотермия): $8Al + 3Fe_3O_4 = 9Fe + 4Al_2O_3 + Q$		
<b>Получение</b> Разложение электрическим током расплава оксида алюминия (в криолите): $2Al_2O_3 = 4Al + 3O_2 - 3352 \text{ кДж}$		

11\*. Вычислите количество (массу) алюминия, необходимого для получения 1 т хрома из оксида хрома (III) алюминотермическим способом.

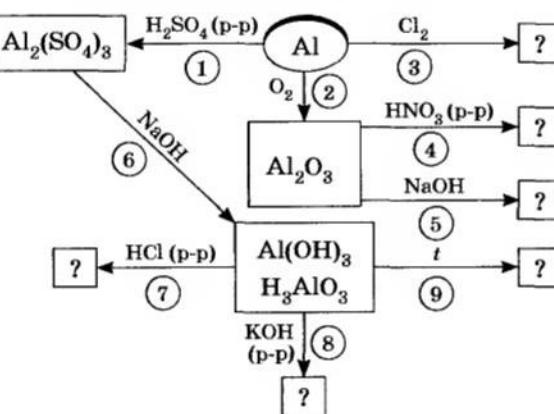
▲ 12\*. Вычислите количество (массу) магния, необходимого для получения 1 т титана из оксида титана (IV) магнитермическим способом.

▲ 13\*. В двух пробирках к одинаковым объемам растворов соляной кислоты одинаковой концентрации прибавили в одном случае цинк, в другом — алюминий. Оба металла взяты в избытке. Напишите уравнения протекающих реакций. В каком случае выделится больше водорода?

14\*. Химическая реакция наблюдаться не будет при действии на алюминий водного раствора

- а) гидроксида натрия;  
б) азотной кислоты (конц.);  
в) хлорида меди (II);  
г) соляной кислоты.

▲ 15. Используя схему, напишите уравнения реакций 1—9.



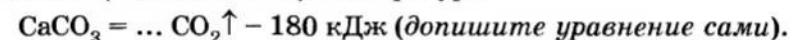
## § 21.4. КАЛЬЦИЙ

Известь  
Схватывание  
Жесткость воды

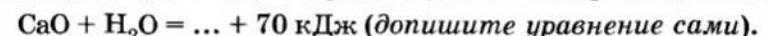
Свойства активного металла кальция мы рассматривать не будем из-за их очевидности. Тем более что об этом мы говорили раньше.

В этом параграфе мы расскажем о важнейших для практики соединениях кальция. С большинством из них вы уже знакомы.

В первую очередь это оксид кальция  $\text{CaO}$ . Его техническое название — негашеная известь. Получают его разложением известняка (в основном состоящего из карбоната кальция) при высокой (около  $1000^{\circ}\text{C}$ ) температуре:

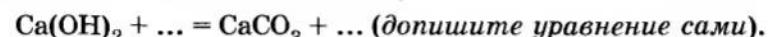


Это оксид щелочноземельного металла, поэтому он легко взаимодействует с водой, образуя щелочь — гидроксид кальция:

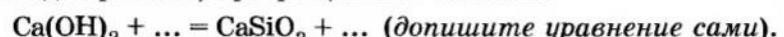


Техническое название  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — гашеная известь (реакция ее получения в технике называется «гашением извести»). Водный раствор гидроксида кальция — известковая вода — представляет собой раствор щелочи.

Важнейшая область применения гашеной извести — строительство. Ее смесь с песком и водой в виде тестообразной массы используется как связующий материал для скрепления кирпичей, камней и т. п. Под действием углекислого газа воздуха происходит постепенное твердение этой смеси вследствие образования кристаллического карбоната (реакция между основанием и кислотным оксидом):



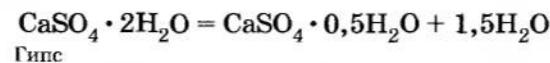
Одновременно некоторая часть находящегося в смеси песка (оксида кремния) превращается в силикат:



В результате «схватывания» (технический термин) смеси образуется прочная масса.

Огромную роль в производстве строительных материалов играют соли кальция. При этом используется их способность к химическому связыванию воды с образованием кристаллогидратов. В результате образования кристаллов, срастающихся друг с другом в процессе своего роста, также происходит «схватывание». Этот процесс происходит при отвердении цементного «раствора» (технический термин для названия смеси цемента, песка и воды). Сам цемент содержит силикаты и алюминаты кальция.

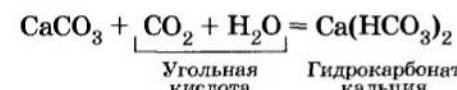
На этом же свойстве основано применение сульфата кальция. При обжиге природного гипса он теряет большую часть воды:



При добавлении воды идет обратная реакция, снова кристаллизуется кристаллогидрат, и масса твердеет.

С солями кальция (а также магния, железа и некоторых других многовалентных металлов) связано такое широко распространенное явление, как жесткость воды.

Кальций попадает в природные источники воды главным образом в виде гидрокарбоната кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Он образуется, когда дождевые воды, содержащие растворенный углекислый газ, проникают в известковые породы. В результате происходит реакция между средней солью (нерасторимым в воде карбонатом кальция) и угольной кислотой с образованием кислой соли, растворимой в воде:

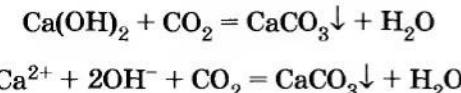


Если растворяющийся известняк залегает под сравнительно тонким слоем земли, то на ее поверхности возникают провалы, а если залежи известняка находятся на большой глубине, их растворение ведет к образованию подземных (карстовых) пещер. При просачивании раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  через трещины в куполе пещеры по мере испарения воды гидрокарбонат кальция разлагается, так как не существует в твердом состоянии. Происходит реакция, обратная реакции его образования из карбоната и угольной кислоты. В результате этого процесса происходит снова отложение карбоната  $\text{CaCO}_3$ , который формируется в виде гигантских сосулек, свисающих с потолка пещеры — сталактитов; навстречу им со дна пещеры поднимаются колонны причудливой формы — сталагмиты (рис. 21.4).



**Рис. 21.4.** Сталагмиты в карстовой пещере

Вы сами можете смоделировать процесс образования карбоната кальция и последующего его растворения, пропуская ток углекислого газа в известковую воду (рис. 21.5). Сначала про- текает реакция с осаждением карбоната кальция:



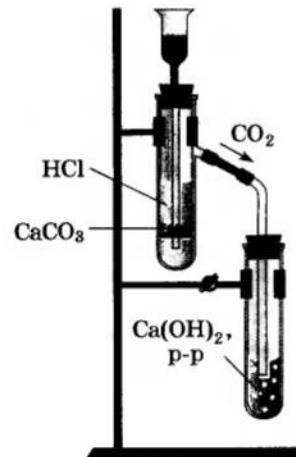


Рис. 21.5. Получение оксида углерода (IV) и изучение его взаимодействия с гидроксидом кальция

По мере дальнейшего пропускания в раствор  $\text{CO}_2$  выпавший сначала осадок «исчезает» в результате образования растворимого гидрокарбоната:



Если нагреть до кипения (или просто сильно упарить без нагревания) полученный раствор, то снова появляется осадок в результате обратной реакции.

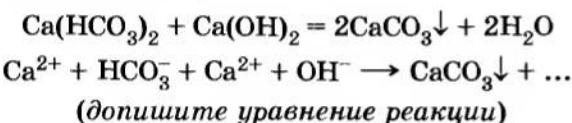
Реакция разложения гидрокарбонатов (не только кальция, но и других металлов) происходит при образовании накипи в системах водяного теплоснабжения (а также в чайнике). Осаждаясь на стенах трубопроводов (рис. 21.6) и теплообменников паровых котлов, накипь понижает их пропускную способность, уменьшает теплообмен.

В виде накипи осаждаются не только карбонат, но и другие соли, особенно малорастворимые сульфаты, содержащиеся в воде. Поэтому перед использованием воды ее умягчают, т. е. удаляют из нее соли кальция, магния и др. Некоторое умягчение воды происходит в бытовых фильтрах для питьевой воды; отфильтрованная вода дает меньше накипи, что имеет значение при использовании электрического чайника.



Рис. 21.6. Накипь на стенах старой трубы водяного отопления

Жесткость, обусловленная присутствием гидрокарбонатов, может быть устранена кипячением, как в этом мы убедились на опыте, и потому называется временной. Однако кипятить тысячи кубометров потребляемой воды... Это слишком дорого. Поэтому в технике используют химический способ перевода кислой соли в среднюю с помощью основания. К жесткой воде для ее умягчения прибавляют необходимое количество гидроксида кальция (который является самой дешевой щелочью, что немаловажно для промышленного процесса):



Оставшиеся в растворе ионы кальция (и др.) осаждают с помощью соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Удалить накипь можно, обработав осадок карбонатов кислотой (например, уксусной).

На рисунке 21.7 показаны основные области применения кальция и его соединений, а в таблице 21.2 — их основные химические свойства.

?

- Сколько валентных электронов содержится в атоме кальция?
- Какую валентность проявляет кальций в своих соединениях?
- Сумма коэффициентов в уравнении реакции кальция с водой: а) 3; б) 5; в) 7; г) 9.
- Напишите уравнения трех реакций кальция с неметаллами по вашему выбору.
- Учитывая положение бария в периодической системе, напишите уравнения его реакций с кислородом, водородом, хлором и водой.
- Экзо- или эндотермична реакция термического разложения карбоната кальция?
- \*. Требуется ли затрата энергии на производство негашеной извести?
- Экзо- или эндотермична реакция гашения извести?
- Как доказать, что раствор гидроксида кальция — это раствор щелочи?
- \*. В чем принципиальное отличие процессов «схватывания», происходящих при отвердении извести и гипса (а также цемента)?

Таблица 21.2

## Кальций и его соединения

Кальций	Оксид и гидроксид кальция	Соли кальция
	1. Серебристо-белый металл. 2. Активный металл, окисляется простыми веществами-неметаллами: $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$ $\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$ $\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$ $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$ 3. Вытесняет водород из воды: $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$ 4. Вытесняет металлы из их оксидов (кальциевтермия): $2\text{Ca} + \text{ThO}_2 = \text{Th} + 2\text{CaO}$	1. Порошки белого цвета. 2. Оксид кальция (негашеная известь) проявляет свойства основного оксида: а) взаимодействует с водой с образованием основания: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ б) взаимодействует с кислотными оксидами: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ 3. Гидроксид кальция проявляет свойства сильного основания: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 4. Обожженный природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$
Получение Разложение электрическим током расплава хлорида кальция: $\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + \text{Cl}_2$		1. Образует нерастворимый карбонат: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow$ и растворимый гидрокарбонат: $\text{CaCO}_{3,\text{kp}} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2,\text{p-p}}$ 2. Образует нерастворимый фосфат: $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$ и растворимый дигидрофосфат: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2,\text{kp}} + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2,\text{p-p}}$ 3. Гидрокарбонат разлагается при кипячении или испарении раствора: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
Печь для обжига известняка Известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) Пламя Воздух Производство хлорной извести	1. Оксиксид — обжигом известняка: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ 2. Гидроксида — гашением негашеной извести: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$	затвердевает при взаимодействии с водой, снова образуя кристаллогидрат: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

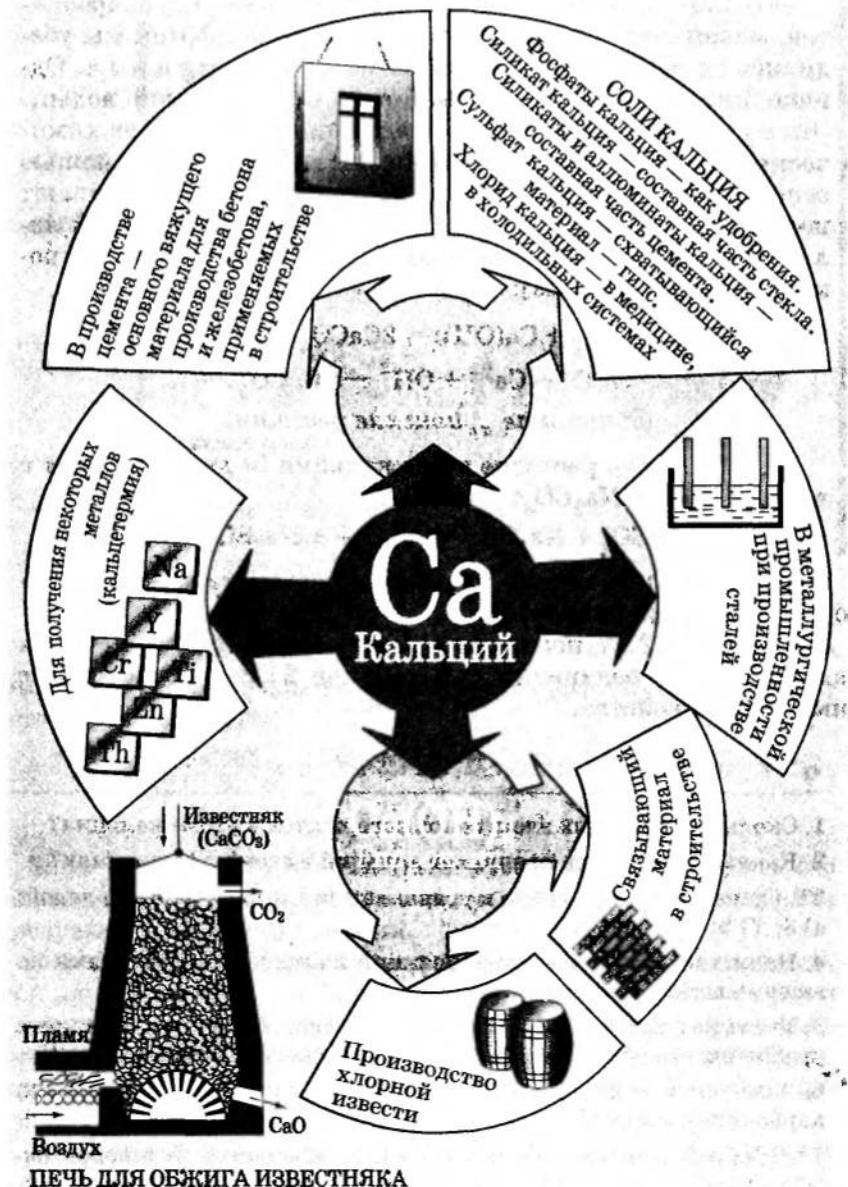


Рис. 21.7. Основные области применения кальция и его соединений

- 11\*. При затвердевании гипсовой повязки она теплеет. Почему?  
 12. Откуда и как углекислый газ попадает в дождевую воду?  
 13. Какова формула угольной кислоты? Почему в тексте параграфа она записана в виде формул двух веществ?  
 14\*. Что такое известняк, негашеная известь, гашеная известь, известковая вода? Может, вы знаете, что такое известковое молоко?

**15.** При приготовлении бордской жидкости, служащей для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений, к раствору медного купороса добавляют гашеную известь. Напишите уравнение происходящей при этом реакции.

**16Т.** При прибавлении поташа  $K_2CO_3$  к раствору хлорида кальция идет химическая реакция, так как:

- а) раствор поташа из-за гидролиза имеет щелочную реакцию;
- б) образуется нерастворимое соединение;
- в) образуется малодиссоциированное соединение;
- г) образуется и выделяется углекислый газ.

**17Т.** Сокращенное ионное уравнение реакции между карбонатом кальция и соляной кислотой:

- а)  $CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$ ;
- б)  $CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + CO_2 \uparrow$ ;
- в)  $Ca^{2+} + CO_3^{2-} + HCl = Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2O + CO_2 \uparrow$ ;
- г)  $CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$ .

**18Т.** В состав солей, определяющих временную жесткость воды, входит:

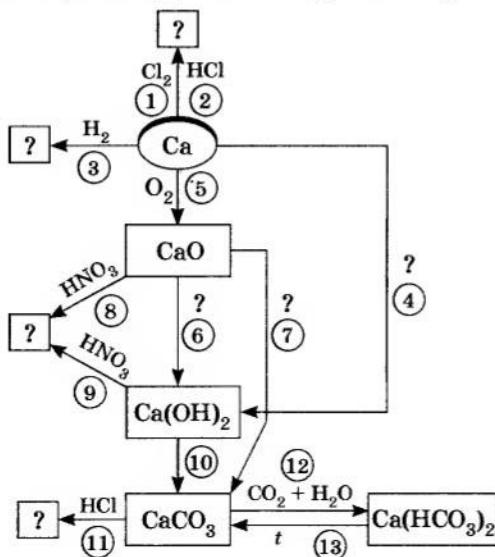
- а)  $Ca(HCO_3)_2$ ; б)  $CaSO_4$ ; в)  $NaCl$ ; г)  $NaHCO_3$ .

**19Т.** В состав солей, определяющих постоянную жесткость воды, входит:

- а)  $Ca(HCO_3)_2$ ; б)  $CaSO_4$ ; в)  $NaCl$ ; г)  $NaHCO_3$ .

**20\***. Почему для умягчения воды последовательно применяют гашеную известь и затем соду? Ведь можно, видимо, воспользоваться только последней?

▲ **21.** Используя схему, напишите уравнения реакций 1—13.



## § 21.5. *d*-ЭЛЕМЕНТЫ

(При чтении этого параграфа вам потребуется часто обращаться к таблице Д. И. Менделеева.)

До сих пор мы рассматривали свойства химических элементов, находящихся в А-группах периодической системы. В этих группах располагаются все элементы-неметаллы и лишь часть металлов. Большинство металлов находится в В-группах. К их рассмотрению мы и переходим. При этом начнем с выяснения вопроса: какие элементы помещаются в В-группах?

Обратимся в очередной раз к строению периодической системы химических элементов. С увеличением заряда ядра атома (атомного номера) происходит последовательное заполнение электронами атомных орбиталей разных энергетических уровней, начиная с самого нижнего.

На 1-м уровне имеется одна 1s-АО, она заполняется у атомов H и He элементов, образующих 1-й период.

На 2-м уровне имеются одна 2s- и три 2p-АО, которые заполняются электронами в атомах от Li до Ne, составляющих 2-й период.

На 3-м уровне располагаются АО трех видов: одна 3s-, три 3p- и пять 3d-АО. Таким образом, на этом уровне может разместиться 18 электронов. Однако посмотрите на таблицу Д. И. Менделеева: 3-й период, где заполняется 3-й энергетический уровень, заканчивается аргоном, имеющим на внешнем уровне только 8 электронов.

У следующего за аргоном элемента калия K начинает заполняться 4-й уровень, и калий помещается в 4-м периоде. Почему?

Посмотрим, какие силы действуют на электрон, который добавляется в атом при возрастании заряда ядра.

С одной стороны, притяжение атомным ядром, что заставляет электрон занимать самый нижний свободный энергетический уровень.

С другой стороны, отталкивание уже имеющимися электронами. Ранее мы учитывали это отталкивание, заполняя АО одного уровня электронами сначала по одному и только затем прибавляли на них по второму электрону (посмотрите в учебнике 8 класса электронное строение, например, атомов углерода (рис. 10.7) и кислорода (рис. 11.3),

а также энергетические диаграммы на рисунке 18.2 в § 18.1).

Когда на энергетическом уровне оказывается 8 электронов (заняты *s*- и *p*-АО), их общее отталкивающее действие так сильно, что следующий электрон попадает вместо расположенной по энергии ниже *d*-АО этого уровня на более высокую *s*-АО следующего уровня (рис. 21.8).

Поэтому электронное строение калия:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . То же происходит и в случае кальция (*напишите его электронное строение*).

Последующее прибавление еще одного электрона (у скандия) приводит к началу заполнения *3d*-АО, вместо еще более высоких по энергии *4p*-АО. Это оказывается энергетически выгоднее.

Заполнение *3d*-АО заканчивается у цинка, имеющего электронное строение:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ .

У следующих за цинком элементов происходит заполнение *4p*-АО, и период завершается криптоном, электронное строение которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ , с восемью электронами на внешнем уровне. Новый электрон у рубидия Rb занимает *5s*-АО 5-го уровня, начинается 5-й период. Распределение электронов по орбиталам и уровням у элементов этого периода происходит также, как и у элементов 4-го периода.

Таким образом, в отличие от элементов А-групп, где происходило постепенное заполнение электронами АО внешнего уровня, у элементов В-групп заполняются *d*-АО предпоследнего энергетического уровня. Отсюда и название: *d*-элементы.

Валентными электронами атомов *d*-элементов являются электроны, занимающие *d*-АО предпоследнего и *s*-АО по-

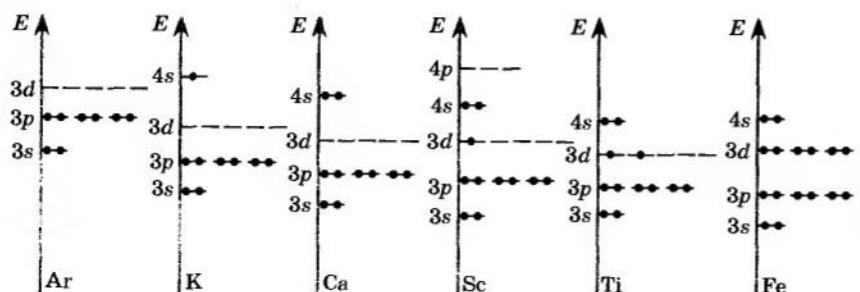


Рис. 21.8. Электронное строение внешних энергетических уровней атомов некоторых химических элементов

следнего энергетических уровней. Следовательно, Sc имеет три валентных электрона, Ti — четыре и т. д. Это число электронов соответствует номеру группы *d*-элемента. То же самое имеет место и для элементов А-групп. Поэтому элементы А- и В-групп с равным числом валентных электронов входят в группу под одним номером.

?

- ▲ 1\*. Постройте энергетические диаграммы и напишите электронные формулы для атомов ванадия, марганца и никеля.
- ▲ 2. Сколько элементов содержится в 1, 2, 3, 4, 5-м периодах? Чем определяется это число?
- ▲ 3. Сравните электронное строение атомов хлора и марганца, серы и хрома. Что у них общего, что заставляет помещать их в группы с одинаковыми номерами?
- ▲ 4\*. Сколько валентных электронов имеют атомы железа, кобальта, никеля?

## § 21.6. СВОЙСТВА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Все простые вещества, образованные элементами В-групп, являются металлами. Благодаря большому числу валентных электронов и большему числу АО, чем у элементов-металлов А-групп, атомы *d*-элементов образуют большее число химических связей между собой и потому создают более прочную кристаллическую решетку. Она прочнее и механически, и по отношению к нагреванию. Поэтому металлы В-групп самые прочные и тугоплавкие среди всех металлов. Максимум прочности находится на VIB-группу, включающую элементы с половиной заполненными *d*-АО, так что в кристалле все электроны находятся на связывающих МО, образованных этими АО. Хром, молибден и вольфрам (*найдите их*) — самые тугоплавкие и прочные металлы каждый в своем периоде.

Как вы уже знаете, если атом имеет более трех валентных электронов, то элемент проявляет переменную валентность. Это положение в полной мере относится к большинству *d*-элементов. Максимальная их валентность, как у элементов А-групп, равна номеру группы (хотя здесь есть и немало исключений). Так как все элементы В-групп —

металлы, то *d*-элементы проявляют только положительную валентность.

Рассматривая, как изменяются свойства оксидов и гидроксидов элементов А-групп в пределах одного периода при движении слева направо (см. § 18.4), т. е. с увеличением их валентности, мы отмечали переход от основных свойств через амфотерные к кислотным.

У *d*-элементов это явление особенно наглядно. Например, хром (*найдите его в таблице Д. И. Менделеева*) имеет валентности II(+), III(+), VI(+); и его оксиды: CrO — основный,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — амфотерный,  $\text{CrO}_3$  — кислотный.

Марганец (*найдите его в таблице Д. И. Менделеева*) образует основный  $\text{MnO}$ , амфотерный  $\text{MnO}_2$  и кислотный  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  оксиды.

Сказанное относится и к другим элементам. Теперь вы можете сами вывести правила, связывающие свойства оксида с валентностью элемента, пользуясь схемой:

1	2	3	4	5	6	7	8
Основные оксиды	Кислотные оксиды						
Амфотерные оксиды							

?

- ▲ 1\*. Напишите формулы гидроксидов хрома и классифицируйте их по кислотно-основному признаку.
- ▲ 2. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих:
  - основный характер оксида хрома (II);
  - амфотерный характер оксида хрома (III);
  - кислотный характер оксида хрома (VI).
- ▲ 3. Классифицируйте следующие оксиды по кислотно-основным свойствам:  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{OsO}_4$ .
- ▲ 4\*. Какой металл имеет более высокую температуру плавления — ванадий или титан? железо или кобальт? На каком основании вы делаете заключение?

## § 21.7. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Роль железа в жизни человека настолько общеизвестна, что об этом можно не говорить. И мы не будем.

Простое вещество железо — металл со всеми характерными для металлического состояния свойствами: высокими теплопроводностью, ковкостью, металлическим блеском и др.; способно образовывать сплавы с другими металлами, а также, что очень важно для практики, с углеродом. От большинства других металлов железо отличается способностью намагничиваться, оно обладает так называемым ферромагнетизмом.

Еще только три металла, кроме железа, обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре, а именно, его соседи по периодической системе — кобальт и никель, а также гадолиний (*найдите все эти три элемента в таблице Д. И. Менделеева*).

Железо может существовать в виде двух аллотропных модификаций, различающихся кристаллическими решетками. При низких температурах устойчиво  $\alpha$ -железо с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой (см. рис. 16.1), а более 910 °C —  $\gamma$ -железо с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой (рис. 16.1).

Проведем такой опыт. Закрепим в натянутом состоянии железную проволоку и начнем пропускать по ней электрический ток, постепенно увеличивая силу. По мере нагревания железная проволока провисает, так как при нагревании вещества расширяются, но с какого-то момента (это температура 910 °C) проволока вдруг натягивается. Мы увидели аллотропное превращение, менее плотная ОЦК-структура переходит в более плотную ГЦК.

На существовании этих модификаций, обладающих различной способностью растворять углерод, основана термическая обработка железных сплавов.

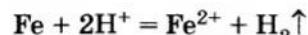
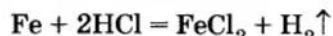
Железо — тугоплавкий металл ( $t_{\text{пл}} = 1540$  °C), и в этом его преимущество перед алюминием ( $t_{\text{пл}} = 660$  °C), которое еще увеличивается с учетом более высокой прочности и меньшей цены. Но железо — тяжелый металл ( $\rho = 7,85 \text{ г}/\text{см}^3$ ), и в этом отношении вперед выходит алюминий ( $\rho = 2,7 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Если прибавить к этому более высокую коррозионную стойкость

алюминия, то придется признать, что оптимальный выбор металла в каждом конкретном случае — задача, не имеющая однозначного решения.

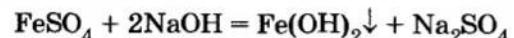
Железо имеет 8 валентных электронов (два на 4s- и шесть на 3d-АО). Однако валентность VIII для него совершенно не характерна; неустойчивы и соединения с шестивалентным железом, например производные железной кислоты  $H_2FeO_4$  являются сильнейшими окислителями.

Обычно железо проявляет валентности II(+) и III(+), образуя два ряда соединений железа (II) («закисного») и железа (III) («окисного»):  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и т. д.

При взаимодействии с кислотами (посмотрите, где стоит железо в ряду активности) образуются соли железа (II):

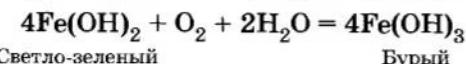


Прибавив к раствору соли железа (II) раствор щелочи, получим гидроксид железа (III):



Гидроксид железа (II)  $\text{Fe(OH)}_2$  — основание, соответствующий его оксид  $\text{FeO}$  имеет основный характер.

По отношению к окислителям, в том числе к кислороду воздуха, соединения железа (II) неустойчивы. Они окисляются и переходят в соединения железа (III), например:



Протекание этой реакции вы могли заметить уже при получении гидроксида железа (II): цвет осадка, образующегося при приливании раствора щелочи к раствору соли железа (II), заметно отличается от светло-зеленого.

Оксид и гидроксид железа (III) проявляют в большинстве реакций основные свойства. Но в соответствии со сказанным в предыдущем параграфе о кислотно-основных свойствах оксидов и гидроксидов элементов в разных состояниях валентности (*найдите схему, о которой идет речь*), они

должны обладать амфотерностью, т. е. кроме основных свойств проявлять и кислотные.

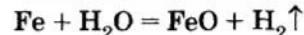
Так, при взаимодействии оксида железа (III) с основными оксидами в твердом состоянии при высоких температурах (~1000 °C) образуются соли, соответствующие кислоте  $\text{HFeO}_2$ . Эти соли называются ферритами. (*Вспомните соответствующие соединения алюминия.*) Например, при производстве цемента, помимо главных продуктов — силикатов и алюминатов, получается и феррит кальция:



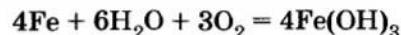
Ферритом железа (II) оказывается и железная окалина  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , или  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ , которая получается при высокотемпературном окислении железа:



Железо может вытеснять водород не только из кислот, но и из воды, однако лишь при сильном нагревании:



При обычных условиях вода не действует на железо. Однако в присутствии кислорода реакция идет:



Образуется гидроксид железа (III) — основная составная часть ржавчины. Для протекания реакции необходимо одновременное воздействие на железо и воды и кислорода. В противном случае коррозия практически отсутствует. Так, в течение столетий не ржавеет знаменитая железная колонна в сухом воздухе столицы Индии Дели. Со дна морей поднимаются непроржавевшие корпуса затонувших судов. Резко замедляется коррозия железных труб, если из проходящей по ним воды был предварительно удален воздух.

Химические свойства железа и его соединений перечислены в таблице 21.3.

1. Что такое ферромагнетизм? Каково происхождение этого названия?

▲ 2\*. При какой температуре нагретое тело начинает светиться? К какого цвета тело при температуре ~900 °C? А при 6000 °C? Видели ли вы тело при такой температуре?

Таблица 21.3  
Железо и его соединения

Железо	Оксиды железа (II) и (III)	Гидроксиды железа (II) и (III)
1. Серебристо-белый металл. 2. Взаимодействует с простыми веществами: a) горит в кислороде $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	1. Проявляют основные свойства, взаимодействуя с кислотами: $\text{FeO} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1. Проявляют свойства нерастворимых в воде оснований: a) взаимодействуют с кислотами: $\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
б) реагирует с хлором $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$		б) разлагаются при нагревании: $\text{Fe(OH)}_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe(OH)}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
в) взаимодействует с серой $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$	2. Оксид железа (III) проявляет слабые амфотерные свойства, взаимодействуя при нагревании с основными оксидами с образованием ферритов: $\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Mn}(\text{FeO}_2)_2$	2. Гидроксид железа (III) проявляет слабые амфотерные свойства, реагируя с горячими концентрированными растворами щелочей: $\text{Fe(OH)}_3 + \text{NaOH} = \text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. Реагирует с растворами кислот: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$		3. Гидроксид железа (II) на воздухе окисляется в гидроксид железа (III): $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe(OH)}_3$
4. Вытесняет водород из воды при сильном нагревании: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\uparrow$		4. Соли железа (II) и (III) гидролизуются: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$
5. Окисляется в присутствии воды и кислорода воздуха (с образованием ржавчины) $4\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Fe(OH)}_3$		
6. Замещает менее активный металл в растворе его соли: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$		
Получение Восстановление оксидов железа оксидом углерода (II), водородом или алюминием: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$		

3\*. Алюминий более распространен в земной коре, чем железо. Почему он дороже?

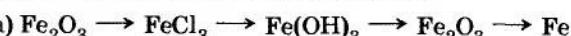
4\*. Напишите электронную формулу и постройте энергетическую диаграмму для атома железа. Какие валентности может проявлять железо?

5. Напишите ионное уравнение реакции, соответствующее схеме:



6. Напишите уравнение реакции, подтверждающей основный характер оксида железа (II).

7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



▲ 8. Какую окраску приобретет раствор хлорида железа (II) при добавлении к нему метилового оранжевого? Напишите уравнение реакции гидролиза.

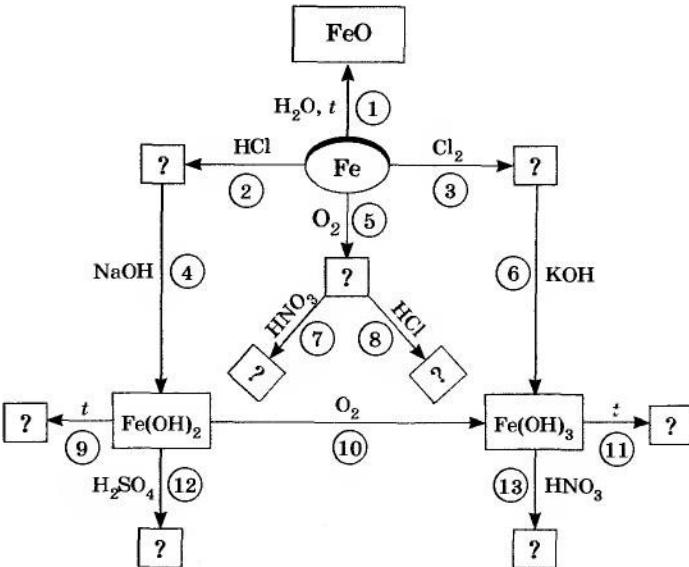
▲ 9\*. Как называются соли железной кислоты, например  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ?

10\*. Что такое железная окалина? Каково происхождение названия?

11. Что такое ржавчина? Какого она цвета?

12. Перечислите способы защиты железных изделий от коррозии.

13. Используя схему, напишите уравнения реакций 1—13.



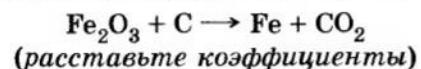
## § 21.8. ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА И СТАЛИ

На железо приходится около 1/3 массы земного шара. Однако практически все оно сосредоточено в земном ядре и недоступно (пока) для добычи.

Сырьем для получения железа служат железные руды, основой которых могут быть оксид железа (Ш) (красный железняк) или феррит железа (II)  $Fe_3O_4$  (магнитный железняк, или магнетит, давший свое название явлению магнетизма).

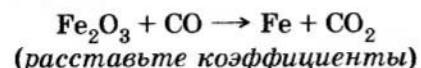
Чтобы получить металлическое железо, его надо восстановить. Учитывая огромные масштабы производства железа (в мире его производится свыше 500 млн т ежегодно), восстановитель должен быть доступен и достаточно дешев. Этим свойством обладает углерод в виде кокса.

Можно было бы непосредственно провести реакцию:



Так и поступали древние металлурги. Но такой способ нетехнологичен. В нем взаимодействуют два твердых вещества, и реакция идет только в тех участках реакционной системы, где вещества соприкасаются.

В современной технологии также используется кокс, но непосредственным восстановителем служит в основном оксид углерода (II):



Процесс восстановления проводят в специальных вертикальных печах, называемых доменными, высотой до нескольких десятков метров и внутренним объемом (у самых крупных) до 5 тыс. м<sup>3</sup>. Они имеют стальной корпус, а изнутри выложены огнеупорным кирпичом. Производительность доменных печей доходит до 4 млн т металла в год. Будучи раз введена в эксплуатацию («задута»), она затем безостановочно работает в течение нескольких лет.

На рисунке 21.9 приведена схема доменной печи. Сверху в печь непрерывно подается твердое сырье — шихта: железная руда, кокс и известняк, а снизу вдувается подогретый или обогащенный кислородом воздух; снизу же периодически производится выпуск металла и шлака.

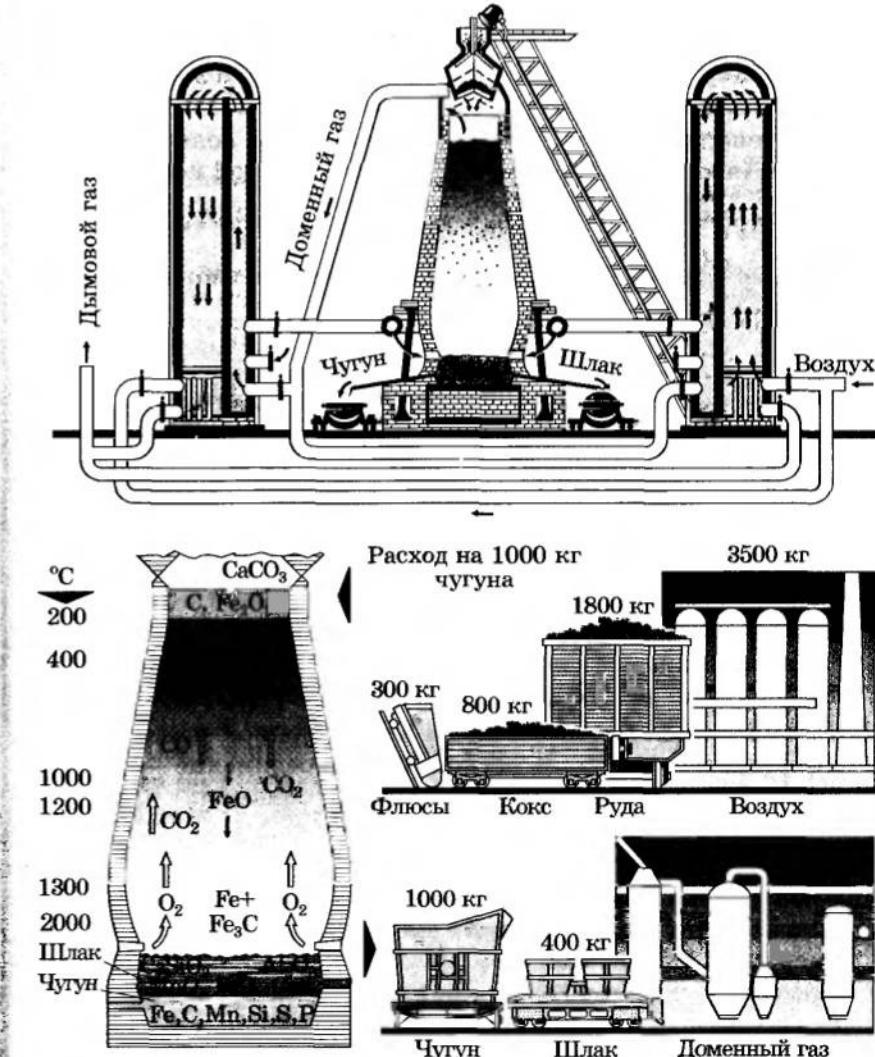
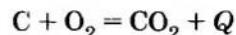


Рис. 21.9. Схема доменного производства

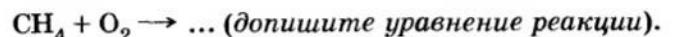
Рассмотрим основные химические реакции, протекающие в доменной печи.

При взаимодействии кокса с кислородом воздуха идет экзотермическая реакция, обеспечивающая энергией все остальные процессы:

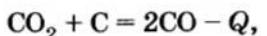


При этом развивается температура более 1600 °С — выше температуры плавления железа. Именно для интенсификации (ускорения) этой реакции подогревают подаваемый в домну воздух или обогащают его кислородом.

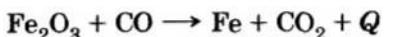
Интенсифицируют процесс также путем подачи в печь метана (что позволяет экономить более дорогой кокс):



Далее углекислый газ восстанавливается избытком кокса:



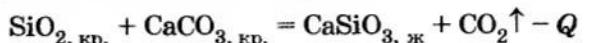
и образующийся оксид углерода (II) восстанавливает железо:



(расставьте коэффициенты)

Соприкасаясь с углеродом, жидкое железо растворяет его, так что получается сплав железа с относительно большим содержанием углерода — чугун.

Главной примесью к оксидам железа в руде является песок  $\text{SiO}_2$ . Это тугоплавкое вещество остается твердым при температурах, развиваемых внутри доменной печи. Чтобы превратить его в более легкоплавкое соединение — шлак, в шихту вводят известняк. Происходит реакция:



Получающийся силикат кальция (вместе с другими неметаллическими примесями) представляет собой жидкость с меньшей плотностью, чем чугун. В доменной печи, таким образом, образуется два жидких слоя, что дает возможность выводить из нее поочередно жидкие чугун и шлак.

Получаемый в доменном процессе чугун — твердый, но хрупкий материал, из него изготавливаются детали, не подвергающиеся ударам в процессе эксплуатации: маховые колеса, станины и др.

Значительно выше потребность народного хозяйства в стали. В нее и перерабатывается основное количество производимого чугуна.

Сталь отличается от чугуна меньшим содержанием углерода. В чугуне оно достигает 6%, а в стали не превышает 2%. Для удаления избыточного углерода его окисляют, до-

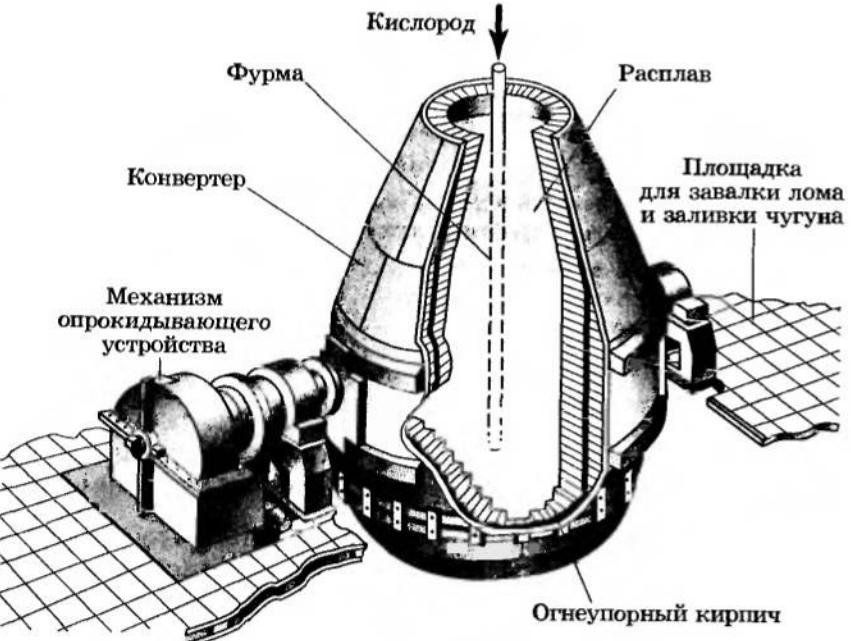


Рис. 21.10. Схема конвертера

бавляя в чугун железный лом (всегда ржавый) и продувая через расплавленный чугун (в конвертерах, рис. 21.10) или над ним (в мартеновских печах) кислород. Одновременно с удалением углерода в расплав вводят добавки других металлов для получения сталей различного назначения.

?

- ▲ 1\*. Вычислите массовую долю (в процентах) химического элемента железа в земной коре, если в пересчете на оксиды оно составляет 2,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 4,6%  $\text{FeO}$ .
- ▲ 2\*. Вычислите процентное содержание химического элемента алюминия в земной коре, если в пересчете на оксид оно составляет ~15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- ▲ 3\*. Каков цвет оксида железа (III)?
- ▲ 4\*. Что может служить доказательством того, что магнетит — химическое соединение, а не смесь оксидов железа (II) и (III)? (Формулу магнетита часто записывают именно как смесь оксидов:  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .)

- ▲ 5\*. Что такое кокс? Почему в доменном процессе не может быть использован обыкновенный уголь? (Прежде чем отвечать на эти вопросы, загляните в § 20.6.)
- ▲ 6. Что представляет собой доменный шлак (с химической точки зрения)?
- ▲ 7. Какова температура плавления железа? (§ 21.7.)
- ▲ 8\*. Почему подаваемый в домну воздух или подогревают, или обогащают кислородом? Почему «или», а не «и»?
- ▲ 9\*. Сырьем для производства стали служит чугун. Почему мировое производство стали значительно, чуть ли не в два раза, превышает производство чугуна?

## ГЛАВА 22

# Практические занятия и лабораторные опыты

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

### Практическое занятие № 1

#### *Решение экспериментальных задач по теме «Реакции в растворах электролитов»*

**Оборудование.** Штатив с пробирками, держатели и нагревательные приборы для пробирок, все для фильтрования, таблица растворимости кислот, солей и оснований.

**Вещества.** Растворы соляной, серной, азотной кислот; гидроксидов натрия, калия; карбоната калия, нитрата серебра, сульфата натрия, хлорида бария, сульфата меди (II), хлорида меди (II), хлорида кальция, хлорида железа (II), хлорида железа (III); карбонат кальция (мел, мраморная крошка); раствор лакмуса.

#### Примеры экспериментальных задач

1. Проведите реакции между растворами следующих веществ:

- карбонатом калия и азотной кислотой;
- хлоридом железа (III) и гидроксидом калия;
- гидроксидом натрия и серной кислотой;
- карбонатом кальция и соляной кислотой;
- хлоридом меди (II) и гидроксидом калия.

Напишите ионные уравнения реакций. Объясните результаты своих наблюдений.

2. Осуществите следующие превращения: сульфат меди (II) → гидроксид меди (II) → оксид меди (II) → хлорид меди (II).

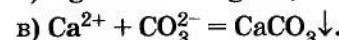
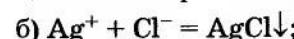
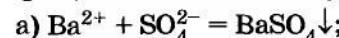
Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.

3. Проведите реакцию нейтрализации в присутствии лакмуса. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакции. Объясните результаты своих наблюдений.

4. Используя имеющиеся на вашем столе реагенты, получите гидроксид железа (III) и выделите его из смеси.

5. Используя имеющиеся на вашем столе реагенты, получите посредством реакции обмена газообразное вещество. Напишите ионное уравнение реакции.

6. Проведите реакции, которые выражаются следующими сокращенными ионными уравнениями:



Напишите полные ионные уравнения реакций.

#### Практическое занятие № 2

#### *Изучение влияния условий на скорость химических реакций*

**Задание.** Экспериментально изучите зависимость скорости химических реакций от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, поверхности соприкосновения веществ и наличия катализатора.

*Соблюдайте правила техники безопасности при работе с кислотами и при нагревании веществ!*

**Оборудование.** Штатив с пробирками, нагревательный прибор.

**Вещества.** Кислоты: соляная (10%-я), серная (20%-я); металлы: медь, железо, цинк, алюминий (в виде узких пластинок, кусочков проволоки, гранул); вода, кусочки мрамора и равная им по массе мелкая крошка мрамора, раствор медного купороса.

#### **Выполнение работы**

1. В две пробирки налейте по 2 мл соляной кислоты и опустите в одну пробирку алюминий, в другую — железо. Наблюдайте за скоростью выделения водорода. Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от природы реагирующих веществ.

2. В одну пробирку налейте 2 мл серной кислоты, в другую — 1 мл серной кислоты и 1 мл воды. Опустите в каждую пробир-

ку алюминий. Наблюдайте за скоростью выделения водорода. Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от концентрации кислот.

3. В две пробирки налейте по 2 мл серной кислоты, опустите в них алюминий в одинаковых количествах. Содержимое одной из пробирок нагрейте. В какой пробирке реакция идет быстрее? Почему?

4. В две пробирки налейте в равных объемах соляную кислоту (не более 1/4 объема пробирки). Поместите одновременно в одну из пробирок кусочек мрамора, в другую — равную по массе мраморную крошку.

Наблюдайте, в какой из пробирок реакция закончится раньше. Почему? Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

5. В две пробирки налейте по 2 мл серной кислоты и поместите в них одинаковое количество (равное по массе) алюминия. Добавьте в одну из пробирок несколько капель раствора медного купороса.

Что вы наблюдаете? Как образовавшаяся медь влияет на скорость химической реакции? Как называются ускоряющие химические реакции вещества?

6. На основании проведенных опытов сделайте вывод об условиях, влияющих на скорость химических реакций.

#### Практическое занятие № 3

#### *Получение аммиака и изучение его свойств. Ознакомление со свойствами водного раствора аммиака*

**Задания.** 1. Получите аммиак по реакции гидроксида кальция с хлоридом аммония.

2. Изучите некоторые физические свойства аммиака (цвет, запах, относительную плотность, растворимость в воде).

3. Изучите взаимодействие аммиака с водой, азотной и соляной кислотами.

4. Проделайте реакции:

- между раствором аммиака в воде и серной кислотой;
- между гидроксидом аммония и раствором хлорида железа (III).

*Соблюдайте правила техники безопасности при проведении опытов!*

**Оборудование.** Детали прибора для получения аммиака, лабораторный штатив, штатив с пробирками, фарфоровая ступка с пестиком, ложечка или шпатель, стеклянные палочки (2 шт.), пробка с держателем, нагревательный прибор.

**Вещества.** Кристаллические гидроксид кальция и хлорид аммония; концентрированная соляная, концентрированная азотная и 20%-я серная кислоты; вода (в стакане), раствор фенолфталеина, раствор хлорида железа (III).

### Выполнение работы

**Получение аммиака.** Соберите прибор для получения аммиака (рис. 22.1), испытайте на герметичность. За-

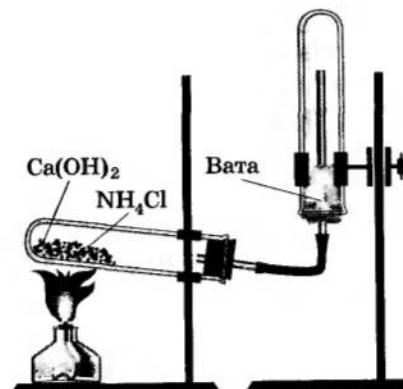


Рис. 22.1. Прибор для получения аммиака

крепите его в штативе так, чтобы удобно было нагревать пробирку. Решите, какое положение пробирки (рис. 22.2, а, б, в или г) является правильным.

Приготовьте три сухих (*почему?*) пробирки, которые предстоит наполнить аммиаком. Закройте их пробками.

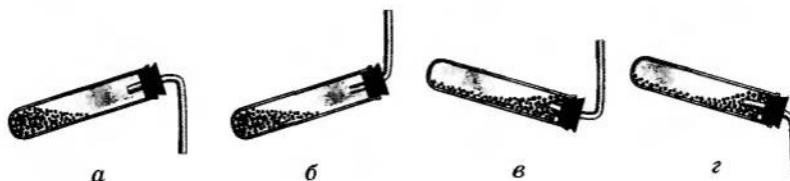


Рис. 22.2. Различное положение пробирки

В ступку насыпьте по одной ложечке хлорида аммония и гидроксида кальция, перемешайте их, разотрите пестиком. Затем перенесите порцию смеси в пробирку прибора, заполнив ее не более чем на 1/3.

Начните нагревать содержимое пробирки, при этом сначала обогрейте пламенем горелки всю пробирку, затем пламя направьте так, чтобы нагревалась поверхность смеси.

Наполните три пробирки аммиаком, закните их пробками с держателями; прекратите нагревание и, не разбирая прибора, перенесите его в вытяжной шкаф.

### Изучение свойств аммиака.

1. Исследуйте растворимость, взаимодействие аммиака с водой. Для этого опустите пробирку с аммиаком в стакан с водой и под водой откройте ее, как это показано на рисунке 22.3. Что вы наблюдаете?

Не вынимая пробирку, закройте ее также под водой пробкой с держателем, после чего поставьте в штатив. К полученному раствору добавьте 2—3 капли раствора фенолфталеина.

Составьте уравнение реакции взаимодействия аммиака с водой.

2. Смочите стеклянную палочку концентрированной соляной кислотой, другую — концентрированной азотной кислотой. Внесите их поочередно в пробирки с аммиаком. Что вы наблюдаете?

Составьте уравнения происходящих реакций.

Почему опыт не получится при использовании серной и фосфорной кислот?

3. Разлейте полученный водный раствор аммиака в воде в две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель раствора фенолфталеина и осторожно прилейте серную кислоту до исчезновения окраски индикатора. Что вы наблюдаете?

Составьте уравнения реакций образования сульфата и гидросульфата аммония.

4. В другую пробирку с раствором аммиака добавьте раствор хлорида железа (III). Что вы наблюдаете?

Запишите ионные уравнения реакций.

### Практическое занятие № 4

#### Распознавание минеральных удобрений

**Задание.** Распознайте образцы азотных, фосфорных и калийных удобрений.

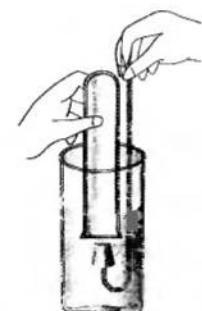


Рис. 22.3. Растворение аммиака в воде

*Соблюдайте правила техники безопасности при проведении опытов!*

**Оборудование.** Пробиркодержатель, штатив с пробирками, склянка для сбора отработанных реагентов, содержащих серебро, банка для других отходов, графитовый стержень, горелка, спички.

**Вещества.** Медь, серная (1:2) и азотная (10%-я) кислоты, 1%-й раствор нитрата серебра, 10%-й раствор хлорида бария, 20%-й раствор гидроксида натрия, три образца удобрений в пробирках, пронумерованных или с иным кодом (получает каждый ученик), дистиллированная вода (в стакане или колбе).

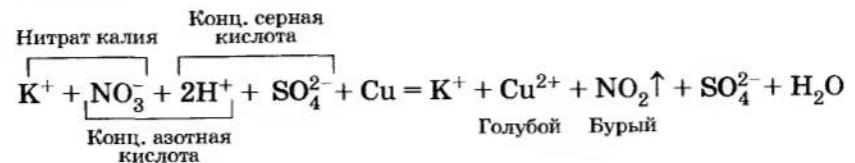
### Выполнение работы

1. Рассмотрите образцы предложенных удобрений (под № 1, 2, 3).

2. Растворите их в воде. Для этого налейте воду в каждую пробирку не более 1/3 ее объема. Отмечайте скорость растворения удобрения в воде.

3. Проведите анализ удобрений с использованием предложенных реагентов, при этом для каждой реакции берите не более 2 мл приготовленного раствора. Анализ начинайте с определения кислотного остатка. Получаемые результаты исследования можете заносить в таблицу (для образца см. таблицу «Результаты анализа минеральных удобрений»). Не забудьте написать уравнения проведенных реакций.

В случае определения нитрат-иона химизм процесса станет понятным, если уравнение реакции написать в ионном виде. Например, для калийной селитры реакция протекает согласно уравнению:



Напишите уравнение этой реакции в сокращенном ионном виде. А уравнение реакции меди с азотной кислотой мы уже писали (см. § 19.8).

**Результаты анализа минеральных удобрений**

Удобрение	Внешний вид	Растворимость в воде	Взаимодействие раствора удобрения			
			с конц. серной кислотой и медью	с раствором хлорида бария и азотной кислотой	с раствором щелочи (при нагревании)	с раствором нитрата серебра
Аммиачная селитра	Белая, кристаллическая, иногда слегка желтоватая масса или гранулы	Хорошая	Выделяется бурый газ	—	Опушается запах аммиака	—
Натриевая селитра	Крупные бесцветные кристаллы	Хорошая	Выделяется бурый газ	Небольшое по-мутнение раствора (от примесей)	Запах аммиака не опушается	Выпадает небольшой осадок (от примесей)
Сульфат аммония	Мелкие светло-серые кристаллы	Хорошая	—	Выпадает белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте	Опушается запах аммиака	Небольшое по-мутнение раствора
Суперфосфат	Светло-серый порошок или гранулы	Растворяется частично	—	Выпадает белый осадок, частично растворимый в азотной кислоте	—	Выпадает желтый осадок
Сильвинит	Розовые кристаллы	Хорошая	—	—	—	Выпадает белый осадок
Калийная соль	Бесцветные кристаллы	Хорошая	—	—	—	Выпадает белый осадок

## Практическое занятие № 5

### Получение оксида углерода (IV) и изучение его свойств. Распознавание карбонатов

**Задания.** 1. Получите углекислый газ взаимодействием мрамора с соляной кислотой.

2. Изучите некоторые физические свойства диоксида углерода (IV) (цвет, запах, растворимость в воде, относительную плотность).

3. а) Изучите взаимодействие углекислого газа с водой; б) осуществите следующие превращения:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{1} \text{CaCO}_3 \xrightarrow{2} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{3} \text{CaCO}_3$ .

4. Распознайте известняк среди выданных образцов минералов.

5. Получите карбонат бария с помощью реакции обмена.

**Оборудование.** Прибор для получения газов, заправленный кусочками мрамора и соляной кислотой, лабораторный штатив, штатив с пробирками, пипетки, стаканы на 150 мл (2 шт.), картонный кружок для стакана, пробиродержатели (2 шт.), нагревательный прибор.

**Вещества.** 10%-е растворы карбоната натрия и хлорида бария, 10%-я соляная кислота, известковая вода, раствор лакмуса, дистиллированная вода, минералы гипс, каолин, известняк, кварц.

#### Выполнение работы

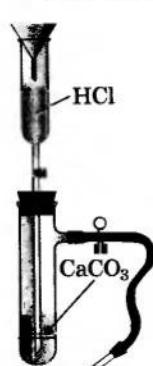


Рис. 22.4.  
Получение углекислого газа

1. **Получение оксида углерода (IV).** Зарядите прибор для получения углекислого газа (рис. 22.4). Получите углекислый газ, соберите его в химический стакан и прикройте картонным кружком. (Для чего?)

2. **Изучение свойств оксида углерода (IV).** Внесите в стакан горящую спичку. Что наблюдаете? «Перелейте» содержимое в другой стакан. Убедитесь с помощью горящей спички, что углекислый газ действительно «перелился» из одного стакана в другой.

Какое свойство углекислого газа лежит в основе этого опыта? Опишите физические свойства исследуемого газа.

Налейте в пробирку (на 1/4 ее объема) дистиллированную воду, подкрасьте ее фиолетовым раствором лакмуса и пропускайте через эту воду углекислый газ до изменения окраски индикатора. Почему изменилась окраска лакмуса? Составьте уравнение соответствующей реакции. Нагрейте содержимое пробирки до начала кипения. Почему снова изменился цвет лакмуса? Объясните это с помощью уравнения реакции.

3. Прилейте в пробирку (на 1/4 ее объема) известковую воду и пропускайте через нее углекислый газ. Что вы наблюдаете? Где используется в практике эта реакция? Продолжайте пропускать углекислый газ через мутную смесь до полного осветления раствора. Что произошло? Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

Содержимое пробирки с полученным гидрокарбонатом кальция разделите на две равные части. В одну пробирку добавьте известковую воду, а другую нагрейте до начала кипения раствора. Что вы наблюдаете? Объясните происходящее явление с помощью уравнений реакций. Сделайте выводы: а) каким образом карбонаты можно превратить в гидрокарбонаты; б) как можно гидрокарбонаты превратить в карбонаты.

4. Из выданных вам минералов с помощью химических реакций определите известняк. Составьте ионные уравнения проделанной реакции.

5. Получите реакцией обмена карбонат бария. Опытным путем докажите, что выпавший осадок действительно является карбонатом. Составьте полные и сокращенные ионные уравнения проделанных реакций.

## Практическое занятие № 6

### Решение экспериментальных задач по разделу «Неметаллы»

**Оборудование.** Штатив с пробирками, пробиродержатель, ступка с пестиком, предметные стекла (2 шт.), тигельные щипцы, стеклянные палочки (2 шт.), прибор для получения газов.

**Вещества.** 10%-е растворы гидроксида аммония и гидроксида натрия; серной и соляной кислот, нитрата и сульфата аммония, хлорида бария; силикат натрия; 1%-й раствор нитрата серебра, раствор лакмуса; кристаллические аммиачная селитра, гидроксид кальция, фосфат натрия, карбонат калия, хлорид аммония; 5%-е растворы хлорида, гидрофосфата и нитрата аммония (соответственно пробирки № 1, № 2, № 3), 10%-е растворы хлорида бария, фосфата натрия и соляной кислоты (соответственно пробирки № 4, № 5, № 6).

### Примеры экспериментальных задач

1. С помощью реакций нейтрализации получите: а) сульфат аммония; б) кремниевую кислоту; в) хлорид аммония. Напишите ионные уравнения проделанных реакций.

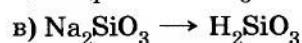
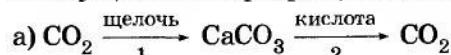
2. Докажите опытным путем, что в состав: а) хлорида аммония входит ион аммония, б) карбоната натрия входит карбонат-ион, в) сульфата аммония входят ионы аммония и сульфат-ионы. Составьте ионные уравнения проделанных реакций.

3. В трех пробирках (№ 1, № 2 и № 3) находятся растворы хлорида, гидрофосфата и нитрата аммония. Распознайте их с помощью одного и того же реагента. Ответ обоснуйте, написав ионные уравнения реакций.

4. В трех пробирках (№ 4, № 5, № 6) находятся растворы хлорида бария, фосфата натрия и соляной кислоты. Распознайте соляную кислоту, используя только данные растворы. Напишите ионные уравнения проделанных реакций.

5. Опытным путем убедитесь, что перед внесением в почву нитрата аммония нельзя смешивать его с гашеной известью. Напишите уравнение проделанной реакции.

6. Осуществите превращение веществ:



Напишите уравнения проделанных реакций.

7. Определите среду растворов фосфата натрия и карбоната калия.

Напишите ионные уравнения реакций, происходящих в этих растворах.

### Практическое занятие № 7

#### Качественное определение углерода и водорода в органических веществах

**Задание.** Установите наличие элементов углерода и водорода в составе любого предложенного углеводорода (парафина, метана).

**Оборудование.** Штатив с пробирками, пробки с газоотводными трубками, лабораторный штатив, стеклянная палочка, химические стаканы (2 шт.) емкостью не менее 150 мл, горелка (спиртовка), спички.

**Вещества.** Паракин, вазелин, хлороформ (или дихлорэтан), сульфат меди (II) безводный, раствор гидроксида кальция, оксид меди (II), спирт и галогенопроизводные органические вещества — склянки № 1 и № 2.

### Выполнение работы

1. Зажгите газовую горелку (спиртовку). Подержите 2—3 с над пламенем сухой стакан в перевернутом состоянии. Почему запотел стакан?

Смочите (сполосните) стакан раствором гидроксида кальция и снова в таком же состоянии подержите над пламенем. Объясните причину появления белых пятен на стенках стакана.

На основании обнаруженных воды и оксида углерода (IV) сделайте вывод о качественном составе сгоревшего вещества.

2. Зажгите парафиновую свечу и аналогичным путем установите качественный состав парафина. Проведите опыт по обнаружению свободного углерода в пламени свечи.

Составьте уравнение реакции горения парафина свечи, приняв, что в его молекуле содержится 16 атомов углерода.

**П р и м е ч а н и е:** опыты 1 или 2 проводятся по выбору учащихся.

3. Соберите прибор, как указано на рисунке 22.5, и испытайте его на герметичность. В сухую пробирку поместите 2—2,5 г оксида меди и немного вазелина, чтобы его хватило только для пропитки подогретого оксида меди (II). Закрепите пробирку в штативе горизонтально и внесите в нее не более 0,5 г сульфата меди (II), разместив около отверстия пробирки. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой

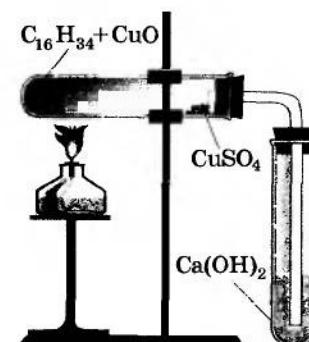


Рис. 22.5. Прибор для определения углерода и водорода в углеводороде

опустите в пробирку с известковой водой. Нагревайте пламенем горелки (спиртовки) смесь оксида меди (II) с вазелином.

Наблюдайте, какие изменения происходят с известковой водой. По окончании опыта, прежде чем погасить пламя горелки, поднимите вверх лапку штатива с прибором и выньте газоотводную трубку из пробирки. (*Почему это надо проделать?*)

На основании результатов опыта сделайте вывод о качественном составе вазелина. Составьте уравнение реакции полного окисления оксидом меди предельного углеводорода, в состав которого входит 16 атомов углерода.

### Практическое занятие № 5

#### *Получение этилена и изучение его свойств*

**Задания.** 1. Получите этилен из этилового спирта.

2. Проведите характерные реакции для этилена как представителя непредельных углеводородов.

**Оборудование.** Прибор для получения этилена, штатив с пробирками, стеклянные трубы с оттянутым концом, лучинка, фарфоровая пластинка или чашечка, чашка с песком, лабораторный штатив, горелка, спички, мензурка, свернутая спирально медная проволока, которая должна быть вложена в газоотводную трубку.

**Вещества.** Этиловый спирт, серная кислота (конц.), раствор бромной воды и розовый раствор подкисленного перманганата калия, промытый и прокаленный речной песок.

#### **Выполнение работы**

1. **Получение этилена.** Соберите прибор для получения этилена (рис. 22.6) и проверьте его на герметичность.

Для получения этилена в пробирку поместите 1,5 мл этилового спирта, затем осторожно прилейте 4 мл концентрированной серной кислоты и добавьте в смесь немного прокаленного песка. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите прибор в штативе.

2. В две пробирки прилейте по 2 мл растворов бромной воды и перманганата калия. Нагрейте в приборе для получения этилена смесь до кипения и, не переставая нагревать, но не нагревая, опустите конец газоотводной трубки сначала в

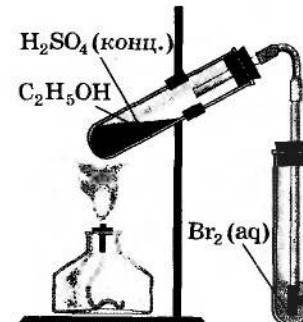


Рис. 22.6. Прибор для получения этилена

пробирку с бромной водой, а затем в пробирку с раствором перманганата калия.

Что вы наблюдаете? Составьте уравнения химических реакций: а) получения этилена из этилового спирта; б) взаимодействия этилена с бромной водой.

Направьте конец газоотводной трубы прибора вверх и подожгите лучиной выделяющийся этилен. Отметьте характер пламени. Внесите в пламя этилена на несколько секунд фарфоровую пластинку или чашу. Что вы наблюдаете?

Вдувайте воздух через стеклянную трубку с оттянутым концом в среднюю часть пламени этилена. Как изменяется яркость пламени? Почему? Составьте уравнение реакции горения этилена.

### Изучение свойств железа и его соединений

**Задания.** 1. Изучите взаимодействие железа с кислотами и солями.

2. Изучите взаимодействие оксида железа (III) с кислотами.

3. Получите гидроксиды железа с помощью реакций обмена и изучите свойства гидроксидов железа (II) и (III).

4. Осуществите превращение  $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3$ .

5. Проведите качественные реакции на ионы железа (II) и (III).

6. Установите, подвергается ли гидролизу сульфат железа (II).

**Оборудование.** Штатив с пробирками.

**Вещества.** Железо (гвоздь), 20%-е соляная и серная кислоты, оксид железа (III), растворы хлорида меди (II), хлорида железа (II), хлорида железа (III), гидроксида натрия, роданида калия KSCN, гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , хлорная вода, лакмусовая бумажка, дистиллированная вода (в стакане).

### Выполнение работы

1. Налейте в одну пробирку соляную кислоту, в другую — серную. Внесите в каждую пробирку железо. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций, объяснив окислительно-восстановительный процесс.

Налейте в пробирку раствор хлорида меди (II) и внесите в нее железный гвоздь. Что вы наблюдаете? Какой процесс происходит? Объясните его, напишите уравнения реакций.

2. Насыпьте в две пробирки небольшое количество оксида железа (III), затем в одну пробирку добавьте соляную кислоту, в другую — серную. Нагрейте содержимое пробирок. Что вы наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакций.

3. Налейте в одну пробирку раствор хлорида железа (II), в другую — раствор хлорида железа (III) и добавьте в каждую пробирку раствор гидроксида натрия до образования осадка. Что вы наблюдаете? Напишите ионные уравнения проделанных реакций.

Разделите содержимое пробирок с гидроксидом железа (II) на три части, с гидроксидом железа (III) — на две части. Испытайте действие растворов соляной кислоты и гидроксида натрия на каждый из гидроксидов железа. Что вы наблюдаете? Напишите ионные уравнения проведенных реакций.

4. Наблюдайте, что происходит с течением времени в оставшейся пробирке, где находится гидроксид железа (II). Поясните наблюдаемые изменения. Напишите уравнение протекающей реакции.

5. Налейте в пробирку раствор хлорида железа (II) и добавьте раствор красной кровянной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Что вы наблюдаете? Налейте в пробирку раствор хлорида железа (III) и добавьте раствор роданида калия KSCN. Объясните наблюданное явление с помощью уравнения реакции.

6. В раствор сульфата железа (II) внесите фиолетовую лакмусовую бумажку. Что вы наблюдаете? Объясните наблюданное, напишите уравнение реакции.

### Практическое занятие № 10

#### Решение экспериментальных задач по разделу «Металлы»

**Оборудование.** Штатив с пробирками, прибор для получения газов (заправленный для получения углекислого газа), любой светофильтр, спиртовка (горелка), спички.

**Вещества.** Алюминий, известковая вода, 10%-е растворы гидроксида натрия, серной, соляной, азотной кислот, сульфатов железа (III) и магния, карбоната натрия, хлоридов железа (III), алюминия и бария, 1%-й раствор нитрата серебра, 5%-е растворы красной кровянной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  и желтой кровянной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ , раствор лакмуса, оксид магния, мел, сода, гипс, набор из растворов карбоната натрия, хлорида магния, хлорида бария — соответственно пробирки № 1, № 2, № 3, набор из растворов хлорида калия, хлорида кальция, карбоната натрия — соответственно пробирки № 4, № 5, № 6, набор из растворов хлорида алюминия, хлорида бария, сульфата железа (II) — соответственно пробирки № 7, № 8, № 9, набор порошков из соды, мела, гипса, жесткая вода (две колбы), дистиллированная вода (в стакане).

#### Примеры экспериментальных задач

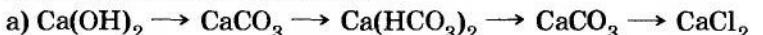
1. Вы имеете три набора растворов: первый набор — пробирки № 1, № 2, № 3, второй набор — пробирки № 4, № 5, № 6 и третий набор — пробирки № 7, № 8, № 9.

Составьте план анализа веществ в наборах и проведите реакции их распознавания. Напишите уравнения проведенных вами реакций.

2. Вам выдан набор порошков — мел, сода, гипс. Составьте план анализа веществ и проведите реакции для их распознавания. Дайте мотивированное объяснение выбранным вами реакциям и запишите их ионные уравнения.

3. Вы имеете две колбы с водой, содержащей соли временной жесткости (в одной колбе) и соли постоянной жесткости (в другой колбе). Установите характер жесткости каждого образца воды. Напишите уравнения реакций, которые вы провели для определения солей жесткости.

4. Проведите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

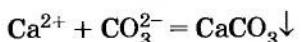


Напишите полные и сокращенные ионные уравнения соответствующих реакций.

5. Получите с помощью имеющихся в вашем распоряжении реагентов гидроксид алюминия и экспериментально докажите его амфотерность.

Запишите ионные уравнения соответствующих реакций.

6. Проведите реакции, которые выражены следующими сокращенными ионными уравнениями:



7. Проведите реакции, подтверждающие качественный состав сульфата железа (II) и хлорида железа (III). Напишите ионные уравнения проделанных реакций.

8. Получите с помощью реакций обмена карбонат и сульфат кальция, используя для этого растворы гидроксида кальция, серной кислоты и карбоната натрия. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения проведенных реакций.

9. Из хлорида железа (III) получите оксид железа (III). Напишите уравнения проведенных реакций.

10. Исходя из алюминия, получите его хлорид, гидроксид и алюминат. Напишите уравнения осуществимых реакций.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

### Опыт 1

#### *Исследование веществ на электрическую проводимость*

**Задания.** 1. Проверьте электропроводность кристаллического хлорида натрия, дистиллированной воды и раствора, образованного этими веществами.

2. Исследуйте электропроводность растворов солей, щелочей, кислот.

3. Проверьте электропроводность этанола, раствора сахара (его химическое название — сахароза).

**Оборудование.** Прибор для испытания электрической проводимости веществ (рис. 22.7), химические стаканы емкостью 50 мл (6 шт.), шпатель, стеклянная палочка, стакан с водой для сполоскания электродов, емкость для сбора обработанных растворов, фильтровальная бумага.

**Вещества.** 1%-е растворы соляной кислоты, гидроксида натрия, сульфата натрия; кристаллический хлорид натрия, этанол, раствор сахара, дистиллированная вода.

### Выполнение опыта

1. Сначала исследуйте электропроводность кристаллического хлорида натрия, для чего сухие электроды прибора (см. рис. 22.7) прикосновите к сухой соли. Налейте в стакан 2 мл дистиллированной воды, испытайте ее электрическую проводимость.

Внесите с помощью шпателя в дистиллированную воду немного кристаллического хлорида натрия, хорошо размешайте стеклянной палочкой и испытайте полученный раствор на электрическую проводимость.

Почему кристаллический хлорид натрия не проводит тока, а раствор его является электролитом?

2. Налейте в три стакана растворы соли, щелочи и кислоты (по высоте не более 1 см), испытайте их электрическую проводимость\*.

Сделайте вывод относительно электрической проводимости растворов этих веществ. Как называются вещества, проводящие электрический ток?

### Опыт 2

#### *Изучение движения ионов в электрическом поле*

**Задание.** Изучите движение ионов растворов гидроксида натрия и сульфата меди (II).

**Оборудование.** Прибор для демонстрации движения ионов в электрическом поле или заменяющие его детали: предметное стекло, винтовые зажимы, полоски фильтровальной бумаги, равные по размеру предметному стеклу, вилка с проводами и плоскими электродами на концах, нитки, тигельные щипцы, пипетка.

\* Запомните правила пользования прибором. После испытания раствора на электрическую проводимость следует отключить прибор от сети, сполоснуть электроды в воде, просушить их с помощью фильтровальной бумаги. Только после этого можно приступить к испытанию следующего раствора.



Рис. 22.7. Прибор для испытания электрической проводимости веществ

**Вещества.** 5%-й раствор сульфата натрия или магния, 10%-й раствор гидроксида натрия, раствор фенолфталеина, концентрированный раствор сульфата меди (II).

#### Выполнение опыта

1. Сложите полоски фильтровальной бумаги вдвое (по длине), чтобы определить ее середину. С помощью тигельных щипцов опустите бумагу в раствор электролита (сульфата натрия), выньте ее, держа полоску бумаги над стаканом, дайте стечь избытку электролита, затем поместите ее на предметное стекло.

Закрепите электроды на концах предметного стекла с помощью винтовых зажимов. Смочите конец нитки (2—3 см) в растворе щелочи (снимите каплю избытка) и положите нитку на середину фильтровальной бумаги. Подсоедините электроды к источнику постоянного тока. Из пипетки нанесите одну каплю раствора фенолфталеина на нитку.

Что вы наблюдаете? В каком направлении перемещается малиновая окраска?

2. Повторите опыт, заменив фильтровальную бумагу и взяв для исследования раствор сульфата меди (II). В каком направлении перемещается голубая окраска?

Сделайте вывод, какие ионы изменяют цвет фенолфталеина. Какие ионы окрашивают раствор сульфата меди (II) в голубой цвет?

#### Опыт 3

#### Проведение реакции обмена в растворах электролитов

**Задания.** 1. Изучите три случая, при которых идут реакции обмена (выделение газа, образование воды, осадка).

2. Получите карбонат из имеющихся реагентов.

**Оборудование.** Штатив с пробирками, таблица «Растворимость солей, кислот и оснований в воде», емкость для отходов.

**Вещества.** Растворы гидроксидов натрия и кальция, соляной кислоты, карбонатов калия и натрия, хлоридов кальция и железа (III), нитрата калия, фенолфталеина.

#### Выполнение опыта

1. Проведите реакции между растворами веществ: а) гидроксида натрия и хлорида железа (III); б) карбоната натрия и хлорида кальция; в) карбоната калия и соляной кислотой; г) гид-

роксида натрия (с фенолфталеином) и соляной кислотой; д) хлорида железа (III) и нитрата калия. Составьте полные и сокращенные ионные уравнения реакций, сделайте вывод об условиях, при которых протекают эти реакции.

2. Из имеющихся реагентов получите всеми возможными способами карбонат кальция. Составьте соответствующие уравнения реакций.

#### Опыт 4

#### Ознакомление с образцами серы и ее природных соединений

**Задания.** 1. Изучите некоторые физические свойства образцов серы.

2. Изучите некоторые физические свойства природных соединений серы (сульфидов, сульфатов).

**Оборудование.** Шкала твердости.

**Вещества.** Сера самородная, черенковая, серный цвет; минералы: серный колчедан, цинковая обманка, свинцовый блеск, медный колчедан, ангидрит, гипс, мирабилит.

#### Выполнение опыта

1. Рассмотрите образцы серы, опишите ее физические свойства.

2. Рассмотрите природные соединения серы: а) сульфиды; б) сульфаты. Исследуйте их физические свойства. Результаты опыта занесите в таблицу:

Название минерала	Формула соединения	Физические свойства		
		Агрегатное состояние	Цвет	Твердость

#### Опыт 5

#### Распознавание сульфатов

**Задание.** Распознайте сульфат натрия с помощью качественной реакции.

*Соблюдайте правила техники безопасности при работе с кислотами!*

**Оборудование.** Штатив с пробирками.

**Вещества.** 5%-е растворы сульфата, хлорида и нитрата натрия, 10%-е растворы хлорида бария, серной, соляной и азотной кислот, порошок медного купороса, вода (в стакане).

#### Выполнение опыта

1. В три пробирки налейте по 1 мл растворов сульфата натрия, хлорида натрия и нитрата натрия. В каждую из этих пробирок добавьте немного хлорида бария. Что вы наблюдаете?

Составьте полные и сокращенные ионные уравнения наблюдаемых реакций.

2. Докажите, что выданные вам голубые кристаллы содержат сульфат меди (II). Составьте уравнения реакций.

3. Налейте в три пробирки серную, азотную и соляную кислоты, добавьте в них раствор хлорида бария. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Сделайте общий вывод, с помощью какого реагтива можно распознать сульфат-ионы.

#### Опыт 6

#### *Взаимодействие солей аммония с щелочами*

**Задания.** 1. Изучите взаимодействие солей аммония с раствором щелочи.

2. Проведите качественную реакцию на соли аммония.

**Оборудование.** Штатив с пробирками, нагревательный прибор, держатель для пробирок.

**Оборудование.** Растворы гидроксида натрия (20%-й), хлорида бария (10%-й), хлорида аммония (20%-й), азотной кислоты (10%-й), фиолетовая лакмусовая бумажка; кристаллический сульфат аммония, вода (в стакане).

#### Выполнение опыта

1. Налейте в пробирку 2 мл раствора хлорида аммония и столько же раствора гидроксида натрия. Что вы наблюдаете? Нагрейте эту смесь до начала кипения, соблюдая правила техники безопасности. Поднесите смоченную водой фиолетовую лакмусовую бумажку к отверстию пробирки. Почему изменился цвет индикатора? Определите по запаху выделяющийся газ. Составьте уравнение реакции.

2. Опытным путем докажите, что выданное вам вещество является сульфатом аммония. Составьте соответствующие уравнения реакций.

Сделайте вывод, для каких целей в лабораторной практике могут быть использованы реакции солей аммония со щелочами.

#### Опыт 7

#### *Ознакомление с азотными удобрениями*

**Задания.** 1. Изучите некоторые физические свойства образцов азотных удобрений.

2. Проделайте качественную реакцию на нитрат-ион.

3. Распознайте ион аммония.

*Соблюдайте правила техники безопасности при работе с кислотами и нагревательными приборами!*

**Оборудование.** Штатив с пробирками, шпатель, нагревательные приборы, держатель для пробирок.

**Вещества.** Набор азотных удобрений: аммиачная и натриевая селитры, сульфат аммония, мочевина; раствор гидроксида натрия, медные опилки или проволока, концентрированная серная кислота, дистиллированная вода, вода (в стакане).

#### Выполнение опыта

1. Исследуйте физические свойства выданных вам образцов азотных удобрений: цвет, агрегатное состояние, растворимость в воде. Для определения растворимости налейте в пробирку не более 1/4 ее объема дистиллированной воды и вносите удобрение небольшими порциями, постоянно перемешивая. Результаты исследования внесите в таблицу:

Название удобрения	Химическая формула	Внешний вид, цвет	Растворимость в воде

2. В сухую пробирку насыпьте аммиачную селитру (объемом с горошину), затем внесите немного медных опилок (или опустите медную проволоку) и добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты. Что вы наблюдаете? Если после добавления серной кислоты бурый газ не появится, смесь слегка нагрейте. Как только появится бурое облачко, прекратите реакцию, опрокинув пробирку в стакан с водой. Наличие каких ионов в аммиачной селитре подтверждает эта реакция? Какое из выданных вам удобрений дает такую же реакцию? Составьте уравнение реакции.

**3.** Налейте в пробирку 2 мл приготовленного вами раствора аммиачной селитры, добавьте столько же раствора гидроксида натрия, нагрейте, по запаху и изменению окраски фиолетовой лакмусовой бумажки распознайте газообразный продукт реакции.

Напишите уравнения проведенных реакций.

#### Опыт 8

#### *Ознакомление с фосфорными удобрениями*

**Задания.** 1. Изучите некоторые физические свойства фосфорных удобрений.

2. Проведите качественную реакцию на фосфат-ион.

*Соблюдайте правила техники безопасности при работе с кислотами!*

**Оборудование.** Штатив с пробирками, шпатель, нагревательные приборы, держатель для пробирок.

**Вещества.** Двойной суперфосфат, фосфоритная мука, аммофос и другие фосфорные удобрения, дистиллированная вода, раствор нитрата серебра (1%-й), азотная кислота (10%-я).

#### **Выполнение опыта**

1. Исследуйте физические свойства выданных вам образцов фосфорных удобрений, отметив цвет, агрегатное состояние, растворимость в воде.

Для определения растворимости фосфорных удобрений в воде в пробирки налейте не более 1/4 их объема дистиллированной воды и добавьте в небольших количествах удобрения.

Результаты исследования внесите в таблицу:

Название удобрения	Химическая формула	Внешний вид, цвет	Растворимость в воде

2. В пробирки с приготовленными вами растворами суперфосфата и аммофоса внесите по 1—2 капли раствора нитрата серебра. Что вы наблюдаете? Добавьте в эту смесь азотную кислоту до растворения желтого осадка. Составьте уравнения наблюдаемых процессов.

#### Опыт 9

#### *Ознакомление со свойствами карбонатов и гидрокарбонатов*

**Задания.** 1. Проведите качественную реакцию на карбонат-ион.

2. Осуществите превращения гидрокарбоната кальция в карбонат кальция и наоборот.

3. Изучите гидролиз карбоната натрия.

4. Проведите реакцию между растворами карбоната натрия и хлорида кальция. Исследуйте продукты реакции с помощью азотной кислоты.

*Соблюдайте правила техники безопасности при проведении опытов!*

**Оборудование.** Лабораторный штатив, штатив с пробирками, детали прибора для разложения гидрокарбоната натрия, нагревательный прибор.

**Вещества.** Растворы азотной и соляной кислот (10%-е), карбоната натрия и хлорида кальция (10%-е), фенолфталеина, известковой воды, гидрокарбоната кальция; кристаллический гидрокарбонат натрия, кусочек мела или мрамора.

#### **Выполнение опыта**

1. В одну пробирку поместите небольшой кусочек мела или мрамора, в другую налейте 1 мл раствора карбоната натрия. В обе пробирки добавьте (не более 1 мл) раствора соляной кислоты. Что вы наблюдаете? Внесите в обе пробирки зажженные спички. Наличие какого газа вы обнаружили? Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций и сделайте вывод, какое вещество может быть использовано для обнаружения карбонат-иона.

2. а) Налейте в пробирку 2 мл раствора гидрокарбоната кальция и добавьте к нему немного известковой воды. Что вы наблюдаете? Составьте полное и сокращенное ионные уравнения этой реакции.

б) Соберите прибор, как показано на рисунке 22.8. Насыпьте в пробирку гидрокарбонат натрия. Закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и закрепите прибор в штативе так, чтобы отверстие пробирки было ниже ее дна, а конец газоотводной трубы почти доставал дна пробирки с известковой водой. Начинайте нагревать гидрокарбонат натрия в пробирке.

Наблюдайте за изменениями, происходящими в обеих пробирках. Как только известковая вода помутнеет, поднимите

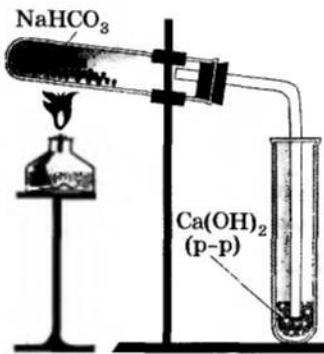


Рис. 22.8. Прибор для разложения гидрокарбоната натрия

лапку штатива вместе с пробиркой и газоотводной трубкой вверх и только после этого прекратите нагревание. Объясните необходимость такого порядка действий при проведении данного опыта.

Какие вещества образуются при нагревании гидрокарбоната натрия? Составьте уравнение данной реакции и сделайте вывод о химизме превращения гидрокарбонатов в карбонаты.

3. В пробирку налейте по 1 мл раствора карбоната натрия и добавьте по 2—3 капли фенолфталеина. Что вы наблюдаете? Объясните с помощью ионных уравнений реакций результат опыта.

4. В пробирку налейте 1 мл раствора карбоната натрия, столько же раствора хлорида кальция. Что вы наблюдаете? Ответ поясните ионными уравнениями реакций.

К получившемуся осадку прилейте немного (0,5 мл) раствора азотной кислоты. Какой газ выделяется? Объясните причину его выделения с помощью ионных уравнений реакции.

#### Опыт 10

##### *Ознакомление с природными силикатами*

**Задания.** 1. Изучите некоторые физические свойства природных разновидностей оксида кремния (IV).

2. Изучите физические свойства алюмосиликатов.

3. Объясните, на каких свойствах изученных природных соединений силикатов основано их применение.

**Оборудование.** Стеклянная пластина и «Шкала твердости».

**Вещества.** Природные разновидности оксида кремния: кварц, яшма, кремень, песок и другие; алюмосиликаты: граниты (красный и серый), полевой шпат, каолин, слюда, асбест, тальк.

#### Выполнение опыта

1. Рассмотрите образцы природных разновидностей оксида кремния. Испытайте их твердость по отношению к стеклу. Что вы знаете о применении их в народном хозяйстве?

2. Рассмотрите образцы природных силикатов. Отметьте их свойства: цвет, твердость и другие. Вспомните, где они находят применение. Результаты исследований оформите в виде таблицы:

Название силиката	Состав силикатов	Свойства	Применение

#### Опыт 11

##### *Изготовление моделей молекул органических соединений*

**Оборудование.** Наборы разного цвета шаров и стержней.

**A. Изготовление моделей углеводородов и их галогенопроизводных**

**Задания.** 1—5. Соберите шаростержневые модели молекулы метана и его гомологов.

6—7. Соберите шаростержневые модели молекул дихлорметана и дихлорэтана.

#### Выполнение опыта

1. Возьмите шарик, который условно будет изображать атом углерода, и четыре стержня (или спички), которые будут изображать связи C—H. Объясните, почему химические связи располагаются вокруг атома углерода под углом  $109^{\circ}28'$  относительно друг друга. Расположите четыре стержня под указанным углом между ними.

2. Мысленно или при помощи нити соедините центры ядер атомов водорода (свободные концы стержней) друг с другом. Изображение какой геометрической фигуры вы получили?

**3.** На свободные концы стержней прикрепите (наколите) четыре шарика. Такая модель молекулы метана называется шаростержневой моделью.

Аналогичные модели молекул, в которой детали, изображающие атомы элементов, выполняются в соответствующем масштабе, называются масштабными.

**4.** Соберите шаростержневые модели молекул метана, этана, пропана, бутана.

Что общего в строении молекул этих веществ, в чем различие? Чем объясняется зигзагообразное строение углеродной цепи в молекулах пропана и бутана? Какова величина угла в зигзагообразном отрезке углеродной цепи? Продемонстрируйте на моделях молекул этана и пропана возможность свободного вращения углеводородных радикалов относительно друг друга (конформация) и образования в результате этого огромного числа пространственных изомеров. Почему нельзя выделить эти изомеры?

**5.** Изготовьте шаростержневые модели *n*-бутана и *n*-пентана. С помощью моделей покажите возможный переход парафинов в циклопарафины и наоборот. Сохраняется ли размер валентных углов в углеродной цепи парафинов при превращении их в циклопарафины?

**6.** Изготовьте шаростержневые модели молекул метана и четырех молекул хлора. С помощью этих моделей продемонстрируйте поэтапное замещение атомов водорода в метане на атомы хлора с образованием хлороводорода и соответствующих галогенопроизводных метана.

**7.** Соберите шаростержневые модели молекул дихлорметана и дихлорэтана. Имеются ли изомеры у этих галогенопроизводных? Если да, то покажите их с помощью моделей, назовите их.

#### **Б. Изготовление моделей молекул метиламина и диметиламина**

##### **Выполнение опыта**

**1.** Используя приемы, описанные выше, соберите шаростержневые модели молекул аммиака и метана. Удалите по одному атому из каждой молекулы и остатки соедините свободными валентностями. Получилась модель молекулы метиламина. Сделайте вывод, что представляет собой это соединение по отношению к аммиаку и метану.

**2.** Соберите шаростержневую модель молекулы диметиламина. Что представляет собой это соединение по отношению к аммиаку?

##### **Опыт 12**

#### **Ознакомление с продуктами нефтепереработки и коксования каменного угля**

**Вещества.** Коллекции «Нефть и продукты ее переработки» и «Продукты переработки каменного угля».

**Работа с коллекцией «Нефть и продукты ее переработки»**

**Задание.** Рассмотрите образцы коллекции. Заполните таблицу:

Светлые нефтепродукты		Продукты переработки мазута		Другие продукты нефтехимии
Название	Где используются	Название	Где используются	

**Работа с коллекцией «Продукты переработки каменного угля»**

**Задание.** Рассмотрите образцы коллекции. Заполните таблицу:

Твердые продукты		Жидкие продукты		Газообразные продукты	
Название	Где используются	Название	Где используются	Название	Где используются

##### **Опыт 13**

#### **Изучение взаимодействия металлов с растворами солей**

**Задание.** Проведите взаимодействие металлов с растворами солей и на основании результатов опытов составьте ряд активности металлов.

## **Оборудование.** Штатив с пробирками.

**Вещества.** Цинк, железо, алюминий, растворы солей цинка, железа (II), алюминия, меди.

### **Выполнение опыта**

1. Налейте в отдельные пробирки по 1 мл раствора солей цинка, двухвалентного железа, алюминия и меди. Во все пробирки, за исключением пробирки с раствором соли цинка, опустите гранулы цинка. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Проведите аналогичные опыты с образцами железа и алюминия, опуская их в растворы солей, кроме тех, в которых содержится соответствующий металлу раствор соли. Из каких растворов солей железо и алюминий вытесняют металлы? Напишите уравнения проведенных реакций.

На основании результатов опытов расположите исследованные металлы по уменьшению их восстановительной способности. Сопоставьте экспериментальный ряд с рядом активности металлов.

## **Задание 14**

### **Ознакомление с физическими свойствами металлов**

**Задания.** Изучите физические свойства выданных образцов металлов (цвет, твердость, электропроводность). Отметьте их общие и особые физические свойства.

**Оборудование.** Коллекция «Металлы», магнит.

### **Выполнение опыта**

Рассмотрите образцы металлов, отметьте их общие физические свойства и индивидуальные особенности. Исследуйте их относительную твердость.

Запишите результаты исследований: а) общие физические свойства металлов; б) отличительные особенности металлов; в) расположите исследованные материалы в порядке увеличения их твердости; г) расположите исследованные металлы в порядке уменьшения их электропроводности.

Чем вы объясните, что металлические предметы в отличие от неметаллических на ощупь при обычных условиях всегда кажутся холодными?

## **Задание 15**

### **Ознакомление со сплавами металлов**

**Задания.** 1. Рассмотрите образцы сплавов.

2. Сделайте вывод о сходстве и отличии физических свойств сплавов и изучите физические свойства сплавов в сравнении с образующими их металлами.

**Оборудование.** Коллекция «Металлы и сплавы», предметы, изготовленные из сплавов меди, железа, алюминия и других металлов.

### **Выполнение опыта**

1. Рассмотрите образцы коллекции «Металлы и сплавы». Обратите внимание на общие с металлами свойства сплавов и на отличительные их свойства (прочность, твердость и др.).

2. Сделайте вывод об общей закономерности изменения свойств сплавов в сравнении со свойствами металлов, которые их образовали.

## **Задание 16**

### **Ознакомление с алюминием и его сплавами**

**Задания.** 1. Сравните свойства алюминия и его сплавов (отметить черты сходства и отличия).

2. Установите связь между свойствами и областями применения сплавов.

**Вещества.** Образцы алюминия и его сплавов.

### **Выполнение опыта**

1. Рассмотрите выданные вам образцы алюминия и его сплавов. Дайте сравнительную характеристику алюминия и его сплавов; отметьте, что общего в их свойствах, чем отличаются алюминий и его сплавы.

2. Сведения о сплавах алюминия оформите в виде таблицы:

Название сплава	Состав сплава	Применение

## Опыт 17

### *Изучение химических свойств алюминия*

**Задание.** Исследуйте взаимодействие алюминия с растворами кислоты и щелочи.

**Соблюдайте правила техники безопасности при работе с кислотами и щелочами!**

**Оборудование.** Штатив с пробирками, спички, луцина.

**Вещества.** Алюминий, соляная кислота (1:1), раствор гидроксида натрия (30%-й).

#### **Выполнение опыта**

1. Налейте в пробирку 2 мл соляной кислоты, опустите в нее алюминий. Что вы наблюдаете? Исследуйте газообразный продукт реакции с помощью горящей лучинки. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

2. Налейте в пробирку 2 мл раствора гидроксида натрия, внесите в него алюминий. Наблюдайте за реакцией. Через некоторое время подожгите газообразный продукт реакции. Напишите уравнение протекающей реакции. Сделайте общий вывод о химических свойствах алюминия.

## Опыт 18

### *Изучение амфотерных свойств гидроксида алюминия*

**Задание.** Получите гидроксид алюминия и исследуйте характер его химических свойств.

**Оборудование.** Штатив с пробирками.

**Вещества.** Растворы соли алюминия, гидроксида натрия, серной кислоты.

#### **Выполнение опыта**

1. Налейте в пробирку 2 мл раствора соли алюминия, добавьте по каплям раствор разбавленной щелочи до образования студенистого осадка. Напишите ионные уравнения проведенной реакции.

2. Разделите содержимое пробирки пополам и добавьте к одной части раствор серной кислоты, к другой — раствор гидроксида натрия до «исчезновения» осадка. Напишите ионные уравнения осуществленных реакций.

Сделайте вывод о характере химических свойств гидроксида алюминия.

## Опыт 19

### *Ознакомление с природными соединениями кальция*

**Задания.** 1. Исследуйте образцы природных соединений кальция, изучите их некоторые физические свойства.

2. Осуществите превращения:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ .

**Оборудование.** Штатив с пробирками, тигельные щипцы, горелка.

**Вещества.** Природные соединения кальция: гипс, ангидрит, фосфорит, мел, мрамор, известняк, другие кальциты.

#### **Выполнение опыта**

1. Рассмотрите выданные вам образцы природных соединений кальция. Исследуйте их физические свойства: цвет, твердость, кристаллическую форму, растворимость в воде (по таблице растворимости солей, оснований и кислот).

Результаты исследования оформите в виде таблицы:

Название природного соединения	Формула соединения	Внешние признаки	Примечания

2. Как вы, вероятно, отметили, известняки используются в основном для получения жженой извести (оксида кальция) и гашеной извести (гидроксида кальция). Осуществите эти превращения.

**Соблюдайте правила техники безопасности при «гашении» жженой извести и работе с нагревательными приборами!**

С помощью тигельных щипцов внесите в пламя горелки маленький кусочек известняка и нагрейте его до красного каления (1 мин). Положите полученную известь на подставку штатива для охлаждения.

Составьте уравнение реакции разложения известняка.

Налейте в пробирку 2 мл воды, добавьте 2—3 капли фенолфталеина и опустите в воду полученную жженую известь. Что вы наблюдаете? Составьте уравнение этой реакции.

Опыт №20

**Ознакомление с чугуном и сталью**

**Задание.** Сравните некоторые физические свойства чугуна и стали.

**Оборудование.** Вещества коллекции «Чугун и сталь», магнит и оборудование.

**Выполнение опыта**

Рассмотрите выданные вам образцы чугуна и сталей. Исследуйте цвет поверхности сплавов железа, их твердость, свойство притягиваться магнитом. Обратите внимание на характер поверхности излома чугуна и высокоуглеродистой стали.

Сведения о сплавах железа оформите в виде таблицы:

Название сплава	Состав сплава	Применение

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОМ КАБИНЕТЕ**

**I. Общие требования к поведению учащихся в кабинете химии**

1. Соблюдение требований настоящих правил обязательно для учащихся, работающих в кабинете химии.

2. Допуск посторонних лиц в кабинет химии в момент проведения эксперимента разрешается только с ведома учителя химии.

3. В кабинете химии учащиеся обязаны проявлять осторожность в движениях, быть внимательными к указаниям учителя и лаборанта. Во время работы быть в халатах, пользоваться по указанию учителя средствами индивидуальной защиты, соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте.

4. Запрещается загромождать проходы портфелями, сумками.

5. Прежде чем приступить к выполнению работы, необходимо подробно изучить по учебнику или пособию порядок ее проведения. Следует строго соблюдать все указания учителя по безопасному обращению с приборами, реактивами, методам нагревания, наполнению сосудов и т. д.

6. Запрещается проводить опыты, не предусмотренные данной работой.

7. Запрещается прием пищи в кабинете химии.

8. Обо всех неполадках в работе оборудования, водопровода, электросети и т. д. необходимо ставить в известность учителя или лаборанта. Устранять неисправности учащимся самостоятельно запрещается.

9. Уборку рабочих мест по окончании работы следует производить в соответствии с указаниями учителя.

10. По окончании практических работ учащиеся должны вымыть руки с мылом.

11. При получении травмы (порезы, ожоги), а также при плохом самочувствии учащиеся должны немедленно сообщать об этом учителю или лаборанту.

12. При возникновении в кабинете во время занятий аварийных ситуаций (пожар, появление сильных посторонних запахов) не допускать паники и подчиняться только указаниям учителя.

## § 21.7

2. Твердое тело начинает светиться при температуре около 500 °С. При 900 °С тело имеет светло-желтый цвет.

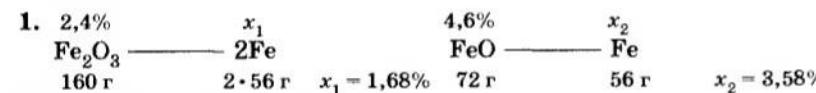
3. Прочность химической связи в природном соединении алюминия — оксиде очень высока, что требует большой затраты энергии на его восстановление. Природные оксиды железа восстанавливаются значительно легче. Поэтому железо дешевле.

4. Железо может проявлять валентности II(+), III(+) и VII(+)(рис.О.5).

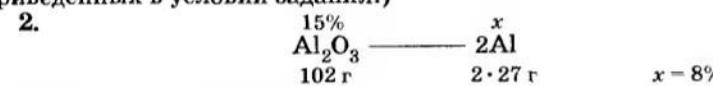
9. По общему правилу названия солей оксокислот — ферраты.

10. Смесь оксидов, образующаяся на поверхности железа и его сплавов при высокой температуре в атмосфере воздуха. В учебной практике железной окалиной называют соединение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## § 21.8



Всего 5,8%. (Ответ округлен в соответствии с точностью чисел, приведенных в условии задания.)



3. Красно-коричневый.

4.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладает ферромагнетизмом, который отсутствует у оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ .

5. Обычно уголь содержит большое количество серы, малейшие примеси которой в чугуне и стали сильно ухудшают свойства последних.

8. Реакция в промышленной установке должна происходить не с максимальной, а оптимальной скоростью. Кроме того, при слишком интенсивном горении температура может повыситься настолько, что не выдержат изоляционные (огнеупорные) и конструкционные материалы.

9. В конвертер для выплавки стали загружают не только чугун, но и железный лом.

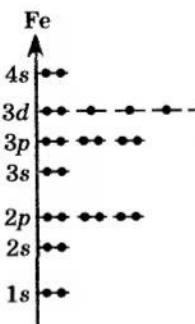


Рис. О.5. Энергетическая диаграмма атома Fe

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 15. Вспомним прошлый год . . . . .	3
ГЛАВА 16. Строение вещества . . . . .	14
§ 16.1. Кристаллическая решетка . . . . .	15
§ 16.2. Молекулярные кристаллы . . . . .	18
§ 16.3. Атомные кристаллы . . . . .	21
§ 16.4. Ионные кристаллы . . . . .	24
§ 16.5. Жидкое состояние . . . . .	26
§ 16.6. Жидкие кристаллы . . . . .	28
ГЛАВА 17. Электролиты . . . . .	30
§ 17.1. Электролиты и неэлектролиты . . . . .	30
§ 17.2. Кислоты и основания . . . . .	36
§ 17.3. Обратимые реакции . . . . .	38
§ 17.4. Сильные и слабые электролиты . . . . .	41
§ 17.5. Реакции в растворах электролитов . . . . .	44
§ 17.6. Кислоты как электролиты . . . . .	51
§ 17.7. Основания как электролиты . . . . .	54
§ 17.8. Соли как электролиты . . . . .	56
ГЛАВА 18. От натрия до аргона . . . . .	58
§ 18.1. Электронное строение и свойства атомов химических элементов 3-го периода . . . . .	58
§ 18.2. Валентность и электронное строение атомов . . . . .	61
§ 18.3. Ионная и ковалентная связь . . . . .	67
§ 18.4. Свойства оксидов и гидроксидов . . . . .	70
ГЛАВА 19. Химия элементов-неметаллов . . . . .	78
§ 19.1. Сера . . . . .	78
§ 19.2. Химическое равновесие . . . . .	82
§ 19.3. Катализ . . . . .	85
§ 19.4. Серная кислота и ее соли . . . . .	88
§ 19.5. Азот как простое вещество . . . . .	96
§ 19.6. Аммиак. Аммиачная вода . . . . .	99
§ 19.7. Оксиды азота . . . . .	105
§ 19.8. Азотная кислота . . . . .	107
§ 19.9. Фосфор и его соединения . . . . .	115

§ 19.10. Углерод и его соединения .....	123
§ 19.11. Гидролиз солей .....	137
§ 19.12. Кремний и его соединения .....	140
<b>ГЛАВА 20. Введение в органическую химию .....</b>	<b>146</b>
§ 20.1. Предмет органической химии.....	146
§ 20.2. Еще раз об углероде.....	149
§ 20.3. Строение углеводородов. 1. Гомологи.....	152
§ 20.4. Строение углеводородов. 2. Изомеры .....	155
§ 20.5. Строение углеводородов. 3. Ненасыщенные углеводороды	158
§ 20.6. Углеводороды в природе .....	162
§ 20.7. Углеводороды как топливо .....	164
§ 20.8. Нефть .....	169
§ 20.9. Продукты переработки углеводородов .....	174
§ 20.10. Спирты. Кислоты. Эфиры .....	178
§ 20.11. Жиры. Белки. Углеводы .....	181
<b>ГЛАВА 21. Химия элементов-металлов.....</b>	<b>187</b>
§ 21.1. Ряд активности металлов .....	187
§ 21.2. Металлические свойства .....	190
§ 21.3. Алюминий.....	194
§ 21.4. Кальций .....	199
§ 21.5. <i>d</i> -Элементы .....	207
§ 21.6. Свойства <i>d</i> -элементов .....	209
§ 21.7. Железо и его соединения .....	211
§ 21.8. Производство чугуна и стали .....	216
<b>ГЛАВА 22. Практические занятия и лабораторные опыты ..</b>	<b>221</b>
<b>Практические занятия .....</b>	<b>221</b>
Практическое занятие № 1.	
Решение экспериментальных задач по теме «Реакции в растворах электролитов» .....	221
Практическое занятие № 2.	
Изучение влияния условий на скорость химических реакций	222
Практическое занятие № 3.	
Получение аммиака и изучение его свойств.	
Ознакомление со свойствами водного раствора аммиака .....	223
Практическое занятие № 4.	
Распознавание минеральных удобрений .....	225
Практическое занятие № 5.	
Получение оксида углерода (IV) и изучение его свойств.	
Распознавание карбонатов.....	228
Практическое занятие № 6.	
Решение экспериментальных задач по разделу «Неметаллы»	229
<b>Практическое занятие № 7.</b>	
Качественное определение углерода и водорода в органических веществах. ....	230
Практическое занятие № 8.	
Получение этилена и изучение его свойств .....	232
Практическое занятие № 9.	
Изучение свойств железа и его соединений.....	233
Практическое занятие № 10.	
Решение экспериментальных задач по разделу «Металлы» ..	235
<b>Лабораторные опыты .....</b>	<b>236</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>253</b>
Правила по технике безопасности при работе в химическом кабинете .....	253
<b>Ответы на задания .....</b>	<b>257</b>

*Учебное издание*

**Гузей Леонид Степанович  
Сорокин Владимир Валентинович  
Суровцева Римма Петровна**

**ХИМИЯ  
9 класс**

*Учебник для общеобразовательных учреждений*

Ответственный редактор *Н. В. Стрелецкая*  
Художественное оформление *С. И. Кравцова*  
Художник *Е. А. Адамов*  
Художественный редактор *С. И. Кравцова*  
Технический редактор *В. Ф. Козлова*  
Компьютерная верстка *Г. М. Татаринова*  
Корректор *Е. Е. Никулина*

Изд. лиц. № 061622 от 07.10.97.

Подписано к печати 15.04.03. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Гарнитура «Школьная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,0.  
Тираж 80 000 экз. Заказ № 0306410.

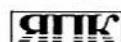
ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

По вопросам приобретения продукции издательства «Дрофа»  
обращаться по адресу: 127018, Москва, Сущевский вал, 49.  
Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (095) 795-05-52.

Торговый дом «Школьник».  
109172, Москва, ул. Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А.  
Тел.: (095) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.

Магазин «Переплетные птицы».  
127018, Москва, ул. Октябрьская, д. 89, стр. 1.  
Тел.: (095) 912-45-76.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в ОАО «Ярославский полиграфкомбинат»  
150049, Ярославль, ул. Свободы, 97.



**Учительская страничка**

**Уважаемый учитель химии!**

Издательство «Дрофа» предлагает вашему вниманию учебно-методический комплект авторов Л. С. Гузей и других. Эти пособия разработаны в соответствии с современными образовательными стандартами и школьными программами.

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКТ ПО ХИМИИ**

**Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева. «Химия».**

Учебник. 8 класс.

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей. «Химия».**

Тетрадь для практических занятий. 8 класс.

**Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева. «Химия».**

Учебник. 9 класс.

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей. «Химия».**

Тетрадь для практических занятий. 9 класс.

**Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева. «Химия».**

Краткий курс. 8—9 классы.

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей. «Химия».**

Методическое пособие. 8—9 классы.

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей. «Химия».**

Контрольные работы. 8—9 классы.

**Р. П. Суровцева и др. «Химия».**

Тесты. 8—9 классы.

**Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева. «Химия».**

Учебник. 10 класс.

**Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева. «Химия».**

Учебник. 11 класс.

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей. «Химия».**

Методическое пособие. 10—11 классы.

**Р. П. Суровцева и др. «Химия».**

Тесты. 10—11 классы.

**По вопросам оптовых закупок учебной литературы обращайтесь  
в отдел реализации издательства «Дрофа».**

Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51, 795-05-52. Адрес: 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

Оптово-розничную продажу книг производят:

Торговый дом «Школьник» по адресу:

Москва, ул. Малые Каменщики (м. «Таганская», радиальная), д. 6, стр. 1А.

Телефоны для справок: (095) 912-15-16, 911-70-24, 912-45-76.

Вы также можете подписаться на книги издательства «Дрофа» в любом почтовом  
отделении РФ. Спрашивайте каталог «Учебники».

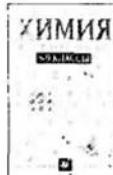
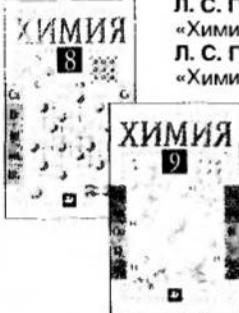
Оперативная информация об издательстве в глобальной сети Интернет —  
по адресу <http://www.drofa.ru>. E-mail: [info@drofa.msk.ru](mailto:info@drofa.msk.ru)

## Учительская страницка

**Л. С. ГУЗЕЙ, В. В. СОРОКИН, Р. П. СУРОВЦЕВА.  
«ХИМИЯ».**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКТ ДЛЯ 8—11 КЛАССОВ**

Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева.  
«Химия». Учебник. 8 класс.  
Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева.  
«Химия». Учебник. 9 класс.



Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей.  
«Химия». Методическое пособие. 8—9 классы.

Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева.  
«Химия». Учебник. 10 класс.  
Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р. П. Суровцева.  
«Химия». Учебник. 11 класс.



Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей.  
«Химия». Методическое пособие. 10—11 классы.

**Н**астоящие учебники разработаны на основе современных подходов к преподаванию дисциплины, соответствуют действующим программам и реализуют концентрический принцип построения.

Учебники 8—9 классов представляют собой законченный курс (включая и неорганическую химию), рассчитанный на 2 (I уровень) — 3 (II уровень) часа в неделю. Содержание учебников включает в себя два уровня: первый (базовый) и второй (углубленный) — для тех, кто хочет изучать химию, с тем чтобы получить широкое естественнонаучное образование.

Учебник 10 класса посвящен неорганической химии, количественным характеристикам химических реакций, а учебник для 11 классов — органической химии. Он основан на вводном курсе, изложенном в 9 классе. Это позволило по-новому построить изложение материала. Отпала нужда в строгой последовательности введения новых понятий и классов соединений. Появилась возможность излагать материал по каждому классу целиком, включая еще не пройденные вещества. Курс 10—11 классов также включает в себя два уровня сложности.

В комплекте с учебниками издаются методические пособия с тематическим планированием для учителей, сборники контрольных работ для 8—9 классов, тетради для практических работ 8—9 классов.

## Учительская страницка

### ТЕСТЫ



**Р. П. Суровцева и др.**  
«Новые тесты».  
8—9 классы.



**Р. П. Суровцева и др.**  
«Новые тесты».  
10—11 классы.

Предлагаемые тестовые задания позволяют провести объективную независимую оценку уровня обученности учащихся в соответствии с обязательным минимумом содержания образования.

В данных пособиях представлены **итоговые тесты** в виде таблиц, оглавленных «Спецификация теста», в которых приводится перечень контролируемых элементов знаний с указанием номеров тестовых заданий. Всего оба сборника содержат 24 задания для 8 класса, 30 для 9 класса, 24 задания за курс органической химии (10 класс) и 27 тестов за курс химии средней общеобразовательной школы (11 класс). Тесты состоят из разноуровневых заданий, позволяющих выявить навыки практического использования химических знаний и овладения основными понятиями школьного курса химии.

Ко всем заданиям в конце пособий даны ответы.

### ТЕТРАДИ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей.** «Химия. Тетрадь для практических занятий». 8 класс. К учебнику «Химия 8».

**Р. П. Суровцева, Л. С. Гузей.** «Химия. Тетрадь для практических занятий». 9 класс. К учебнику «Химия 9».

Тетради для практических занятий помогут учащимся успешно провести практическую работу по химии, получить вещества, изучить его свойства: физические и химические.

Предлагаемый материал содержит десять трехвариантных, разноуровневых практических занятий (за исключением работы № 1) по курсу химии за 8 класс и одиннадцать за 9 класс. Последняя работа — итоговая за курс химии 9 класса.

Вариант 1 соответствует минимуму знаний; вариант 2 — базовому уровню знаний, умений и навыков; вариант 3 — знаниям, умениям и навыкам учащихся выше базового уровня.

Практические занятия проводятся с целью закрепить пройденный материал и изучить новый.



## Учительская страничка

### Экзаменационные сборники

**Н. Н. Гара, Н. И. Габрусева.** «Сборник задач для проведения устного экзамена по химии за курс основной школы». 9 класс.

**Н. Н. Гара, Н. И. Габрусева.** «Сборник задач для проведения устного экзамена по химии за курс средней школы». 11 класс.

**С**борники предназначены для проведения устного экзамена по химии с использованием открытых текстов заданий.

Учителя могут использовать сборники для работы с учащимися в течение года при организации работы школьников на уроках и дома.

Ответы к заданиям позволят учащимся использовать сборники в ходе самостоятельной подготовки к экзамену.

Сборники рекомендованы Министерством образования Российской Федерации.



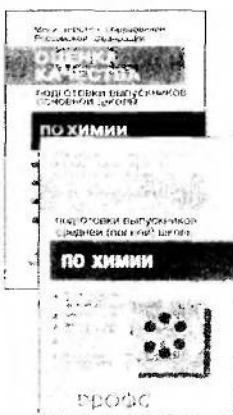
### Издания Министерства образования РФ

**«Химия. Оценка качества подготовки выпускников основной школы».**

**«Химия. Оценка качества подготовки выпускников средней (полной) школы».**

**С**борники из серии официальных изданий Министерства образования РФ включают обязательный минимум содержания образования, примерную программу, перечень требований к уровню подготовки выпускников, образцы заданий для проверки уровня подготовки.

Книги помогут организовать контроль за успеваемостью класса и готовностью учащихся к экзаменам и аттестациям. Пособия позволят педагогу своевременно внести необходимые корректизы в ход учебного процесса.



## Учительская страничка

### СПРАВОЧНИКИ И СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**«Химия». Большой справочник для школьников и поступающих в вузы.**

**У**никальный учебный справочник объединяет практически весь материал, который относится к изучению и преподаванию школьного курса химии. В него вошли:

- краткое изложение всех разделов школьного курса химии с 8 по 11 класс, составленное известными авторами школьных учебников;
- справочные материалы, включающие сведения об основных химических законах и превращениях, а также словарь основных терминов и понятий;
- контрольные и проверочные работы, тестовые задания;
- задачи, вопросы и упражнения по основным разделам школьного курса химии;
- основные приемы решения задач;
- примерные билеты и ответы по химии для устной итоговой аттестации выпускников 9 и 11 классов.

Эта замечательная книга окажет вам неоценимую помощь при подготовке к контрольной работе, опросу или зачету, станет настоящей палочкой-выручалочкой, когда до выпускного школьного экзамена или вступительного экзамена в вуз остались считанные часы.

