

В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко,
А. А. Дроздов, В. В. Лунин

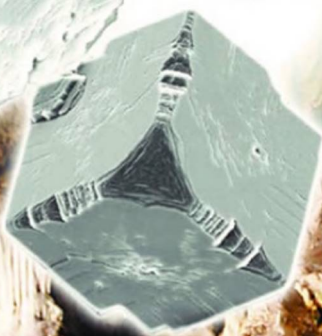
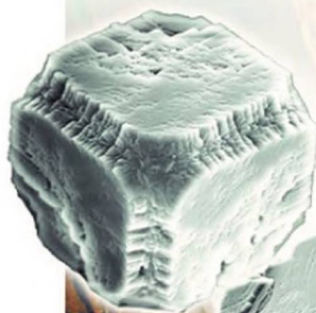
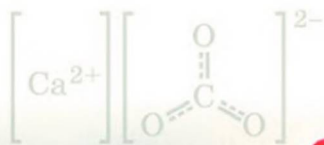
ХИМИЯ



УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ

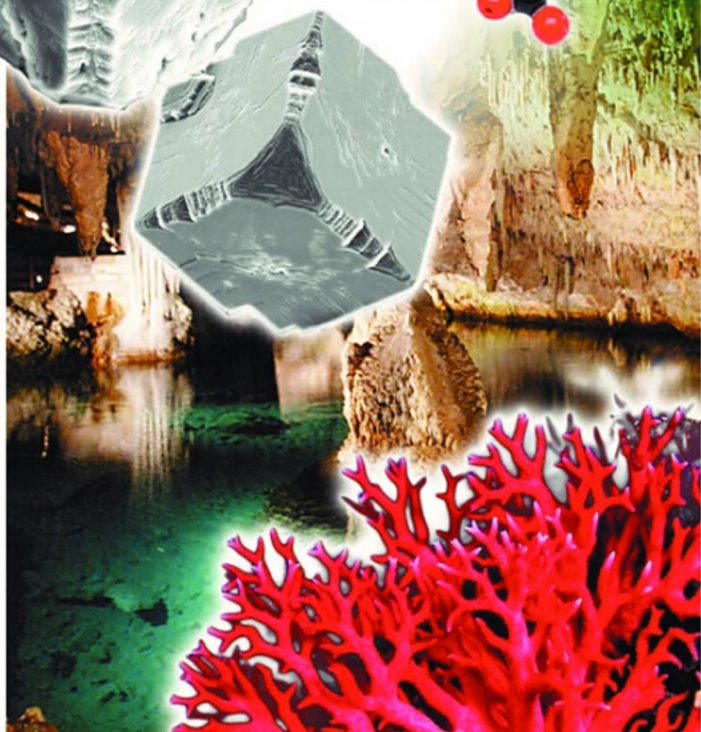
11

класс



ВЕРТИКАЛЬ

 ДРОФА



В. В. Ерёмин, Н. Е. Кузьменко,
А. А. Дроздов, В. В. Лунин

ХИМИЯ

Учебник

Рекомендовано
Министерством
образования и науки
Российской Федерации

4-е издание, стереотипное



Москва



2018

УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ

11

к л а с с



УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72
Е70

Еремин, В. В.

Е70 Химия. Углубленный уровень. 11 кл. : учебник / В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко, А. А. Дроздов, В. В. Лунин. — 4-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2018. — 478, [2] с. : ил. — (Российский учебник).

ISBN 978-5-358-21739-3

Учебник написан преподавателями химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и продолжает курс химии для старшей школы, изложенный в учебнике «Химия. Углубленный уровень. 10 класс» данного авторского коллектива. Учебник предназначен для изучения химии на углублённом уровне.

Учебник соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту среднего (полного) общего образования.

**УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72**

ISBN 978-5-358-21739-3

© ООО «ДРОФА», 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие одиннадцатиклассники!

Вы перешли в последний, выпускной класс. Ровно через год почти все из вас продолжат обучение, но уже не в средней, а в высшей школе. А для этого требуются систематические занятия, планомерная подготовка к экзаменам.

Нам приятно, что вы выбрали химию в качестве предмета для углублённого изучения. Это означает, что вас интересует эта наука и связанные с ней смежные дисциплины — медицина, фармакология, молекулярная биология и др.

На фотографии, помещённой рядом, вы видите высотное здание Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова — первого вуза страны, недавно отметившего своё 250-летие. Созданное выдающимися зодчими ушедшей эпохи грандиозное здание символизирует большой вклад отечественных учёных в развитие науки и образования. Оно живописно расположено над Москвой-рекой, на вершине холма, с которого открывается прекрасный вид на центр столицы. Такое мироощущение красоты и величия присуще каждому из нас. Однако на окружающий мир можно взглянуть и по-другому, зная, что он состоит из веществ. Интересно, сколько химических соединений вы видите на этой фотографии? Какие вещества входят в состав кирпича и цемента, из которых построено здание? Из какого материала выполнен шпиль, отлита монументальная скульптура, украшающая портик? Что придаёт зелёный цвет траве и листе?



В первом полугодии вы завершите изучение неорганической химии, начатое в 8 классе и продолженное в 9-м.

Следующий раздел курса познакомит вас с основами теоретической химии — строением атома, химической связью, закономерностями протекания химических реакций. Вы узнаете, например, почему золото, в отличие от большинства других металлов, не может окислиться на воздухе ни при каких условиях, а вот происходящую незаметно для нашего глаза реакцию алюминия с кислородом можно существенно ускорить нагреванием и измельчением металла. Полученные знания вы сможете применить, анализируя технологические схемы важнейших производств — серной кислоты, аммиака, чёрной и цветной металлургии, метанола. Помните, что промышленный синтез существенно отличается от получения веществ в лабораториях. Вы узнаете также, что химические производства могут быть безопасными, и познакомитесь с новым философским подходом к химическому производству — «зелёной» химией.

В книге рассказано и о практическом применении химических знаний в различных областях жизни — в медицине, строительстве, при приготовлении пищи и даже в реставрации.

Параграфы и абзацы, выделенные в учебнике синим цветом, содержат дополнительный материал. Задачи повышенной трудности помечены значком «♦».

Работая с учебником, постоянно оценивайте свои достижения. Если изучаемый материал окажется для вас слишком сложным, обратитесь за помощью к учителю или воспользуйтесь дополнительной литературой и ресурсами Интернета, приведёнными в разделе «За страницами учебника».

Мы желаем вам успеха в этом нелёгком, но интересном и увлекательном труде!

Авторы

§ 1

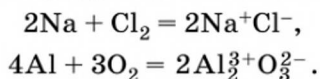
Классификация простых веществ. Водород

Движущей силой химических реакций с участием простых веществ является стремление атомов элементов приобрести более устойчивую электронную конфигурацию. В роли таковой выступает двухэлектронная оболочка $1s^2$, соответствующая атому гелия, или восьмиэлектронная оболочка (октет), состоящая из двух s - и шести p -электронов ns^2np^6 ($n > 1$). Атомы, имеющие эти электронные конфигурации, расположены в главной подгруппе VIII группы Периодической системы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон). Они необычайно устойчивы и с трудом вступают в химические реакции. Чтобы подчеркнуть это, образующие их простые вещества называют *инертными* или *благородными газами*. Первые три инертных газа вообще не образуют химических соединений, а более тяжёлые способны реагировать с наиболее активным неметаллом — фтором. Так, фторирование ксенона в зависимости от условий приводит к образованию фторидов ксенона XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 .

Как вы знаете, атомы элементов, а также соответствующие им простые вещества подразделяют на металлы и неметаллы. В атомах практически всех элементов-металлов на внешнем энергетическом уровне находится не более четырёх электронов, поэтому металлы легко отдают электроны, т. е. проявляют свойства восстановителей. Общие физические и химические свойства простых веществ — металлов также во многом объясняются их электронным строением. Так, в простых веществах — металлах молекулы отсутствуют, связи между атомами осуществляются посредством общих электронов, одновременно принадлежащих всему куску металла.

Атомам большинства элементов-неметаллов до приобретения электронной конфигурации ближайшего инертного газа не хватает от одного до четырёх электронов. Поэтому атомы этих элементов стремятся достичь устойчивой электронной конфигурации инертного газа, присоединяя один или несколько электронов. Если атом неметалла вступает во взаимодействие с атомом другого неметалла, то происходит обобществление электронов, т. е. возникает ковалентная связь.

Примером служит образование молекулы Cl_2 из двух атомов хлора или атомного кристалла кварца из атомов кремния и кислорода. Взаимодействие атома неметалла с атомом металла сопровождается переходом электрона. В результате этого атомы приобретают заряд, т. е. становятся ионами:

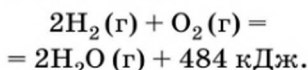


Инертные газы, характеризующиеся полностью заполненной электронной оболочкой, традиционно относят к неметаллам.

Атомы элементов-металлов в Периодической системе расположены в начале периодов, а также в побочных подгруппах. Атомы элементов-неметаллов находятся в конце периодов. Особое положение в Периодической системе занимает первый элемент — водород. Формально он может занимать любую из клеток в первом ряду до гелия. Обычно водород помещают в первую группу, исходя из того, что он имеет электронную конфигурацию $1s^1$, соответствующую общей электронной конфигурации щелочных металлов ns^1 . Однако в отличие от других элементов первой группы водород — неметалл, легко образующий двухатомные молекулы. Высказываются предположения, что при высоких давлениях водород может переходить в металлическое состояние, но «металлический водород» до сих пор не получен. *Энергия ионизации* атома водорода, иначе говоря, энергия отрыва электрона от атома с образованием положительно заряженного иона, значительно выше, чем у щелочных металлов. В атоме водорода до завершения внешнего электронного слоя не хватает одного электрона, что роднит его с галогенами — элементами главной подгруппы VII группы. Подобно галогенам, простое вещество — водород состоит из двухатомных молекул. Однако для водорода, в отличие от галогенов, окислительные свойства нехарактерны. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому (*энергия сродства к электрону*), у водорода оказывается значительно ниже, чем у элементов главной подгруппы VII группы. Подобно элементам главной подгруппы IV группы, в атоме водорода внешний энергетический уровень заполнен наполовину, а это означает, что водород имеет тенденцию как отдавать, так и принимать электроны.

При взаимодействии с неметаллами, например галогенами, кислородом, серой, азотом, он ведёт себя как восстановитель (напишите уравнения реакций). С бором, кремнием и фосфором водород непосредственно не реагирует, водородные

соединения этих элементов получают косвенным путём. Горение водорода в кислороде (рис. 1) сопровождается выделением значительного количества теплоты:



При этом происходит неупорядоченный перенос электронов от молекул водорода, служащего топливом, к молекулам окислителя — кислорода. Выделяющаяся в ходе реакции энергия хаотично рассеивается в виде тепла.

А что будет, если этот процесс упорядочить, т. е. заставить электроны двигаться строго в одном направлении? Направленное движение электронов, как вы знаете, называют электрическим током. Устройство для преобразования химической энергии в электрическую с помощью реакций окисления дешёвых видов топлива называют *топливным элементом*. Основу его составляют два электрода, на которых происходят полуреакции окисления и восстановления. В водородно-кислородном элементе (рис. 2) электроды имеют вид тонких пористых дисков 1, полученных прессованием и спеканием никелевого порошка с катализатором. Одной стороной каждый электрод соприкасается с раствором электролита 2, а с другой стороны к нему под давлением подаётся газ — кислород 3 или водород 4. При замыкании цепи возникает электрический ток: на катоде происходит восстановление молекул кислорода с образованием гидроксид-ионов, которые переходят в раствор электролита. На аноде молекулы водорода вступают в реакцию с гидроксид-ионами электролита, окисляясь до молекул воды, которые переходят в раствор. Такие топливные элементы, для увеличения мощности соединённые в батареи, находят применение в космических кораблях и подводных лодках.

Восстановительные свойства водород проявляет также в реакциях со сложными веществами. Оксиды меди, ртути, серебра, свинца при этом сразу переходят в простые вещества:

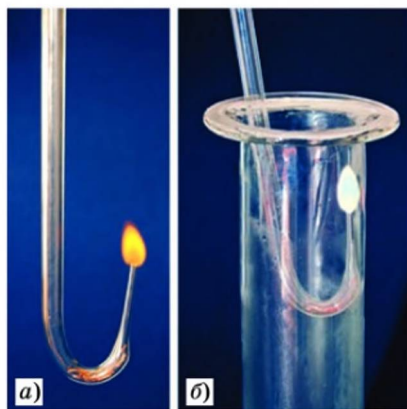
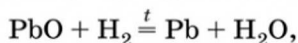


Рис. 1. Горение водорода в кислороде (а) и хлоре (б)

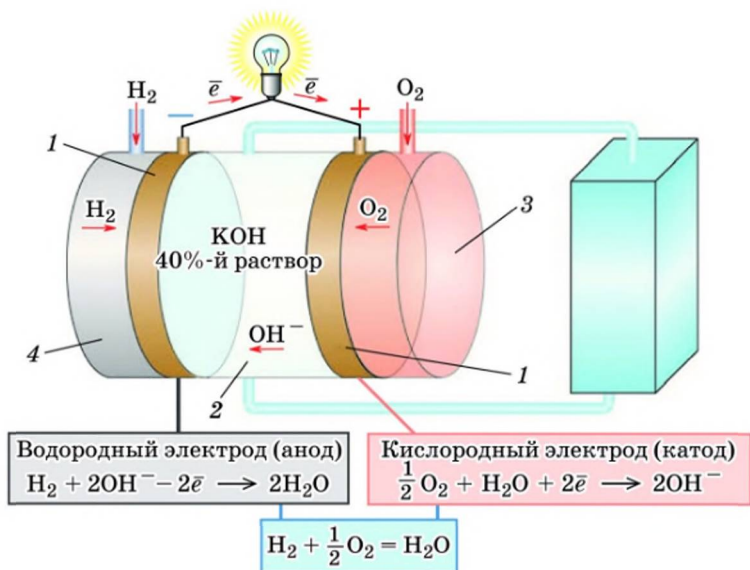
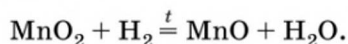


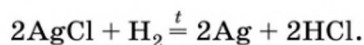
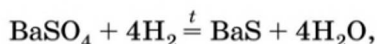
Рис. 2. Водородно-кислородный топливный элемент

оксиды марганца(IV) и железа(III) — в оксиды с более низкой степенью окисления:

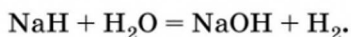


Лишь избыток водорода и очень сильное нагревание позволяют восстановить их до простых веществ. Оксиды активных металлов (натрия, калия, кальция, алюминия) с водородом не взаимодействуют.

Некоторые соли также могут быть восстановлены водородом. Например, сульфаты щелочноземельных металлов при прокаливании в атмосфере водорода превращаются в сульфиды, а соли ртути и серебра восстанавливаются до металла:



В реакциях с активными металлами водород выступает в роли окислителя. Образующиеся при этом вещества — гидриды, например гидрид натрия NaNH_2 , гидрид кальция CaH_2 , представляют собой серые порошки, разлагающиеся водой:



Они проявляют свойства восстановителей. В лабораторной практике с этой целью используют комплексные гидриды, например боргидрид натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$ или алюмогидрид лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какими общими свойствами обладают химические элементы-металлы; простые вещества — металлы; химические элементы-неметаллы; простые вещества — неметаллы?
2. Почему водород иногда одновременно помещают в I и VII группы Периодической системы?
3. Какие свойства водорода типичны для металлов; неметаллов?
4. Как изменяется энергия ионизации в ряду: а) $\text{Li}—\text{Na}—\text{K}$; б) $\text{Na}—\text{Mg}—\text{Al}—\text{Si}—\text{P}—\text{S}$?
5. Вспомните, какими способами получают водород в лаборатории, в промышленности. Запишите уравнения реакций.
6. Опишите принцип действия водородно-кислородного топливного элемента.
7. Мелкий порошок гидроксида кальция на воздухе воспламеняется. Запишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель.
8. Определите массу воды, образующейся при взрыве смеси 12 л водорода и 12 л кислорода (объёмы определены при н. у.).
9. Сколько граммов натрия и какой объём воды необходимо взять для получения 11,2 л водорода (н. у.) и 10% -го раствора гидроксида натрия?
10. При восстановлении водородом 4,975 г оксида металла(II) было получено 3,91 г металла. Какой оксид участвовал в реакции? Какой объём водорода (н. у.) был израсходован?
11. Резиновый шарик, наполненный водородом, со временем сдувается, даже если он плотно завязан. Как это можно объяснить?
12. Для получения водорода использовали реакцию цинка с кислотой. Сколько граммов магния нужно взять, чтобы получить объём водорода, который способен выделить цинк массой 10 г?

§ 2

Галогены

Галогенами называют химические элементы главной подгруппы VII группы Периодической системы — фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I (рис. 3) и астат At. Слово «галогены» образовано от двух греческих корней: *гал* (*галс* — соль) и *ген* (*ген-нао* — рождаю) — и означает «рождающие соли». В XIX в. хлор так и называли — солерод, подчёркивая его способность реагировать с металлами с образованием хлоридов — солей

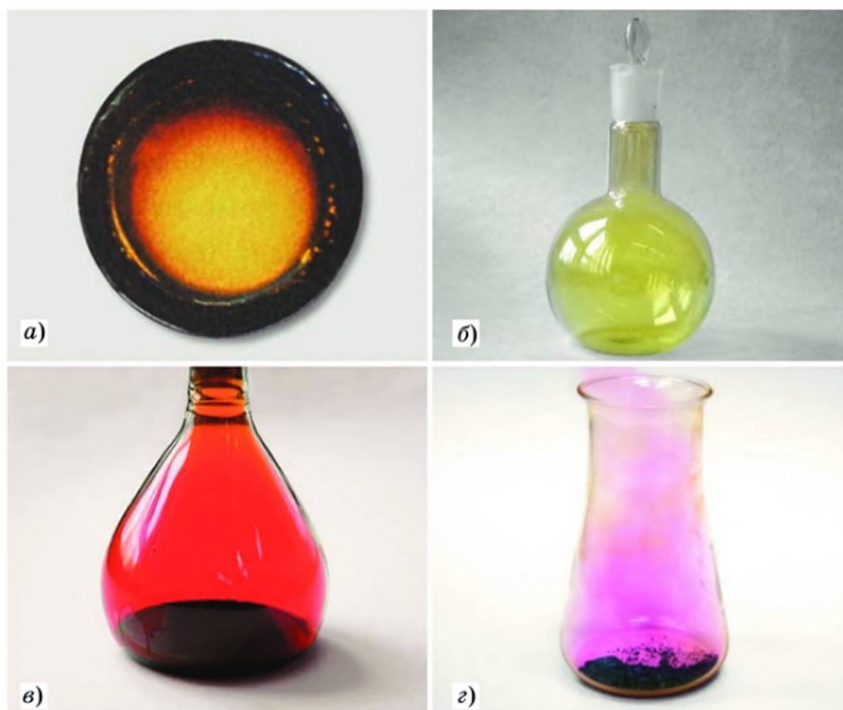


Рис. 3. Галогены: разрез трубы, заполненный фтором (а); колбы с хлором (б), бромом (в), иодом (г)

соляной кислоты. Аналогичные свойства характерны и для других галогенов.

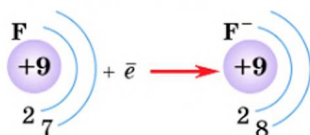
Изучение группы родственных химических элементов начинают с общей характеристики, включающей сравнение размеров их атомов, электронных конфигураций, возможных степеней окисления, свойств простых веществ. Галогены — типичные неметаллы. В Периодической системе они расположены в конце периодов, перед инертными газами. При движении вниз по подгруппе, т. е. при переходе от фтора к астату, возрастают относительная атомная масса элемента и радиус атома, уменьшается электроотрицательность (ЭО), ослабевают неметаллические свойства и окислительная активность (табл. 1).

Число валентных электронов в атоме равно номеру группы, в которой находится элемент. Таким образом, атомы галогенов содержат по семь электронов на внешнем энергетическом уровне, и до его завершения им недостаёт одного электрона.

Общая характеристика галогенов

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Фтор F	9	19	0,064	3,98	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);"> Возрастают неметаллические и окислительные свойства </div> <div style="margin-left: 10px;">↑</div> </div>
Хлор Cl	17	35,5	0,099	3,16	
Бром Br	35	80	0,114	2,96	
Иод I	53	127	0,133	2,66	
Астат At	85	210	Нет данных	2,2	

Фтор обладает наибольшей электроотрицательностью, поэтому для него характерны лишь две степени окисления — 0 (в молекуле F_2) и -1 (во всех соединениях). Остальные галогены способны проявлять как отрицательные (с металлами и водородом), так и положительные (с фтором и кислородом) степени окисления. Низшая степень окисления галогенов (-1) соответствует присоединению электрона. При этом галоген приобретает конфигурацию инертного газа:



Атом, присоединяющий электроны, называют окислителем. Галогены, в особенности фтор, — сильные окислители.

В соединениях с типичными металлами галогены находятся в виде отрицательно заряженных ионов (галогенид-ионов). Галогениды представляют собой соли и имеют ионную кристаллическую решётку. Водородные соединения галогенов (галогеноводороды) состоят из молекул с полярной ковалентной связью. Их водные растворы проявляют свойства кислот. В кислородных соединениях атомы галогенов находятся в положительных степенях окисления (от $+1$ до $+7$); связь между атомами галогена и кислорода — ковалентная полярная.

Простые вещества — галогены состоят из двухатомных молекул. С ростом их молекулярной массы увеличивается

плотность, возрастают температуры плавления и кипения: фтор и хлор при комнатной температуре газообразны, бром — жидкость, а иод — твёрдое вещество. В семействе галогенов наблюдается также закономерное изменение химических свойств простых веществ. Наиболее сильным окислителем является фтор, а самым слабым — иод. Это проявляется, например, при взаимодействии галогенов с водородом. Так, реакция фтора с водородом протекает со взрывом даже в темноте, хлор реагирует с водородом только на ярком свете, бром и иод — лишь при нагревании. Те же закономерности характерны и для реакций со сложными веществами, например с водой. В атмосфере фтора вода горит, хлор лишь медленно взаимодействует с ней, а бром и иод практически не реагируют.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

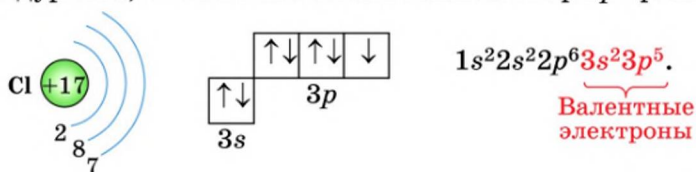
1. Перечислите химические элементы — галогены и дайте их краткую характеристику: выпишите их символы в столбик, укажите, металлы это или неметаллы, изобразите схемы строения их атомов, при помощи вертикальных стрелок обозначьте направления роста радиуса атома, электроотрицательности, усиления неметаллических свойств.
2. Охарактеризуйте галогены — простые вещества: укажите стрелками направления роста температур кипения и плавления, плотности, окислительной способности.
3. Какой из галогенов является наиболее сильным окислителем? Напишите уравнение реакции хлора с водородом, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.
4. Определите число протонов, нейтронов и электронов в нуклиде ^{19}F .
5. Хлор встречается в природе в виде двух изотопов с массовыми числами 35 и 37. Используя точное значение относительной атомной массы хлора, определите молярные доли изотопов в природной смеси.
6. Смесь из 4 л водорода и 2 л хлора взорвали. Изменился ли объём смеси?

§ 3 Хлор

Хлор расположен в 3-м периоде, главной подгруппе VII группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В природе он встречается исключительно в виде соединений, преимущественно хлоридов — солей соляной

кислоты. Из них наиболее распространён хлорид натрия (каменная соль), образующий в районе Соликамска мощные пласты толщиной до полутора километров. Большинство солей, содержащих хлор, хорошо растворимы в воде, поэтому они вымываются водой из горных пород и уносятся реками в моря и океаны. В морской воде содержание хлорид-ионов может достигать нескольких процентов.

Атом хлора содержит 17 электронов, которые распределены по трём энергетическим уровням. На внешнем уровне 7 валентных электронов, один из них неспаренный. Из семи валентных электронов атома хлора два расположены на *s*-подуровне, а оставшиеся пять занимают три *p*-орбитали:



Частицы, содержащие неспаренный электрон, неустойчивы и легко объединяются в молекулы. При этом два неспаренных электрона образуют общую электронную пару, одновременно принадлежащую обоим атомам, тем самым атомы достраивают внешний уровень до октета.

Обратный процесс — распад молекул хлора на атомы — протекает при температуре выше 1000 °С или при облучении светом.

В лабораторных условиях хлор получают из соляной кислоты, действуя на неё окислителем — перманганатом калия KMnO_4 , бертолетовой солью KClO_3 или оксидом марганца(IV) MnO_2 . Проведём опыт. Поместим в пробирку несколько кристалликов перманганата калия, прильём соляную кислоту и слегка нагреем смесь. Постепенно пробирка заполнится зеленовато-жёлтым газом. Это хлор, его название в переводе с греческого и означает «зеленовато-жёлтый».

Хлор — удушливый газ с характерным резким запахом, напоминающим запах хлорки. При охлаждении до -34 °С хлор превращается в жёлто-зелёную жидкость (рис. 4), а при -101 °С переходит в твёрдое состояние.



Рис. 4. Запаянная ампула с жидким хлором

В лаборатории для сжижения хлора используют смесь «сухого льда» с ацетоном. Куски «сухого льда» — твёрдого углекислого газа, испаряясь, поддерживают в сосуде температуру $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ (это температура возгонки CO_2). Для получения твёрдого хлора требуется более сильное охлаждение, например жидким азотом (т. кип. $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Хлор примерно в 2,5 раза тяжелее воздуха и опускается на дно сосуда, в котором его собирают. По сравнению с кислородом и водородом он значительно лучше растворим в воде — при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обычном давлении в одном объёме воды растворяется три объёма хлора. Водный раствор хлора называют *хлорной водой*. Свежеприготовленная хлорная вода имеет окраску и запах хлора.

Хлор — ядовитый газ. Даже в небольших концентрациях он раздражающе действует на слизистую оболочку дыхательных путей и вызывает кашель. В случае отравления хлором следует вдыхать пары смеси равных объёмов спирта и 10%-го раствора аммиака.

В лаборатории хлор получают в приборе, изображённом на рисунке 5. Он состоит из колбы, соединённой с капельной воронкой, и промывной склянки, заполненной дистиллированной водой. По количеству выделяющихся в ней пузырьков можно судить об интенсивности образования газа.

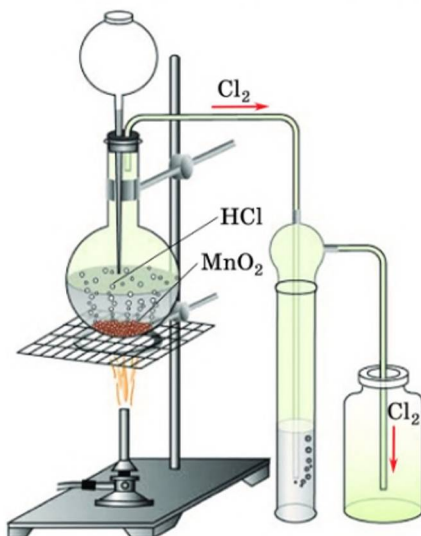
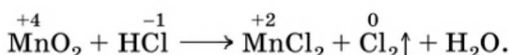


Рис. 5. Получение хлора в лаборатории

Опыт обязательно проводят в вытяжном шкафу. Для начала реакции к оксиду марганца(IV) из капельной воронки приливают такое количество соляной кислоты, чтобы она полностью его закрыла. Затем реакционную смесь аккуратно нагревают. Выделяющийся хлор проходит через промывалку и собирается в толстостенной склянке. Кислоту доливают по мере расходования. В ходе опыта вода в промывной склянке насыщается хлором — её также можно использовать для опытов. Когда весь оксид марган-

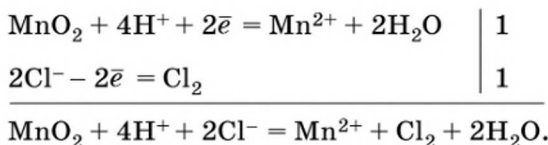
ца(IV) растворится в соляной кислоте, в колбе останется бесцветный раствор.



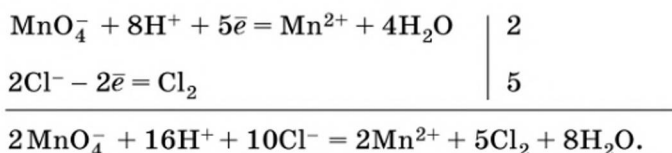
Эта реакция окислительно-восстановительная. Оксид марганца MnO_2 — окислитель, содержащий в нём $\overset{+4}{\text{Mn}}$ восстанавливается до $\overset{+2}{\text{Mn}}$. Восстановитель — соляная кислота, $\overset{-1}{\text{Cl}}$ окисляется до свободного хлора:



Для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, удобнее использовать метод электронно-ионного баланса:



Если оксид марганца(IV) в опыте по получению хлора заменить перманганатом калия, реакция энергично протекает уже при комнатной температуре:

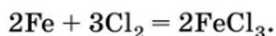


Хлор, подобно кислороду, является окислителем и поддерживает горение многих простых и сложных веществ. Не-

Лабораторный опыт 1. Получение хлора и изучение его свойств

На дно сухой пробирки опустите один-два кристаллика перманганата калия, прилейте к ним несколько капель 20%-й соляной кислоты. Что наблюдаете? Определите окраску выделяющегося газа на фоне листа белой бумаги. В какой части пробирки окраска интенсивнее? Сделайте вывод о плотности газа по сравнению с плотностью воздуха. Результаты наблюдений запишите в тетрадь.

которые вещества при внесении в сосуд с хлором воспламеняются. Убедимся в этом на опыте. Заполним хлором толстостенные склянки, на дно которых насыпан тонкий слой кварцевого песка. Разогреем на воздухе мелкие железные опилки так, чтобы они начали тлеть, а затем быстро внесём их в сосуд с хлором. Частишки железа раскаляются, испуская коричневый дым — мельчайшие кристаллы хлорида железа(III):

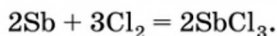


Во вторую склянку внесём порошок сурьмы (рис. 6). Сурьма реагирует с хлором настолько энергично, что её не требуется предварительно нагревать. Частишки сурьмы, взаимодействуя с хлором, раскаляются добела, образуя красивый



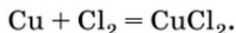
Рис. 6. Взаимодействие сурьмы с хлором

огненный дождь. После окончания реакции на стенках сосуда оседают белые кристаллы хлорида сурьмы(III):

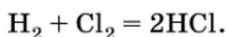


В избытке хлора возможно образование капель жидкости — хлорида сурьмы(V).

Опустим в третий сосуд с хлором раскалённую докрасна медную проволоку. Она ещё более раскаляется и сгорает, наполняя колбу бурым дымом, состоящим из частичек хлорида меди(II):



Подожжём на воздухе водород после его проверки на чистоту. Газоотводную трубку опустим в цилиндр, наполненный хлором (см. рис. 1, б). В атмосфере хлора водород продолжает гореть, однако пламя меняет окраску, становясь белым, с едва заметным зеленоватым оттенком. Постепенно сосуд наполняется хлороводородом, об образовании которого свидетельствует появление тумана у отверстия цилиндра:

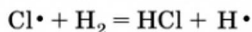


Взаимодействие водорода с хлором может протекать и иначе. Приготовим смесь равных объёмов газов в толстостенном грушевидном сосуде, который мы использовали для опытов с гремучим газом. Реакция не протекает. Теперь облучим сосуд ярким светом, например от фотовспышки. Раздастся оглушительный взрыв, напоминающий взрыв гремучего газа.

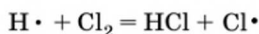
Установлено, что взаимодействие хлора с водородом протекает по цепному механизму. Под действием света часть молекул хлора распадается на атомы.



Они атакуют молекулы водорода, разрывая связь Н—Н.



Образующиеся атомы водорода вступают в реакцию с другими молекулами хлора.

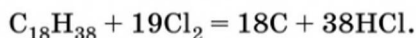


Атомы хлора вновь взаимодействуют с молекулами водорода и т. д., пока не закончится какой-либо из реагентов — хлор или водород.

Сходные процессы протекают и при взрыве гремучей смеси. Такие реакции называют *цепными*.

Интересно, что уголь, быстро сгорающий в кислороде, с хлором не реагирует. Хлор также не взаимодействует с кислородом и азотом, его соединения с этими неметаллами получают косвенным путём.

Хлор, подобно кислороду, способен окислять многие сложные вещества. Если в склянку с хлором внести зажжённую на воздухе парафиновую свечу, она продолжает гореть, но пламя становится гораздо более коптящим, так как образующийся углерод выделяется в виде сажи:



Влажный хлор обладает сильным отбеливающим действием. Заполним хлором две колбы, в одну из них нальём немного воды, а в другую — концентрированной серной кислоты (она поглощает водяной пар и делает газ сухим). В обе колбы внесём по кусочку окрашенной хлопчатобумажной ткани. В колбе с влажным хлором ткань постепенно теряет окраску и через некоторое время становится белой. В колбе с серной кислотой никаких изменений не происходит — хлор разрушает красители только в присутствии влаги.

Ежегодно в мире производится около 30 млн т хлора. Большая его часть расходуется на получение хлороводорода и соляной кислоты (рис. 7). Много хлора идёт на хлорирование



Рис. 7. Применение хлора

органических веществ. Так получают разнообразные пластмассы, средства защиты растений, красители, лекарства, растворители. Хлор используют в производстве хлорной извести, хлорамина, при отбеливании льняных и хлопчатобумажных тканей, бумаги. Но хлор непригоден для обесцвечивания шерсти и шёлка, так как эти волокна состоят из белков, с которыми хлор реагирует.

В небольших количествах хлор способен убивать болезнетворные бактерии, поэтому его, наряду с хлорамином и озоном, применяют для обеззараживания питьевой воды. Перед подачей в водопроводную сеть питьевую воду хлорируют, т. е. растворяют в ней немного хлора — не более 0,002 г на литр. Прежде чем хлорированная вода достигнет водопроводных кранов, весь содержащийся в ней хлор успевает превратиться в соляную кислоту. Её концентрация в водопроводной воде настолько мала, что она неощутима на вкус и безвредна для организма.

В промышленности хлор получают электролизом раствора поваренной соли. Электролизёр представляет собой вертикальный цилиндр, выполненный из стали и закрытый асбестовой крышкой (рис. 8). Катодом 1 в нём служит железная сетка, а анодом 2 — графитовый стержень. Между катодом и анодом помещена асбестовая диафрагма 3, через которую, фильтруясь, медленно проходит раствор. Скорость фильтрации регулируется разницей уровней растворов. Хлор и водород, образующиеся в ходе реакции, выделяются через особые отверстия. Так как в процессе электролиза уровень жидкости в аппарате убывает, в анодное пространство непрерывно подается крепкий раствор поваренной соли.

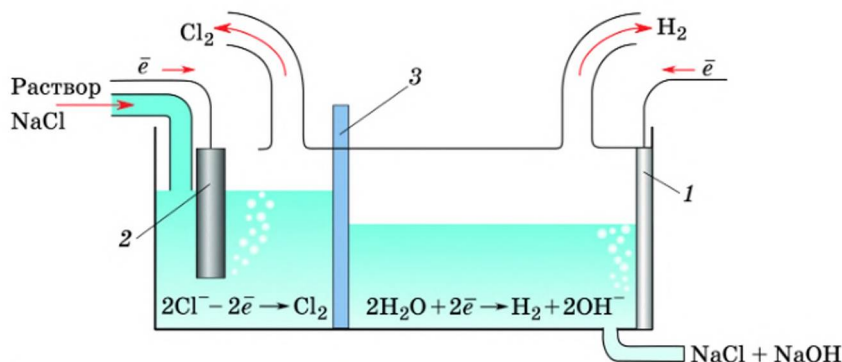
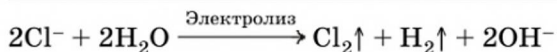
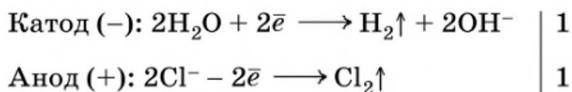
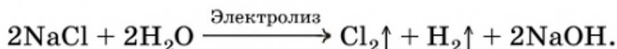


Рис. 8. Схема электролиза раствора хлорида натрия: 1 — катод; 2 — анод; 3 — диафрагма

На катоде разряжаются молекулы воды, а на аноде — хлорид-ионы.



или



Раствор, содержащий щёлочь и соль, упаривают. Выделившиеся кристаллы хлорида натрия отделяют и используют для дальнейшего электролиза. Помимо хлора, при электролизе получают два других ценных продукта — водород и гидроксид натрия.

Хлор хранят и перевозят в стальных цистернах и баллонах под давлением 30 атм. При таком давлении хлор находится в жидком состоянии даже при комнатной температуре. При резком открытии вентиля струя жидкого хлора давлением собственного пара выбрасывается наружу. Испаряясь, хлор поглощает значительное количество теплоты. Такого охлаждения достаточно для конденсации водяного пара, поэтому хлор, выпущенный в атмосферу, легко распознать даже издали по белому облаку. Очевидцы, наблюдавшие газовые атаки немцев в Первую мировую войну, рассказывали о том, что при одновременном открытии тысяч баллонов образуется облако протяжённостью в несколько километров.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

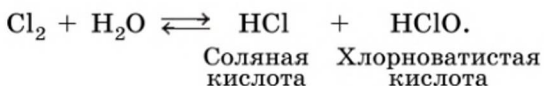
1. Составьте схему распределения электронов в атоме хлора по энергетическим уровням. Укажите валентные электроны. Какова максимальная степень окисления хлора в соединениях?
2. Почему хлор содержится в природе только в виде соединений?
3. Как вы думаете, какой хлор — атомарный Cl или молекулярный Cl₂ — химически более активен? Ответ поясните.
4. Что называют хлорной водой?
5. Плотность хлора при 20 °С 2,96 г/л. При этих условиях в одном объёме воды растворяется три объёма хлора. Рассчитайте массовую долю хлора в насыщенном растворе.
6. Хлор прекрасно растворим в органических растворителях, например в четырёххлористом углероде CCl₄: в 100 мл растворителя при 20 °С растворяется 5480 мл хлора. Найдите массовую долю хлора в этом растворе, если известно, что плотность четырёххлористого углерода равна 1,63 г/мл.

7. Хлор образуется при действии соляной кислоты на сильные окислители — бертолетову соль, оксид свинца(IV), перманганат калия. Расставьте коэффициенты в схемах реакций:
 $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}.$
 Укажите окислители и восстановители.
8. Определите массу хлорида железа(III), который образуется при взаимодействии 11,2 г железа с 8,96 л (н. у.) хлора.
9. Как получают хлор: а) в промышленности; б) в лаборатории?
10. При электролизе раствора хлорида натрия на аноде выделилось 44,8 л хлора (н. у.). Рассчитайте объём газа, полученного на катоде, и массу вещества в растворе.
11. К. Шееле, открывший хлор в 1774 г., писал о нём так: «Насекомые в нём тотчас гибнут», «Синяя лакмусовая бумага становится... почти белой, все красные, синие цветы и даже зелёные растения желтеют», «Ни щёлочи, ни кислоты уже не восстанавливают первоначальной окраски цветов и листьев». Какие свойства хлора описал Шееле?
12. Кремний реагирует с хлором с образованием высшего хлорида. Напишите уравнение реакции. Составьте электронный баланс, назовите окислитель и восстановитель.
13. Хлороводород, образовавшийся при сжигании в хлоре 10 л водорода (н. у.), растворили в 1 л воды. Найдите массовую долю HCl в полученном растворе.

§ 4

Кислородные соединения хлора

В отличие от кислорода или азота, хлор не только лучше растворим в воде, но и медленно с ней взаимодействует. Опустим в сосуд с хлорной водой лакмусовую бумажку. Она сначала покраснеет, что указывает на кислотную среду, а затем обесцветится — хлор разрушает красители. Присутствие в растворе кислоты говорит о протекании химической реакции. Хлор взаимодействует с водой, образуя смесь соляной и хлорноватистой кислот:

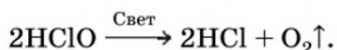


Равновесие в реакции смещено влево: в кислоты превращается не более одной трети хлора.

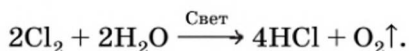
Хлорноватистая кислота — ещё более сильный окислитель, чем хлор. Именно благодаря ей влажный хлор реагиру-

ет с простыми и сложными веществами намного быстрее, чем сухой.

Под действием света хлорноватистая кислота постепенно разлагается:



Таким образом, разложение хлорной воды на свету происходит необратимо. Реакцию можно суммарно представить уравнением



Если колбу, наполненную свежеприготовленной хлорной водой, поместить вверх дном в кристаллизатор с водой и выставить на свет, то вскоре в ней появятся пузырьки кислорода. Постепенно он заполнит верхнюю часть колбы (рис. 9). На свету из 1 л хлорной воды за трое суток выделяется около 50 мл кислорода.

Хлор вступает в реакцию и с щелочами. Пропустим ток хлора через охлаждённый льдом раствор гидроксида натрия. Окраска хлора исчезнет: это свидетельствует о протекании химической реакции. Полученный раствор содержит хлорид натрия и гипохлорит натрия — соль хлорноватистой кислоты:

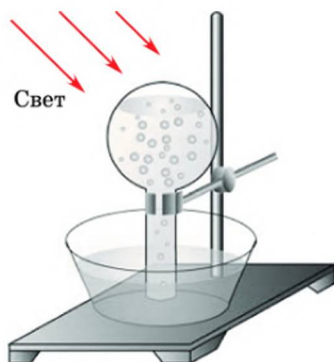
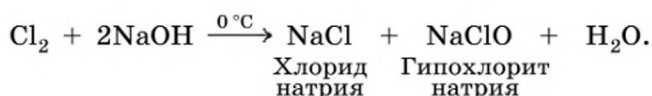
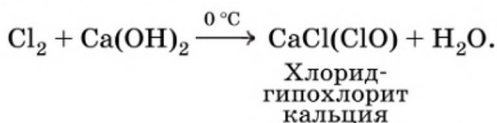


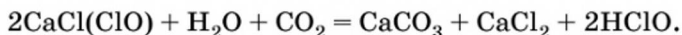
Рис. 9. Разложение хлорной воды

Раствор гипохлорита натрия, поступающий в продажу под названием «Белизна», используют в быту для дезинфекции помещений, отбеливания тканей. Обращаться с ним нужно крайне осторожно, обязательно работать в резиновых перчатках, так как это средство имеет сильно выраженную щелочную среду. При попадании препарата на кожу необходимо быстро смыть его под струёй воды, а затем обработать поражённое место слабым раствором лимонной или уксусной кислоты.

В быту находит применение и *хлорная известь* (хлорка) — препарат, содержащий смешанную соль хлорид-гипохлорит кальция $\text{CaCl}(\text{ClO})$, в состав которой входят анионы двух кислот — соляной и хлорноватистой. Хлорную известь получают при пропускании хлора через известковое молоко — взвесь гидроксида кальция в воде:



Хлорная известь постепенно разлагается на воздухе, так как содержащиеся в ней углекислый газ и водяной пар вытесняют слабую хлорноватистую кислоту:



Часть молекул хлорноватистой кислоты, отщепляя воду, превращается в её ангидрид — оксид хлора(I) Cl_2O . Именно это вещество обуславливает запах хлорки.

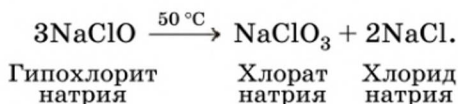
Хлорсодержащие отбеливатели сильно разрушают ткани и способствуют образованию ядовитых веществ — диоксинов, поэтому их заменяют кислородными, представляющими собой соли пероксикислот, т. е. кислот, содержащих пероксогруппы $-\text{O}-\text{O}-$. Среди них наибольшее применение находят пероксофосфаты и пероксобораты — производные фосфорной H_3PO_4 и борной H_3BO_3 кислот.

Лабораторный опыт 2.

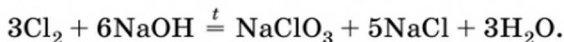
Свойства хлорсодержащих отбеливателей

Рассмотрите выданный вам образец отбеливателя. Опишите его внешний вид, осторожно определите запах. Если отбеливатель твёрдый, приготовьте его раствор. Полученный раствор разделите на две части. К одной из них прилейте лакмус, в другую опустите кусок окрашенной хлопчатобумажной ткани. Что наблюдаете?

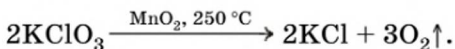
Хлорсодержащие отбеливатели эффективны только в холодной воде, так как при нагревании они разрушаются. Например, гипохлорит натрия разлагается с образованием хлората (соли хлорноватой кислоты HClO_3) и хлорида натрия:



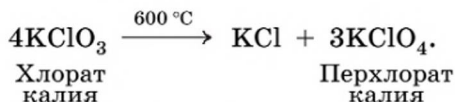
Этим объясняется тот факт, что при пропускании хлора через горячие растворы щелочей гипохлорит не образуется. Продуктами реакции являются хлорат и хлорид:



Если вместо едкого натра взять едкое кали, то при пропускании хлора образуется хлорат калия KClO_3 — *бертолетова соль*. При охлаждении соль кристаллизуется в виде блестящих пластинчатых кристаллов. Раньше её использовали для получения кислорода:



Катализатором этой реакции служит оксид марганца(IV) MnO_2 . В отсутствие катализатора кислород не выделяется, а наряду с хлоридом калия образуется перхлорат — соль хлорной кислоты HClO_4 :



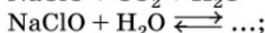
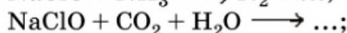
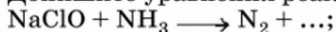
При ещё более сильном нагревании (750°C) перхлорат калия отдаёт весь кислород, превращаясь в хлорид.

Бертолетову соль используют при изготовлении бенгальских огней, осветительных составов, хлопушек. В смеси с другими веществами она содержится в головках спичек. Смеси бертолетовой соли с восстановителями — углём, серой, органическими веществами — взрывчаты. **Обращаться с ними нужно крайне осторожно!**

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какими свойствами обладает хлорная вода? Почему хлорная вода при хранении теряет запах?
2. К какому типу оксидов принадлежит Cl_2O ? Проиллюстрируйте ответ уравнениями реакций.
3. Приведите формулы кислоты, соли и оксида, в которых хлор проявляет степень окисления +7. Напишите уравнения реакций получения кислоты и соли из оксида.
4. При разложении 49 г бертолетовой соли в присутствии оксида марганца(IV) получили 13 л кислорода (н. у.). Определите выход продукта реакции.
5. Напишите по одному уравнению реакций, в которых газообразный хлор: а) восстанавливается; б) одновременно окисляется и восстанавливается.
6. Почему хлорную известь иначе называют белильной? На чём основано её отбеливающее действие?

7. Допишите уравнения реакций:



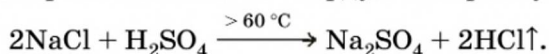
Какие свойства гипохлорита натрия они иллюстрируют?

8. Сколько граммов оксида фосфора(V) можно получить из фосфора, используя кислород, полученный разложением 12,25 г бертолетовой соли?
9. В газе, выделившемся на аноде при электролизе водного раствора хлорида кальция, сожгли алюминий. Полученное вещество растворили в воде и добавили к нему водный раствор карбоната натрия. Запишите уравнения реакций.
10. Смесь серы с бертолетовой солью горит даже при попадании в воду. Запишите уравнение реакции между хлоратом калия и серой.
11. Определите, что будет происходить при электролизе горячего раствора KCl в отсутствие диафрагмы. Напишите уравнение реакции.

§ 5 Хлороводород. Соляная кислота

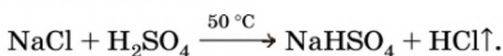
На уроках химии вы неоднократно имели дело с водным раствором хлороводорода — соляной кислотой. В свободном виде хлороводород HCl — это бесцветный газ с резким неприятным запахом, тяжелее воздуха.

В лаборатории хлороводород получают действием крепкого раствора серной кислоты на твёрдую поваренную соль:



Открывший эту реакцию немецкий химик И. Р. Глаубер (1604—1670) назвал образующийся газ «духом соли». Именно благодаря его выделению из сферы реакции и возможно взаимодействие исходных веществ.

При слабом нагревании процесс останавливается на стадии образования кислой соли:



Для проведения опыта рекомендуется брать 70%-ю серную кислоту. При использовании концентрированной (98%-й) серной кислоты реакция протекает очень бурно, а кислота из-за высокой вязкости сильно пенится. В разбавленном же растворе кислоты слишком много воды, в которой растворяется значительная часть хлороводорода.

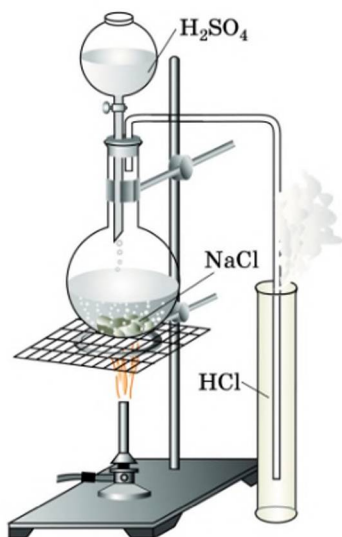


Рис. 10. Прибор для получения хлороводорода

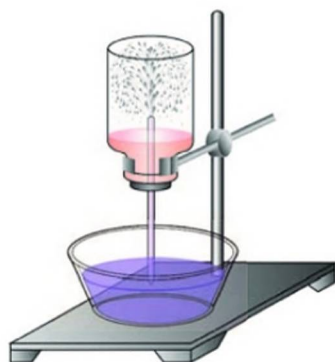


Рис. 11. Взаимодействие хлороводорода с водой

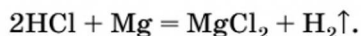
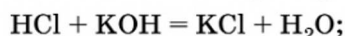
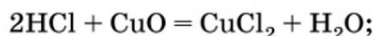
Для получения хлороводорода воспользуемся прибором, изображённым на рисунке 10. Прильём из капельной воронки серную кислоту и нагреем колбу. Смесь начинает пениться — это выделяется газ. О том, что цилиндр заполнился хлороводородом, свидетельствует появление у его отверстия тумана из мельчайших капелек соляной кислоты.

Изучим свойства полученного газа. Закрыв отверстие стеклом, перевернём цилиндр отверстием вниз и быстро внесём его в кристаллизатор с водой. Вода мгновенно поднимется почти до самого дна цилиндра, что свидетельствует о высокой растворимости газа в воде. При комнатной температуре в 1 объёме воды растворяется около 450 объёмов хлороводорода.

Высокую растворимость хлороводорода в воде можно продемонстрировать и иначе. Возьмём сухую толстостенную склянку, напомним её хлороводородом, закроем пробкой с трубкой, оттянутой на конце, а затем перевернём и опустим трубку в сосуд с водой. Как только в склянку попадают первые капли воды, они поглощают весь хлороводород. В склянке образуется разрежение, вода с силой врывается внутрь и бьёт из трубки фонтаном (рис. 11). Если предварительно подкрасить воду в сосуде фиолетовым раствором лакмуса, то при попадании в склянку лакмус становится красным — образуется соляная кислота.

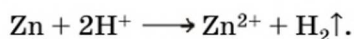
Массовая доля хлороводорода в насыщенном при комнатной температуре растворе составляет 40%. Обычно пользуются концентрированным раствором, в котором массовая доля HCl равна 37%. Такая кислота пахнет хлороводородом, а на влажном воздухе сильно дымит — частично теряет хлороводород. Взаимодействуя с водяным паром, газообразный HCl образует туман, подобный тому, который мы наблюдали, собирая газ.

Соляная кислота сильная, т. е. в водных растворах полностью распадается на ионы. Её разбавленные растворы практически не имеют запаха, так как не содержат недиссоциированных молекул. Соляная кислота обладает всеми свойствами кислот. Она реагирует с основными оксидами, основаниями, солями, а также с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода:



Свинец на холоде не взаимодействует с соляной кислотой, так как при контакте с ней покрывается плёнкой нерастворимого хлорида, который препятствует протеканию реакции.

В реакциях водных растворов кислот анионы кислотных остатков формально не участвуют. Так, взаимодействие цинка с растворами большинства сильных кислот можно выразить ионным уравнением:



Однако на самом деле взаимодействие металлов с соляной кислотой протекает намного быстрее, чем с другими сильными кислотами, например с серной. Гранулы цинка, медленно реагирующие с 10%-й серной кислотой, быстро растворяются в 7%-й соляной, хотя молярная концентрация ионов водорода в обоих растворах одинакова. Это объясняется способностью хлорид-ионов связывать ионы металла в хлоридные комплексы $[\text{ZnCl}]^+$, $[\text{ZnCl}_2]^-$ и тем самым ускорять процесс растворения.

Соли соляной кислоты называют хлоридами. Большинство из них хорошо растворимы в воде. Исключение составляют хлориды одновалентных тяжёлых металлов — меди CuCl , серебра AgCl , золота AuCl . Хлорид свинца(II) PbCl_2 малорастворим в холодной воде, но значительно лучше растворяется в горячей. Хлорид серебра выпадает в виде белого творожис-

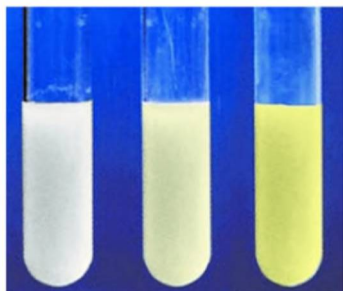


Рис. 12. Образование осадков хлорида, бромида и иодида серебра

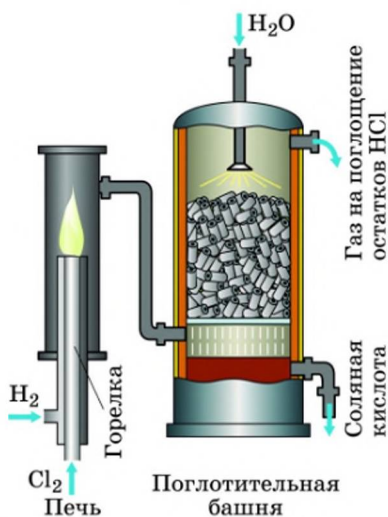


Рис. 13. Производство соляной кислоты

того осадка при действии раствора нитрата серебра на соляную кислоту и её соли (рис. 12).

Выделившийся осадок нерастворим в кислотах, что отличает его от многих других нерастворимых солей серебра. Таким образом, катионы серебра служат реагентом на хлорид-ионы.

В промышленности соляную кислоту получают растворением в воде хлороводорода, образующегося при взаимодействии водорода с хлором (рис. 13).

Синтез хлороводорода проводят в стальной цилиндрической печи, в нижней части которой расположена горелка. Хлор и водород непрерывно поступают в горелку и взаимодействуют с выделением большого количества теплоты. Водород всегда подают в избытке, чтобы в продуктах реакции не было хлора. Образующийся хлороводород поступает в поглотительную башню, где он растворяется в воде, поступающей сверху.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Можно ли собирать хлороводород способом вытеснения воды? Ответ поясните.
2. При пропускании смеси хлороводорода и бромоводорода в воду был получен раствор, в котором массовые доли HCl и HBr равны. Каково было объёмное соотношение газов в исходной смеси?
3. С какими из перечисленных веществ взаимодействует соляная кислота? Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращённом ионном виде:

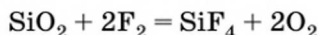
- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Zn , CO_2 , Fe_2O_3 , Hg ;
 б) Cl_2 , K_2CO_3 , NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$;
 в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2SiO_3 , FeCO_3 , MgSO_4 , Al .
- При повышенном давлении хлороводород превращается в жидкость, которая не проводит электрический ток. Почему же водный раствор хлороводорода является электролитом?
 - Какой объём хлороводорода (н. у.) можно получить действием серной кислоты на 11,7 г поваренной соли?
 - Почему хлороводород не удаётся получить при взаимодействии раствора поваренной соли с разбавленной серной кислотой?
 - Как получают соляную кислоту в промышленности?
 - В промышленности бертолетову соль получают электролизом раствора хлорида калия в электролизёре без диафрагмы. Напишите уравнение реакции.
 - Сколько килограммов 36,5%-й соляной кислоты можно получить из 44,8 м³ хлора (н. у.)?
 - Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:
 а) $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} \longrightarrow \text{AgCl} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;
 б) $\text{CuCl}_2 \longrightarrow \text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{KCl} \longrightarrow \text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{KClO}_3 \longrightarrow \text{KCl} \longrightarrow \text{KClO}_3 \longrightarrow \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{KClO}$.
 - Сухую колбу заполнили хлороводородом, а затем залили водой. Рассчитайте массовую долю HCl в полученном растворе.
 - К 30 л смеси, состоящей из аргона и этиламина, добавили 20 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 1,814. Вычислите объёмные доли газов в исходной смеси.

§ 6

Фтор, бром, иод и их соединения

Фтор, бром и иод, подобно хлору, состоят из двухатомных молекул и в твёрдом состоянии имеют молекулярные кристаллические решётки.

Фтор — жёлто-оранжевый газ (см. рис. 3, а) с резким запахом. Это один из самых сильных окислителей. Фтор — самый активный из неметаллов, поэтому долгое время его не удавалось получить в свободном виде. В настоящее время его получают электролизом расплавов солей. Фтор реагирует с большинством простых веществ, включая некоторые инертные газы. Во фторе горит кварцевый песок:



и даже вода:

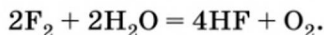
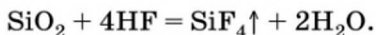




Рис. 14. Кристаллы брома под микроскопом

Образующийся в этой реакции фтороводород HF представляет собой бесцветный ядовитый газ, легко конденсирующийся в жидкость. Его водный раствор называют *плавиковой кислотой*. Она значительно слабее соляной и даже в разбавленном виде пахнет фтороводородом, так как содержит недиссоциированные молекулы. Характерная особенность плавиковой кислоты — способность растворять кварц и стекло, поэтому её используют для вытравливания рисунков на стекле, а в литейном деле для очистки изделий от песка:



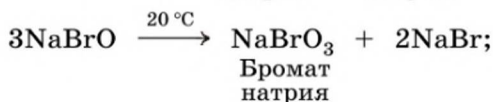
Соединения фтора укрепляют зубную эмаль, так как фторид-ионы частично замещают гидроксид-ионы в гидроксиапатите $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, входящем в состав зубной эмали. В результате этого эмаль становится более прочной. Поэтому соединения фтора добавляют в некоторые зубные пасты.

Слово «бром» происходит от греческого *бромос* — «зловонный». Действительно, бром Br_2 — тяжёлая красно-бурая жидкость с резким неприятным запахом, при охлаждении до -7°C она превращается в оранжево-красные кристаллы (рис. 14). При попадании на кожу бром образует труднозаживающие, чрезвычайно болезненные раны.

Иод — твёрдое вещество, состоящее из тёмно-серых, с металлическим блеском кристаллов. При нагревании он возгоняется — переходит в пар, минуя жидкое состояние. Пары иода окрашены в фиолетовый цвет (см. рис. 3, г).

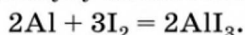
Бром растворим в воде лучше хлора, а иод практически нерастворим. Его растворимость существенно возрастает при добавлении иодид-ионов. Это объясняется образованием иодидных комплексов, например $\text{K}[\text{I}_3]$, которые могут быть выделены в твёрдом виде. Иод окрашивает крахмал в тёмно-синий цвет, что используют для его обнаружения. Крахмальный клейстер — чувствительный реактив на иод. Бром

и иод с водой не реагируют, в отличие от хлора, а с щелочами взаимодействуют:



Образующийся в первый момент гипобромит натрия практически сразу распадается на бромат и бромид натрия.

По активности бром лишь немного уступает хлору (рис. 15), в то время как иод вступает в химические реакции менее энергично, часто лишь в присутствии катализатора. Приготовим смесь порошков иода и алюминия. Сухая смесь может храниться некоторое время без изменений. Насыпем её горкой на дно фарфоровой чашки, стеклянной палочкой сделаем в центре горки углубление и внесём в него несколько капель воды. Спустя минуту начнётся бурная реакция:



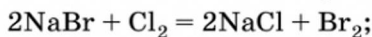
От выделяющейся теплоты часть иода возгоняется, образуя фиолетовые пары. Продукт реакции — иодид алюминия — соль иодоводородной кислоты HI. Эта кислота, как и бромоводородная HBr, по многим свойствам близка к соляной.



Рис. 15. Взаимодействие фосфора с бромом

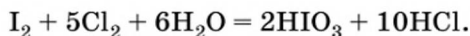
Бромиды и иодиды по растворимости напоминают хлориды. Бромид и иодид серебра нерастворимы ни в воде, ни в кислотах, однако отличаются окраской: бромид бледно-жёлтый, а иодид ярко-жёлтый (см. рис. 39).

Важное свойство галогенов — их способность вытеснять друг друга из растворов солей: галоген с меньшим порядковым номером вытесняет галогены, следующие после него в подгруппе. Хлор вытесняет из солей бром и иод, бром — только иод, а иод не способен вытеснить ни бром, ни хлор:



Таким способом получают бром и иод в промышленности.

В водном растворе хлор окисляет иод до *иодноватой кислоты* HIO_3 :



Иодная вода при этом обесцвечивается. Итак, активность галогенов убывает вниз по подгруппе, т. е. в ряду $\text{F}—\text{Cl}—\text{Br}—\text{I}$. Самым активным галогеном, безусловно, является фтор, но реакции с его участием в водной среде не проводят.

Спиртовой раствор иода широко применяют в медицине для дезинфекции ран. Попадая на кожу, иод оставляет корич-

Лабораторный опыт 3. Свойства брома, иода и их солей

1. Налейте в пробирку 1 мл бромной воды. Какой цвет имеет раствор? Добавьте к нему несколько капель раствора иодида натрия. Что наблюдаете? Проведите аналогичный опыт с хлоридом натрия. Напишите уравнение реакции.

2. В пробирки с веществами, образовавшимися в результате предыдущего опыта, внесите крахмальный клейстер. В каком случае возникает окрашивание?

3. На растворы хлорида, бромиды и иодида натрия (калия) подействуйте раствором нитрата серебра. Какой цвет имеют образующиеся осадки? Прилейте к ним раствор азотной кислоты. Растворяются ли осадки? Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращённом ионном виде.

4. К растворам бромиды и иодида калия добавьте хлорную воду (*опыт проводят в вытяжном шкафу*). Что наблюдаете? К полученным растворам добавьте немного гексана. Опишите происходящие явления. Сделайте вывод о сравнительной растворимости галогенов в воде и в гексане.

невые пятна, которые смываются раствором соды или спиртом. Некоторые производные брома (бромид натрия, бромкамфора) используют в качестве успокоительных средств. В быту их ошибочно называют бромом. Бромид серебра находит применение при производстве чёрно-белой фотоплёнки.

Недостаток иода в организме может привести к заболеваниям щитовидной железы. Мы получаем иод с пищей, например в продажу поступает йодированная поваренная соль, содержащая добавки соединений иода.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните физические свойства фтора, брома и иода.
2. Общее свойство галогенов — их высокая химическая активность. Как она изменяется в подгруппе? Подтвердите ответ примерами.
3. Можно ли использовать фтор для вытеснения хлора из водного раствора хлорида натрия? Почему?
4. Напишите уравнения реакций брома с охлаждённым и с нагретым растворами гидроксида калия.
5. Слово «иод» в переводе с греческого означает «фиолетовый». С каким свойством иода это связано?
6. Какие из галогенов реагируют: а) с хлоридом натрия; б) с бромидом калия; в) с иодидом магния? Напишите уравнения реакций. Укажите окислители и восстановители.
7. При горении воды во фторе, помимо фтороводорода и кислорода, образуются фториды кислорода — O_2F_2 и OF_2 . Определите степени окисления элементов в этих соединениях и изобразите строение их молекул.
8. Как химическим способом можно различить бромную и иодную воду?
9. Как можно обнаружить примесь иодида калия в нитрате калия? Предложите два способа.
10. Можно ли фтор получить аналогично хлору — электролизом водного раствора фторида натрия? Почему? Как получают фтор?
11. Насыщенный раствор иода в спирте содержит 20% иода (по массе). Рассчитайте растворимость иода в спирте (в граммах на 100 г растворителя).
12. Определите формулу фторида двухвалентного металла, который содержит 48,7% фтора (по массе).
13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:
а) $HI \longrightarrow AlI_3 \longrightarrow I_2 \longrightarrow HIO_3 \longrightarrow KIO_3$;
б) $Br_2 \longrightarrow HBr \longrightarrow Br_2 \longrightarrow KBrO_3 \longrightarrow Br_2 \longrightarrow AgBr$.
14. При пропускании хлора через раствор иодида калия сначала возникает бурое окрашивание, а затем раствор обесцвечивается. Дайте объяснение и напишите уравнения реакций.

Со свойствами кислорода, первого элемента главной подгруппы VI группы, вы уже знакомы. Расположенные ниже сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po сходны с ним по строению и свойствам. Как и кислород, они обычно встречаются в природе в виде соединений с металлами. Формулы некоторых из них вам уже известны, например сульфида железа(II) FeS (минерал магнитный колчедан), сульфида свинца(II) PbS (минерал свинцовый блеск). Селен и теллур образуют аналогичные соединения — селениды и теллуриды металлов. В земной коре эти элементы находятся преимущественно в виде медных руд, поэтому за ними закрепилось название «халькогены», что в переводе с греческого означает «рождающие медь». Полоний радиоактивен и в природе практически не встречается.

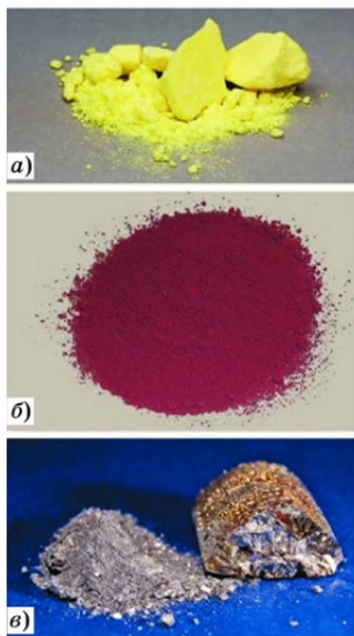


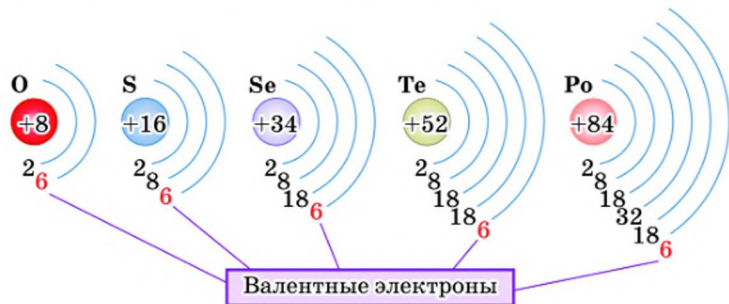
Рис. 16. Халькогены:
а — сера; б — селен;
в — теллур

Атомы халькогенов, находящихся в одной подгруппе Периодической системы, имеют сходное строение. Радиус атома и относительная атомная масса возрастают, а электроотрицательность понижается с увеличением порядкового номера, т. е. при переходе от кислорода к полонию (табл. 2). Те же закономерности прослеживаются и в свойствах простых веществ. Кислород, сера и красный селен (рис. 16, а, б) — типичные неметаллы; они не имеют металлического блеска, не проводят электрический ток. Теллур (рис. 16, в), подобно сере, обладает хрупкостью, однако по внешнему виду его можно принять за металл благодаря металлическому блеску. Такими же свойствами обладает и другая модификация селена (серый селен); оба этих вещества являются полупроводниками. Полоний по свойствам уже гораздо ближе к металлам, чем к неметаллам.

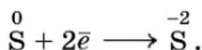
Общая характеристика халькогенов

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Кислород O	8	16	0,066	3,44	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> Возрастают неметаллические и окислительные свойства ↑ </div> <div> Возрастают металлические свойства ↓ </div> </div>
Сера S	16	32	0,104	2,58	
Селен Se	34	79	0,117	2,55	
Теллур Te	52	128	0,137	2,10	
Полоний Po	84	209	Нет данных	2,0	

В атомах халькогенов на внешнем энергетическом уровне содержатся 6 электронов (ns^2np^4), все они валентные, т. е. могут участвовать в образовании химических связей:

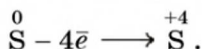


До завершения внешнего уровня атомам халькогенов недостаёт двух электронов, поэтому в соединениях с водородом и металлами они проявляют низшую степень окисления -2 :

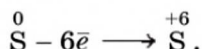


Общая формула летучих водородных соединений халькогенов H_2R . Одно из них — вода H_2O — вам хорошо известно.

При взаимодействии с неметаллами халькогены чаще всего отдают четыре валентных электрона:



При потере всех шести валентных электронов они переходят в максимальную степень окисления $+6$:



Общая формула высших оксидов халькогенов RO_3 .

Для кислорода характерны отрицательные степени окисления, главным образом -2 .

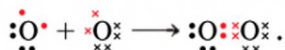
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику подгруппы халькогенов.
2. Сравните электронное строение атомов кислорода и серы. Что у них общего? Чем они отличаются?
3. Приведите уравнения реакций, в результате которых происходят следующие процессы: а) $\overset{0}{\text{S}} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{-2}{\text{S}}$; б) $\overset{0}{\text{S}} - 4\bar{e} \longrightarrow \overset{+4}{\text{S}}$. В каждом случае назовите окислитель и восстановитель.
4. Назовите три газообразных вещества, в атмосфере которых кислород является горючим газом.
5. Сколько весит 1 л смеси (н. у.), содержащей 10% кислорода и 90% водорода?
6. Массовая доля серы в земной коре равна 0,03%, а кислорода — 49,13%. Во сколько раз атомов кислорода в земной коре больше, чем атомов серы?
7. Определите степени окисления серы и селена по формулам соединений: SO_2 , SO_3 , K_2SO_3 , H_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , SeO_2 , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 , CaSe , SeS_2 .
8. В каком из оксидов серы мольная доля кислорода равна 0,667? Найдите массовые доли элементов в этом соединении.

§ 8

Озон — аллотропная модификация кислорода

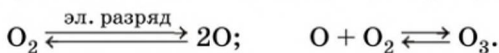
Свойства кислорода вы подробно изучили в 8 классе. В атоме кислорода (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$) два неспаренных электрона, которые способны образовывать ковалентные связи по обменному механизму. Именно поэтому простое вещество кислород состоит из молекул O_2 , в которых атомы соединены двойной связью. Логично было бы предположить её образование путём спаривания четырёх неспаренных электронов, принадлежащих двум атомам.



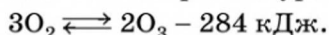
Однако эксперимент показывает, что в молекуле кислорода есть два неспаренных электрона и, таким образом, предложенная схема ошибочна. Известные вам теории не способны правильно описать её строение.

Атомы кислорода могут образовывать и более сложные молекулы, например озон O_3 . Способность элементов образовывать несколько простых веществ, как вы знаете, называют *аллотропией*, а сами простые вещества — *аллотропными модификациями* элемента.

Озон — бледно-голубой газ с характерным «электрическим» запахом, он малорастворим в воде, хотя и лучше, чем кислород. Запах озона настолько резкий, что ощущается даже при низкой концентрации газа в воздухе. Озон образуется при пропускании через кислород электрического разряда. В разряде часть молекул кислорода распадается на атомы, которые атакуют оставшиеся молекулы, образуя озон:



Суммарно процесс можно выразить уравнением:



Реакция образования озона идёт с поглощением теплоты. Озон термически неустойчив и при нагревании превращается в кислород.

Озон получают в озонаторах — приборах, состоящих из двух электродов, между которыми создается электрический разряд. Простейший озонатор, который может быть собран в школьной лаборатории, представляет собой стеклянную трубку с впаянным электродом, снаружи обмотанную медной проволокой или алюминиевой фольгой (рис. 17). В трубке имеются отводы для ввода

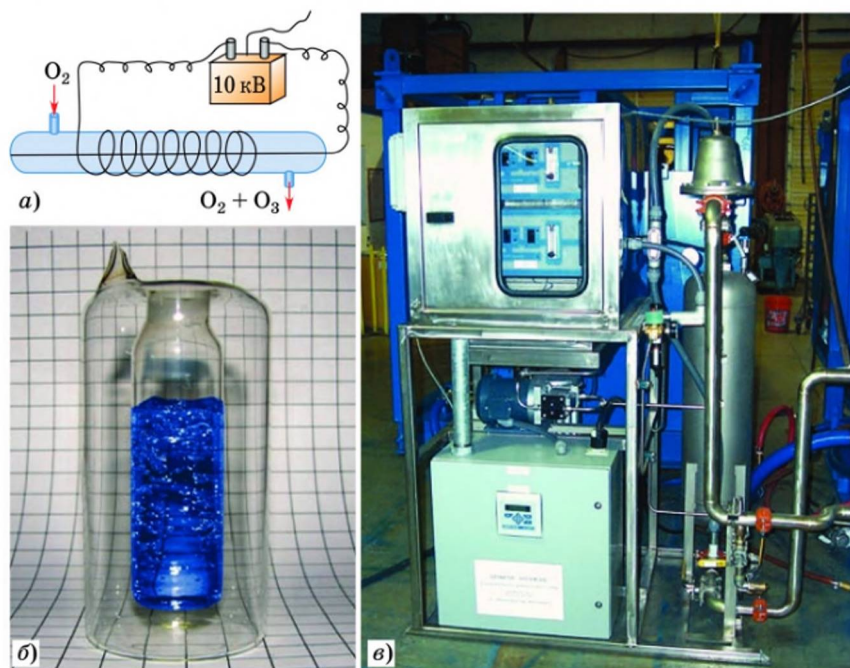
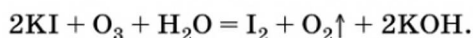


Рис. 17. Получение озона: а — устройство простейшего озонатора; б — жидкий озон; в — современный озонатор

и вывода газа. Источником тока служит высоковольтный трансформатор. Присоединим к входному отверстию газометр, заполненный кислородом, а к выходу из системы — газоотводную трубку, которую опустим в колбу с водой. При подаче напряжения между электродами возникает тлеющий разряд. Через некоторое время можно ощутить характерный запах озона. С помощью такого озонатора удаётся превратить в озон до 10% кислорода.

Небольшое количество озона образуется при работе электрофорной машины, ксерокса, именно поэтому иногда говорят, что озон «пахнет электричеством». В малых концентрациях озон благотворно действует на организм человека, создавая ощущение свежести. Однако при большом содержании озона в воздухе он раздражает дыхательные пути, вызывает кашель и головокружение. Лучший «индикатор» безопасности при работе с озоном — это нос: как только вы начинаете чувствовать запах озона, эксперименты с ним следует прекратить.

Озон — более сильный окислитель, чем кислород. Он реагирует с серебром и иодом, окисляет многие органические вещества, например резину. Качественной реакцией на озон, позволяющей отличить его от кислорода, служит его взаимодействие с иодидом калия. Налейте в колбу раствор иодида калия и пропустите через него озон. Постепенно раствор в колбе приобретает бурую окраску за счёт выделяющегося газа. Добавим крахмальный клейстер. Тёмно-синее окрашивание свидетельствует об образовании иода. Озон, в отличие от кислорода, окисляет иодид калия до иода:



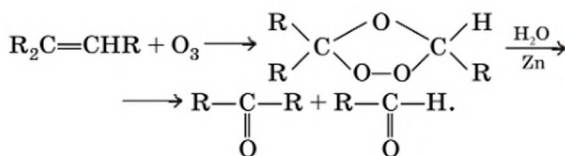
В природе озон образуется при грозовых разрядах. В нижних слоях атмосферы его содержание в воздухе крайне мало — примерно миллионная доля процента. Эпизодическое возращание содержания озона в атмосфере крупных городов объясняется выбросами автотранспорта, в которых содержатся оксиды азота, способные превращать кислород в озон. Уже сейчас это становится серьёзной экологической проблемой.

Гораздо больше озона содержится в стратосфере — верхних слоях воздушной оболочки Земли, на высоте 15—30 км. Эту часть атмосферы часто называют озоновым слоем. Озон поглощает жёсткое ультрафиолетовое излучение Солнца, тем самым защищая Землю от его вредного воздействия. По ряду причин, связанных с деятельностью человека, озоновый слой атмосферы начинает сокращаться, в нём образуются «озоновые дыры». Восстановление озонового слоя и изучение при-

чин его разрушения — важнейшие проблемы, над которыми в настоящее время трудятся учёные.

Даже при низком содержании в воздухе озон убивает болезнетворные микроорганизмы, поэтому его используют для обработки овощей, дезинфекции помещений и холодильных камер, стерилизации различных ёмкостей. При восстановлении озона не образуются вредные вещества, поэтому на водоочистительных станциях хлорирование воды заменяют озонированием, которое осуществляют, пропуская через воду сильную струю воздуха, предварительно прошедшего через озонатор.

С алкенами озон реагирует с образованием *озонидов*, которые представляют собой неустойчивые взрывчатые вещества. Вода разлагает их на два карбонильных соединения:

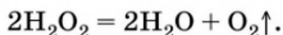


Идентифицируя их, можно определить состав алкена и положение двойной связи.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните свойства озона и кислорода.
2. Как химическим способом отличить озон от кислорода? Приведите уравнение реакции.
3. Что такое озоновый слой и какое значение он имеет для жизни на Земле?
4. Объясните, почему повышенное содержание озона в нижних слоях атмосферы (тропосфере) крайне неблагоприятно для человеческого организма, а в верхних слоях атмосферы (стратосфере), наоборот, имеет положительное значение.
5. Смесь двух простых газообразных веществ объёмом 11,2 л (н. у.) пропустили через избыток подкисленного раствора иодида калия. При этом образовалось 2,54 г иода, а газ после реакции содержит только одно из исходных веществ, и объём его 11,2 л (н. у.). Что представляет собой исходная смесь? Напишите уравнение реакции.
6. Неизвестный алкен при озонолитическом разрыве дал смесь ацетальдегида и ацетона. Какое строение он имеет? Приведите реакции этого вещества с бромоводородом и водой.

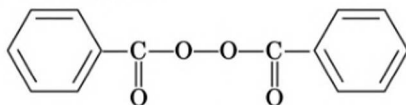
В любой аптечке есть перекись водорода — 3%-й раствор пероксида водорода H_2O_2 . В чистом виде это вещество крайне неустойчиво и бурно разлагается даже от сотрясения или попадания пыли, поэтому в быту используют лишь его растворы. В растворах он также медленно разлагается на воду и кислород:



Реакция ускоряется в присутствии катализаторов: благородных металлов (золота, серебра, платины), некоторых оксидов (MnO_2 , Fe_2O_3) и солей.

Строение молекулы пероксида водорода изображено на рисунке 18. В составе этого вещества имеется пероксидная группировка, состоящая из двух атомов кислорода, связанных друг с другом одинарной связью: $-\text{O}-\text{O}-$. Такая же группа атомов есть и в производных пероксида водорода, например в пероксидах щелочных металлов Na_2O_2 , K_2O_2 .

Органические пероксиды содержат в своём составе группировку $-\text{O}-\text{O}-$, соединённую с радикалами. Примером может служить пероксид бензоила — белый кристаллический порошок, устойчивый на воздухе.



Связь между атомами кислорода неполярна и легко рвётся гомолитически.

Степень окисления кислорода в пероксиде водорода численно не совпадает с валентностью (II) и равна -1 . Для кислорода наиболее устойчивы степени окисления -2 (H_2O) и 0 (O_2), поэтому кислород в пероксидах может как понижать, так и повышать степень окисления, т. е. проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Подобно озону, пе-

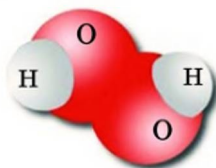
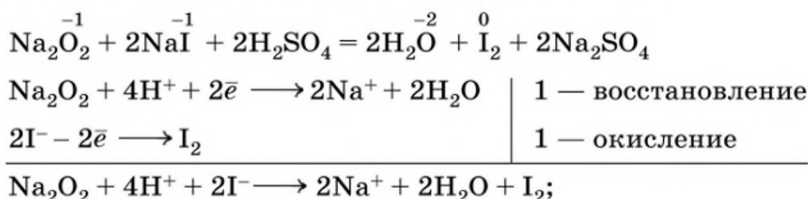


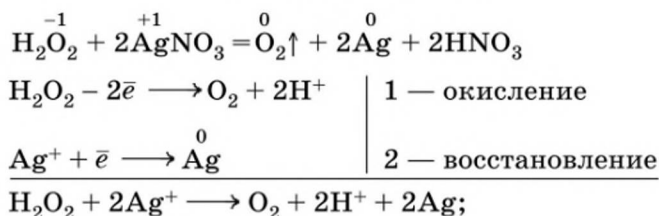
Рис. 18. Строение молекулы пероксида водорода

роксид водорода и его производные оказывают отбеливающее действие на ткани, окисляют иодид калия до иода:



$\overset{-1}{\text{O}(\text{Na}_2\text{O}_2)}$ — окислитель; $\overset{-1}{\text{I}(\text{NaI})}$ — восстановитель.

Восстановительные свойства пероксиды проявляют при взаимодействии с типичными окислителями, например перманганатом калия, нитратом серебра:



$\overset{+1}{\text{Ag}(\text{AgNO}_3)}$ — окислитель; $\overset{-1}{\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)}$ — восстановитель.

Концентрированные растворы пероксида водорода, стабилизированные специальными добавками, применяют в качестве окислителя некоторых видов ракетного топлива (рис. 19). Пероксид водорода можно использовать и как однокомпонентное топливо: при каталитическом разложении 1 л



Рис. 19. Применение пероксида водорода

вещества на серебряной сетке образуется 700 л газов (кислород и водяной пар), которые и приводят ракету в движение. Пероксиды и полученные из них соединения находят применение в качестве эффективных отбеливающих средств (так называемые кислородные отбеливатели). В отличие от хлорных отбеливателей, они не разрушают ткани и не теряют отбеливающих свойств в горячей воде. При помощи пероксида водорода мелируют волосы — осветляют отдельные пряди. Для этого каждую прядь обрабатывают раствором перекиси и заворачивают в фольгу. В быту удобным источником пероксида водорода является гидроперит — соединение перекиси с мочевиной. При растворении таблеток гидроперита в воде получают растворы перекиси разных концентраций. Следует иметь в виду, что крепкие растворы пероксида водорода вызывают ожоги кожи, окрашивая её в белый цвет.

Известно большое количество органических пероксидов, используемых при получении полимеров. Многие из них — взрывчатые вещества, и обращение с ними требует чрезвычайной осторожности.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. По рисунку 19 расскажите о применении пероксида водорода.
2. Расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода, укажите окислители и восстановители:
а) $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
3. При взаимодействии крепкого раствора пероксида водорода с соляной кислотой выделяется хлор. Напишите уравнение реакции, назовите окислитель и восстановитель.
4. Как можно химическим путём отличить пероксид натрия от оксида натрия? Напишите уравнение реакции.
5. В чём сходны между собой озон и пероксид водорода по химическим свойствам?
6. На пероксид натрия Na_2O_2 действовали серной кислотой. Напишите уравнение реакции. Почему протекает реакция обмена в этом случае?
7. Составьте электронный баланс для реакции разложения пероксида водорода. Определите окислитель и восстановитель.
8. Какой объём кислорода (н. у.) образуется при разложении 200 г 30%-го раствора пероксида водорода, если выход продукта реакции 95%?

9. Пероксид бензоила используют в качестве инициатора реакций, протекающих по радикальному механизму. Представьте механизм реакции хлорирования метана в присутствии пероксида бензоила.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. В домашних условиях можно провести несколько интересных опытов с 3%-м раствором пероксида водорода из аптечки.

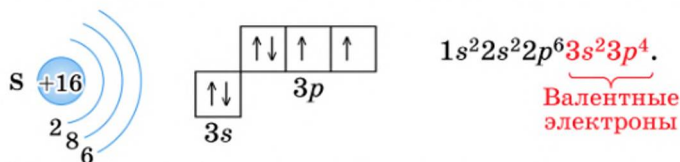
1. Налейте в небольшую прозрачную склянку несколько миллилитров перекиси и опустите в неё серебряную ложку. Что вы наблюдаете? Какую роль играет серебро в этой реакции?

2. Приготовьте слабый раствор перманганата калия (марганцовки), растворив один кристаллик вещества в половине стакана воды. К полученному раствору добавьте несколько капель уксуса (для создания кислотной среды) и осторожно прилейте пероксид водорода. Что наблюдаете? Чем является пероксид водорода в этой реакции — окислителем или восстановителем?

3. Следующий опыт необходимо проводить **на открытом воздухе**. Разотрите в порошок две таблетки анальгина и одну таблетку гидрперита. Смесь положите на фарфоровую пластинку. Примерно через полчаса начнётся бурная реакция с выделением дыма. В результате этой реакции анальгин окисляется. Назовите элемент-окислитель.

§ 10 Сера

В Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева сера ($Z = 16$) расположена в главной подгруппе VI группы, в 3-м периоде. На внешнем энергетическом уровне атома серы имеются два неспаренных p -электрона:



В природе сера встречается как в самородном виде, так и в виде соединений, главным образом сульфатов и сульфидов. Большие запасы самородной серы обнаружены в Средней Азии, Польше, Мексике, на юге Италии. Часть природной серы имеет вулканическое происхождение, а часть образовалась из сульфатов под действием бактерий. В России самородной серы мало.

В составе органических соединений сера содержится в нефти, каменном угле, белках. Особенно богаты серой некоторые растительные белки, например белки бобовых культур. Когда они усваиваются организмом, содержащаяся в них сера под действием ферментов частично превращается в сероводород.

В виде простого вещества сера представляет собой светло-жёлтый порошок. Она нерастворима в воде и тяжелее её, но в воде не тонет, а плавает на её поверхности, так как не смачивается водой. Если добавить в воду небольшое количество спирта или ацетона, сера осядет на дно. В твёрдом виде сера состоит из молекул S_8 , по форме напоминающих корону (рис. 20). Эти молекулы образуют кристаллическую решётку, в которой все углы прямые, такую серу называют *ромбической*. При температуре выше 96°C устойчива *моноклиная* модификация. В ней молекулы S_8 образуют кристаллическую решётку, некоторые углы в которой скошены. При температуре 119°C сера плавится, превращаясь в подвижную светло-жёлтую жидкость, также состоящую из молекул S_8 . При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, становясь бурно-красной, загустевает, а затем снова приобретает подвижность и при 445°C закипает. При медленной кристаллизации из расплава выделяются длинные светло-жёлтые игольчатые кристаллы моноклиной серы. Если кипящую серу аккуратно вылить в сосуд с холодной водой, она становится эластичной, похожей на резину. Такую серу называют *пластической*. Она представляет собой полимер, состоящий из длинных цепочек атомов серы, которые закручены в спирали (рис. 21). Пластическая сера неустойчива и за несколько часов превращается в ромбическую. Пластическая,

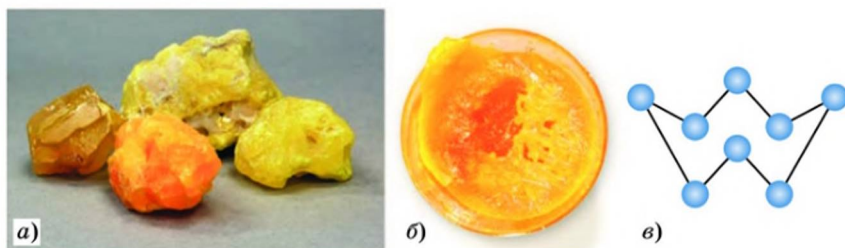


Рис. 20. Сера: *а* — ромбическая; *б* — моноклиная; *в* — строение молекулы S_8

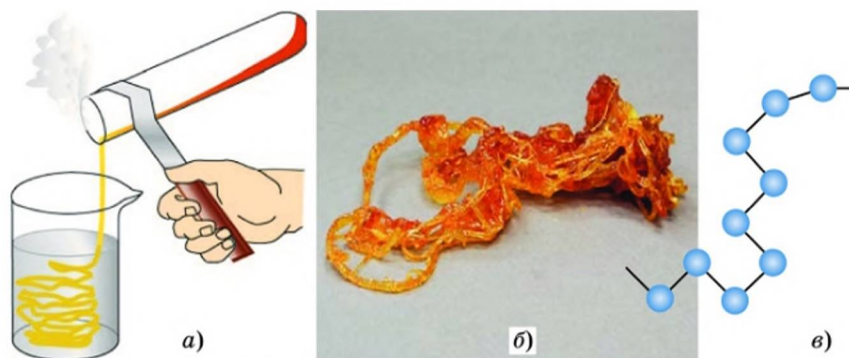


Рис. 21. Пластическая сера: *а* — получение; *б* — общий вид; *в* — строение молекулы

ромбическая и моноклинная сера — это аллотропные модификации серы.

В общей сложности сера образует более десяти аллотропных модификаций, состоящих из молекул S_6 , S_7 , S_8 , S_{20} и др. Из них лишь ромбическая сера встречается в природе. Самородная сера залегает в пластах между слоями осадочных пород — известняка и гипса. Для её добычи используют специальную установку, состоящую из трёх труб разного диаметра, вставленных одна в другую (рис. 22). По внешней

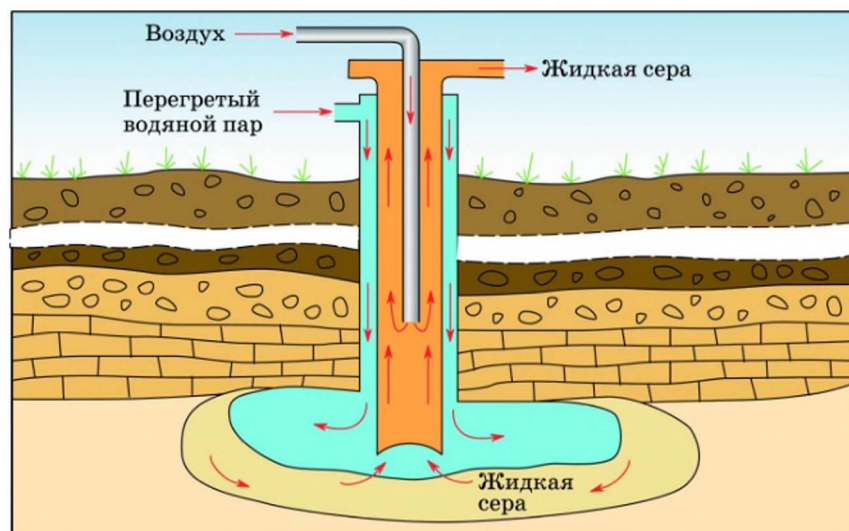
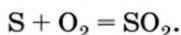


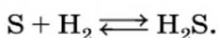
Рис. 22. Установка для добычи серы

трубе в пласты серы подают водяной пар, нагретый до 160 °С, а по внутренней — горячий воздух. Под действием пара сера плавится, а давлением сжатого воздуха выдавливается наружу. Большое количество серы также получают из сероводорода, содержащегося в газах, которые сопутствуют нефти.

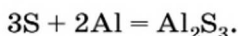
В обычных условиях сера малоактивна. При нагревании она вступает в реакцию с кислородом:



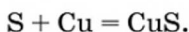
Если пропустить через расплавленную серу водород, образуется сероводород H_2S — газ с характерным запахом тухлых яиц:



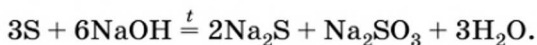
При повышенной температуре сера реагирует также со многими металлами, образуя *сульфиды* — соли сероводородной кислоты. Приготовим смесь порошков серы и алюминия, положим её на стальную пластинку и подожжём. Происходит яркая вспышка. Оставшийся на пластинке серый порошок — это сульфид алюминия:



Нагретая медная пластинка раскаляется в парах серы и постепенно рассыпается, превращаясь в чёрный порошок сульфида меди(II):

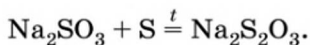


Сера лишь в незначительной степени взаимодействует с водой, но в присутствии щёлочи равновесие смещается вправо:



Это пример реакции диспропорционирования.

Сера постепенно растворяется в кипящем растворе сульфита натрия:



При охлаждении из раствора выделяются бесцветные кристаллы пентаводного тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Типичные окислители — концентрированная серная и азотная кислоты, твёрдые перманганат и хлорат калия — при нагревании окисляют серу до сернистого газа.



Рис. 23. Применение серы

Около 90% всей добываемой серы расходуется на производство серной кислоты (рис. 23). Сера используется также при получении резины, органических красителей, лекарственных препаратов, она входит в состав пороха и других пиротехнических смесей. Сернистым газом, образующимся при горении серы на воздухе, садоводы окуривают плодовые растения. Для этих целей в хозяйственные магазины поступает мелкий порошок серы («серный цвет»). Очищенную серу в виде мазей используют для лечения заболеваний кожи.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику серы как химического элемента, исходя из её положения в Периодической системе. Укажите порядковый номер, номера периода и группы; охарактеризуйте электронное строение атома, определите число валентных электронов; составьте формулы высшего оксида и летучего водородного соединения.
2. Определите число протонов, нейтронов и электронов в нуклиде ^{34}S .
3. В каком веществе массовые доли серы и кислорода равны?
4. Определите, в каком из соединений массовая доля серы наибольшая, а в каком — наименьшая: PbS , MnS , FeS , NiS , BaSO_4 . Ответьте на вопрос, не проводя вычислений.
5. Сколько атомов серы содержится: а) в 2 моль цинковой обманки ZnS ; б) в 0,1 моль мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?

6. Какие аллотропные модификации серы вы знаете? Опишите их свойства.
7. Взаимодействие серы с цинком протекает так же, как с алюминием. Напишите уравнение реакции, помня, что цинк двухвалентен. Как называется полученное соединение?
8. Напишите уравнения реакций образования сульфида фосфора(III), сульфида натрия, сульфида железа(II) из простых веществ. Укажите окислители и восстановители.
9. По рисунку 23 расскажите о применении серы.
10. Какой объём сернистого газа (н. у.) образуется при сжигании 80 г серы?
11. Водный раствор тиосульфата натрия используется для поглощения хлора. Напишите уравнение реакции, зная, что хлор окисляет тиосульфат-ионы до сульфат-ионов.
12. Как из сульфида бария можно получить сульфат, а из сульфата — сульфид? Приведите уравнения реакций.

§ 11

Сероводород. Сульфиды

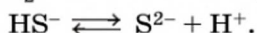
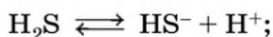
Водородное соединение серы — сероводород H_2S — по свойствам сильно отличается от воды, имеющей похожую химическую формулу. Сероводород — бесцветный газ, тяжелее воздуха, с характерным неприятным запахом тухлых яиц. Сероводород очень ядовит! При высокой концентрации этого газа в воздухе человек перестаёт ощущать его запах, поэтому у него создаётся обманчивое впечатление, что никакой опасности нет. Об этом коварном свойстве сероводорода надо помнить. **Все работы с сероводородом обязательно проводят в вытяжном шкафу.**

В природе сероводород содержится в газах, сопутствующих нефти, в минеральных грязях, образующихся на дне соляных озёр. В небольшом количестве он образуется всюду, где происходит гниение белков.

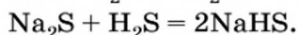
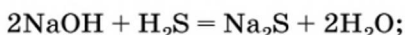
Интересно, что на дне океана на глубине в несколько тысяч метров вблизи гидротермальных сероводородных источников живут бактерии, питающиеся сероводородом, т. е. получающие энергию за счёт его окисления в серную кислоту. Для них этот ядовитый газ не представляет никакой опасности.

Сероводород малорастворим в воде, в насыщенном растворе массовая доля его составляет примерно 0,3%. Раствор сероводорода окрашивает лакмус в красный цвет, т. е. проявляет свойства кислоты.

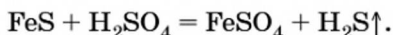
Двухосновная сероводородная кислота диссоциирует ступенчато, причём диссоциация по второй ступени очень мала:



Сероводородная кислота слабая, содержит много недиссоциированных молекул и сильно пахнет сероводородом. Она образует два ряда солей: сульфиды (Na_2S) и гидросульфиды (NaHS). В воде растворимы сульфиды щелочных металлов и большинство гидросульфидов. Соли магния и щёлочно-земельных металлов при растворении в воде подвергаются необратимому гидролизу. При пропускании сероводорода через раствор щёлочи сначала образуется средняя соль и лишь затем — кислая:



В лаборатории сероводород получают действием разбавленной серной кислоты на сульфид железа(II):



Проведём эту реакцию в аппарате Киппа, который мы использовали для получения водорода (рис. 24). В средний шар аппарата поместим крупные куски сульфида железа(II), за-

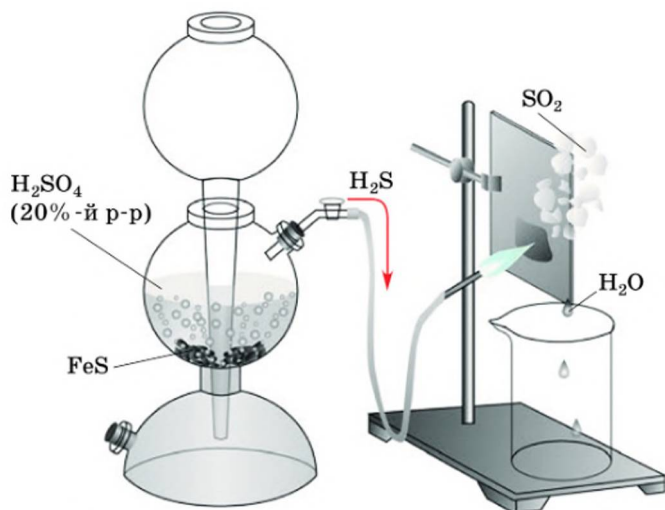


Рис. 24. Аппарат для получения сероводорода

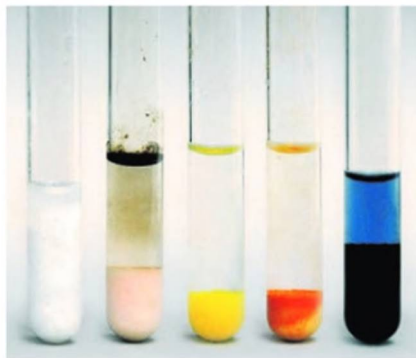
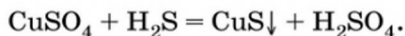


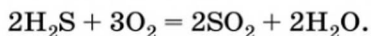
Рис. 25. Осадки сульфидов цинка, марганца(II), кадмия, сурьмы(III), меди(II). Потемнение в пробирке с сульфидом марганца(II) связано с его окислением на воздухе

тем через верхнюю воронку нальём разбавленную (1 : 5) серную кислоту так, чтобы она заполнила нижнюю часть прибора и смочила сульфид железа. Кислота вступает во взаимодействие с сульфидом, выделяется газ.

Для осаждения сульфидов обычно используют раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, который готовят, насыщая сероводородом водный раствор аммиака. Многие сульфиды имеют характерную окраску (рис. 25), что используется в химическом анализе. Сульфиды меди, серебра и ртути имеют настолько низкую растворимость в воде, что их можно осадить даже из кислотной среды:



Сероводород и сульфиды — сильные восстановители, так как содержат серу в низшей степени окисления –2. Убедимся в этом на опыте. Подожжём сероводород, выходящий из аппарата Киппа. Он горит синеватым пламенем с выделением сернистого газа и водяного пара:



Внесём в пламя сероводорода холодный предмет, например металлическую пластинку (см. рис. 24). На ней появится бледно-жёлтый налёт — это сера, образующаяся при неполном сгорании газа:

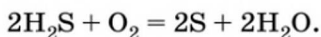
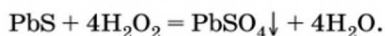




Рис. 26. Поверхность лазурита (видны золотистые вкрапления пирита и белые прожилки кальцита) и шахматы, инкрустированные лазуритом

Молекула сероводорода, как и молекула воды, имеет угловую форму, только валентный угол в ней меньше — примерно 92° . Такое сходство неудивительно, ведь сера — электронный аналог кислорода. Возникает вопрос: а образует ли сера соединение, аналогичное пероксиду водорода? Оказывается, да. Это *дисульфид* H_2S_2 — неустойчивая жёлтая жидкость с запахом сероводорода. Известны его соли — дисульфиды. Некоторые из них, например дисульфид железа(II) FeS_2 , более известный под названием *пирит* или *серный колчедан*, встречаются в природе. Пирит — сырьё для производства серной кислоты. Это ионное соединение, состоящее из ионов Fe^{2+} и S_2^{2-} . В некоторых минералах содержатся и более сложные полисульфидные ионы, например S_3^{2-} . Именно они обуславливают ярко-синюю окраску лазурита — ценного поделочного камня, используемого в ювелирном деле (рис. 26).

Воздух жилых помещений всегда содержит небольшое количество сероводорода, образующегося при гниении органических остатков, этим объясняется постепенное почернение серебряных изделий. Чёрная патина, образующаяся на серебре, представляет собой сульфид Ag_2S . Картины старых мастеров, использовавших свинцовые белила, со временем также чернеют, так как свинец переходит в сульфид PbS , имеющий чёрный цвет. Чёрный налёт удаляют осторожной обработкой красочного слоя разбавленным раствором пероксида водорода, который окисляет сульфид свинца до сульфата, имеющего белую окраску:



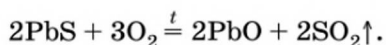
- Опишите химические свойства сероводорода, используя приведённые ниже схемы реакций:
 а) $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{HI}$; в) $\text{H}_2\text{S} + \text{PbO} \longrightarrow \text{PbS} + \text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{H}_2\text{S} + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{t} \text{H}_2 + \text{S}$.
 Расставьте коэффициенты.
- Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе составляет 0,01 мг/л. Сколько молекул сероводорода содержится в 1 м³ воздуха (н. у.) при такой концентрации?
- Раствор сероводорода при хранении на воздухе мутнеет за счёт образования серы. Напишите уравнение реакции. Почему сероводородную воду рекомендуют хранить в закрытых склянках, заполненных по самое горло?
- Сульфиды многих трёхвалентных металлов, например алюминия и железа(III), разлагаются водой с образованием гидроксида металла и сероводорода. Напишите уравнения реакций.
- Какой объём сероводорода (н. у.) можно получить, имея в распоряжении 12 г серы, необходимое количество железа и соляной кислоты?
- Сравните воду и сероводород. Для какого соединения более характерны кислотные свойства; восстановительные свойства? Какое из веществ более устойчиво к нагреванию?
- Можно ли получить сероводород действием соляной кислоты на: а) сульфид железа(II); б) сульфид натрия; в) сульфид меди?
- При пропускании сероводорода через подкисленный раствор перманганата калия происходит обесцвечивание и образование осадка серы. Какой объём сероводорода (н. у.) вступит в реакцию с 200 г 5%-го раствора перманганата калия?

§ 12 Сернистый газ

Об удушливом запахе, сопровождающем горение серы на воздухе, знали ещё древние греки. Однако свойства образующегося при этом газа были впервые описаны лишь в XVII в. Сернистый газ, или оксид серы(IV), SO_2 — это бесцветный тяжёлый газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде. При незначительном охлаждении (-10°C) он сжижается, превращаясь в подвижную бесцветную жидкость. Жидкий сернистый газ прекрасно растворяет резину и некоторые пластмассы.

Большое количество сернистого газа выбрасывается в атмосферу во время извержений вулканов, однако в целом его содержание в воздухе крайне низко. Недавно учёные обнаружили, что атмосфера Ио, одного из спутников Юпитера, практически целиком состоит из сернистого газа, имеющего вулканическое происхождение.

В промышленности сернистый газ получают сжиганием серы или обжигом сульфидных руд, например свинцового блеска:

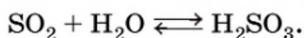


В лабораторных условиях его получают действием серной кислоты на сульфиты — соли сернистой кислоты:



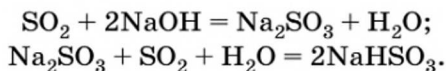
Заполним круглодонную колбу с отводом крупными кусками сульфита натрия и из капельной воронки прильём 70%-ю серную кислоту. Выделяющийся газ соберём в колбу, вытесняя из неё воздух. Горящая лучинка при внесении в сосуд с сернистым газом гаснет. Значит, он не горит и не поддерживает горения.

Пропустим газ через фиолетовый раствор лакмуса. Раствор становится красным — образовалась кислота. Сернистый газ обладает свойствами кислотного оксида. При взаимодействии с водой он даёт неустойчивую *сернистую кислоту* H_2SO_3 , известную лишь в растворах:

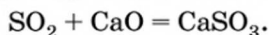


Это кислота средней силы. Она образует два ряда солей: средние — сульфиты (Na_2SO_3) и кислые — гидросульфиты (NaHSO_3).

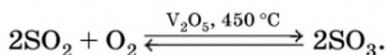
При пропускании оксида серы(IV) через раствор щёлочи характерный резкий запах исчезает — газ полностью поглощается:



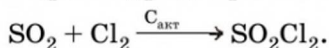
Подобно другим кислотным оксидам, сернистый газ вступает во взаимодействие не только с щелочами, но и с основными оксидами, например с негашёной известью:



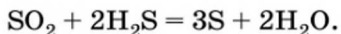
Сернистый газ и соли сернистой кислоты являются восстановителями. Они обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия (запишите уравнения реакций). Сульфиты при хранении на воздухе превращаются в сульфаты, поэтому они не встречаются в природе в виде минералов. Окисление оксида серы(IV) до серного ангидрида — одна из стадий производства серной кислоты. Процесс проводят при 450 °C на катализаторе — платине или оксиде ванадия(V):



Присоединяя хлор, сернистый газ превращается в хлористый сульфурил — хлорангидрид серной кислоты:



При взаимодействии с более сильными восстановителями, например сероводородом, сернистый газ выступает в качестве окислителя:



Эту реакцию используют для превращения сероводорода, выделенного из попутных нефтяных газов, в серу. Необходимый для этого сернистый газ получают, сжигая часть сероводорода.



Рис. 27. Оксид серы(IV) обладает отбеливающим действием

Оксид серы(IV) обладает отбеливающим действием. Проверим это на опыте. В сосуд, наполненный сернистым газом, опустим красную розу, предварительно смоченную водой. Спустя некоторое время окраска цветка станет блёклой, практически исчезнет (рис. 27). На этом свойстве основано использование сернистого газа и сульфитов для отбеливания бумаги, шерсти и шёлка. Иногда реакция отбеливания обратима, и через некоторое время окраска появляется вновь. Этим объясняется постепенное восстановление цвета соломенных шляп, обработанных сернистым газом.

При сжигании некачественного топлива, содержащего органические соединения серы, образуется сернистый газ, который попадает в атмосферу. Взаимодействуя с кислородом и водяным паром, он превращается в серную кислоту, слабый раствор которой выпадает в виде осадков. Такие дожди называют кислотными. Они наносят непоправимый вред здоровью человека, природе, а также произведениям искусства, выполненным из мрамора.

Сернистый газ убивает бактерии, поэтому им окуривают овощехранилища, используют при консервировании.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расскажите о свойствах сернистого газа.
2. Изобразите электронную формулу молекулы сернистого газа. Почему молекула нелинейная?
3. Сернистый газ используют для отбеливания бумаги, тканей. Можно ли его для этих целей заменить хлором?
4. Расставьте коэффициенты в схемах реакций:
а) $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;
б) $\text{SO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
В каком случае сернистый газ является окислителем, а в каком — восстановителем?
5. В одном объеме воды при комнатной температуре растворяется 40 объемов сернистого газа. Найдите массовую долю сернистого газа в растворе. Молярный объем газов при этих условиях равен 24,4 л/моль.
6. Что происходит при пропускании сернистого газа через раствор гидроксида натрия? Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соли.
7. Как можно получить сернистый газ из: а) серы; б) сульфида цинка; в) сульфида натрия; г) концентрированной серной кислоты? Напишите уравнения реакций.
8. Через 60 г 10%-го раствора гидроксида натрия пропустили 2,24 л (н. у.) сернистого газа. Найдите массовые доли веществ в полученном растворе.
9. Разделите химическим способом смесь сернистого газа, метилamina и кислорода на индивидуальные вещества. Запишите уравнения реакций.

§ 13 Серный ангидрид и серная кислота

Высший оксид серы, или серный ангидрид, SO_3 представляет собой маслянистую жидкость, которая со временем превращается в полимерную модификацию, состоящую из игольчатых кристаллов (рис. 28). Серный ангидрид жадно поглощает воду, образуя серную кислоту.

В чистом виде серная кислота H_2SO_4 — это бесцветная сиропообразная жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой.

Растворение серной кислоты в воде сопровождается существен-



Рис. 28. Игольчатые кристаллы серного ангидрида SO_3

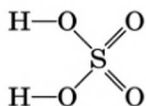
ным уменьшением объёма и выделением большого количества теплоты, что свидетельствует о химическом взаимодействии. В некоторых случаях жидкость может закипеть, а стакан треснуть. Готовя раствор, необходимо осторожно вливать серную кислоту в воду при постоянном перемешивании. **Нельзя лить воду в кислоту!** Серная кислота — тяжёлая жидкость и при попадании в воду опускается на дно, проходя через весь слой воды. Если же в концентрированную кислоту попадёт более лёгкая вода, то сильно разогревается лишь верхний слой жидкости, раствор закипает, образуются брызги.

Принято считать, что серная кислота не встречается в природе. Отчасти это верно: попав в окружающую среду, она за короткое время превращается в другие, менее активные вещества. Однако в устьях некоторых рек, берущих начало в кратерах потухших вулканов в Южной Америке, обнаружены незначительные (до 0,1%) количества серной кислоты. В теле некоторых улиток содержание серной кислоты достигает 4%.

Чистая серная кислота термически неустойчива, при нагревании она частично разлагается, выделяя серный ангидрид, поэтому в лабораториях обычно используют 98%-й раствор. Такую кислоту называют концентрированной. Она кипит без разложения при 338 °C.

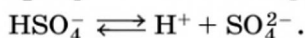
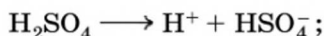
Чтобы приготовить 100%-ю серную кислоту, совсем не содержащую воды, концентрированный (98%-й) раствор охлаждают до -10 °C. Выделяющиеся кристаллы, внешне похожие на лёд, — это и есть чистая серная кислота. Она плавится при 10,5 °C и имеет плотность 1,84 г/мл — почти в два раза больше, чем у воды. Серная кислота способна поглощать дополнительное количество серного ангидрида. Полученный раствор называют *олеумом*. Максимально он может содержать 65% SO₃.

Серная кислота состоит из молекул, в которых атом серы связан с четырьмя атомами кислорода.



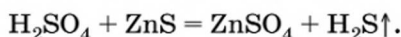
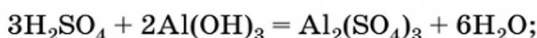
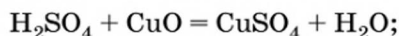
В разбавленных водных растворах молекулы серной кислоты полностью диссоциируют — ведь она является сильным электролитом.

Как и все многоосновные кислоты, серная кислота диссоциирует ступенчато, по второй ступени — обратимо:



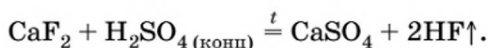
Она образует два ряда солей: средние — сульфаты (Na_2SO_4) и кислые — гидросульфаты (NaHSO_4). Гидросульфаты и большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют сульфаты некоторых двухвалентных металлов — кальция, бария, свинца.

Серная кислота обладает всеми общими свойствами кислот. Она изменяет окраску индикаторов, реагирует с основными оксидами, основаниями и солями более слабых кислот:

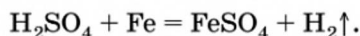


Объясните, почему протекает реакция обмена в каждом случае.

Концентрированная серная кислота способна вытеснять из твёрдых солей летучие кислоты — азотную, соляную и плавиковую:

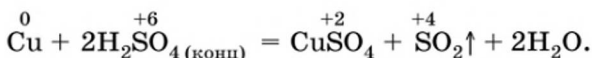


При взаимодействии разбавленной серной кислоты с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, выделяется водород:

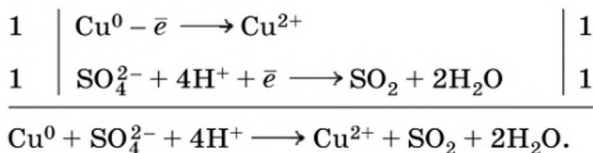


В этих реакциях серная кислота проявляет слабые окислительные свойства за счёт атомов водорода в степени окисления +1. С неактивными металлами (медь, серебро, ртуть, золото) такая кислота не реагирует. По окислительным свойствам концентрированная серная кислота значительно отличается от разбавленных водных растворов. Концентрированная серная кислота, которая содержит недиссоциированные молекулы H_2SO_4 , является сильным окислителем за счёт атомов серы в высшей степени окисления +6. Убедимся в этом на опыте. Положим в пробирку несколько медных стружек, добавим 1—2 мл 96% -й серной кислоты. Реакция протекает при нагревании: раствор постепенно окрашивается в синий цвет, бурно выделяется газ. Его легко определить по запаху — это оксид серы(IV). Синий цвет раствора характе-

рен для солей двухвалентной меди. Запишем уравнение реакции:

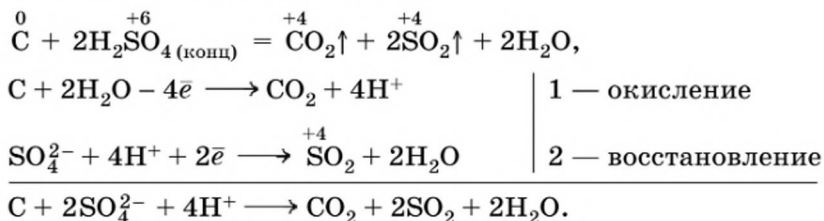


В этой реакции серная кислота является окислителем, а медь — восстановителем:



Аналогично протекает реакция серной кислоты и с другими металлами, в том числе стоящими в ряду напряжений правее водорода — ртутью, серебром. В этих реакциях водород не выделяется. Вместо него образуются сернистый газ, сера или сероводород. С железом, хромом и алюминием 98%-я серная кислота при комнатной температуре не реагирует, поэтому её хранят и перевозят в стальных цистернах. С золотом и платиной серная кислота не взаимодействует даже при кипячении.

Концентрированная серная кислота окисляет некоторые металлы — фосфор, серу, уголь:



Концентрированная серная кислота поглощает воду, поэтому в лабораториях её используют как осушитель. Такая кислота способна отнимать воду и от некоторых органических веществ, вызывая их обугливание. Сахар при контакте с концентрированной серной кислотой постепенно начинает нагреваться и темнеть. Затем часть образовавшегося угля окисляется, а выделяющийся при этом углекислый газ выдавливает рыхлую пористую массу углерода вверх, иногда на несколько десятков сантиметров (рис. 29). В концентрированной серной кислоте обугливается и древесина: опущенная в неё лучинка мгновенно чернеет, превращаясь в уголь.

Серная кислота вызывает сильные ожоги. При попадании на кожу её надо смыть под струёй воды, а затем промыть поражённое место раствором пищевой соды.

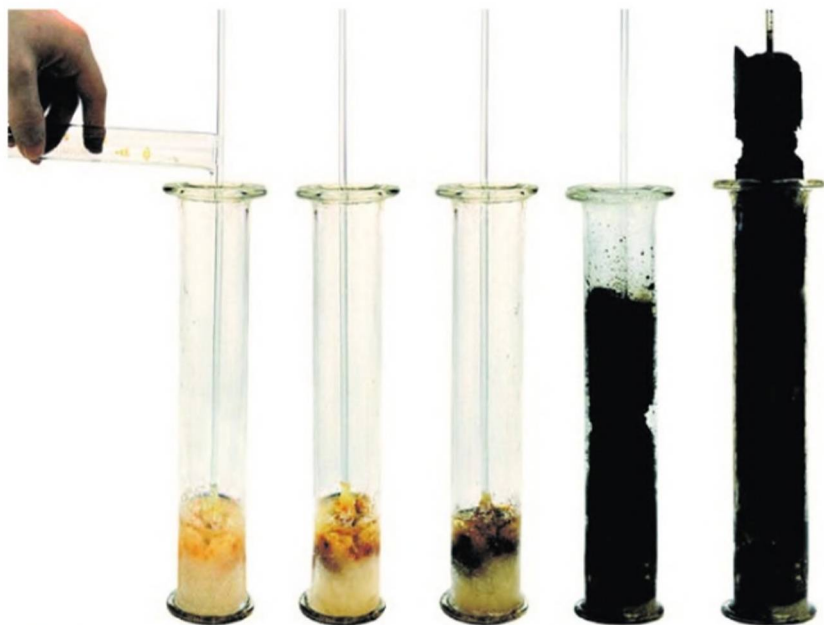
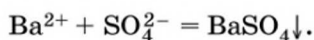


Рис. 29. Обугливание сахара серной кислотой

Как определить наличие в растворе серной кислоты или её соли? Для этого используют растворы солей бария. Ионы бария образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок сульфата бария:



Чтобы отличить этот осадок от других солей бария, нерастворимых в воде (карбонат, сульфит), добавляют азотную или соляную кислоту. Сульфат бария в кислотах не растворяется. Данная реакция является качественной на серную кислоту и её соли.

Лабораторный опыт 4.

Изучение свойств серной кислоты и её солей

1. Налейте в пробирку 1 мл разбавленной серной кислоты и добавьте в неё лакмус. Как изменился цвет индикатора?

2. Положите в пробирку кусочек железной проволоки и прилейте к ней разбавленную серную кислоту. Что вы наблюдаете? Проведите аналогичные опыты с алюминиевой, медной проволокой.

3. Получите осадок гидроксида меди(II) и прилейте к нему разбавленную серную кислоту. Что вы наблюдаете?

4. На кусок фильтровальной бумаги нанесите несколько капель раствора серной кислоты и осторожно нагрейте бумагу, держа над плиткой. Что происходит? Объясните наблюдения, зная, что при нагревании вода, содержащаяся в растворе кислоты, испаряется и концентрация кислоты возрастает.

5. К раствору серной кислоты добавьте одну-две капли раствора хлорида бария. Укажите цвет выпавшего осадка. Проведите аналогичный опыт с растворами сульфата, карбоната и хлорида натрия. Как различить полученные осадки? Напишите уравнение качественной реакции на серную кислоту и её соли.

Сульфаты многих металлов из водных растворов кристаллизуются в виде гидратов. Соли меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и некоторых других двухвалентных металлов традиционно называют *купоросами*. Медный купорос образует ярко-синие кристаллы, имеющие форму призм. При нагревании до 200°C соль отщепляет кристаллизационную воду, превращаясь в серый порошок безводного сульфата меди(II). Окраска медного купороса вызвана гидратированными ионами $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, которые входят в состав кристаллов. Безводный сульфат меди(II) легко поглощает воду, вновь превращаясь в синий гидрат (рис. 30). Реакция гидратации (присоединения воды) сопровождается выделением теплоты.

При нагревании до 650°C сульфат меди(II) разлагается, превращаясь в чёрный порошок оксида:

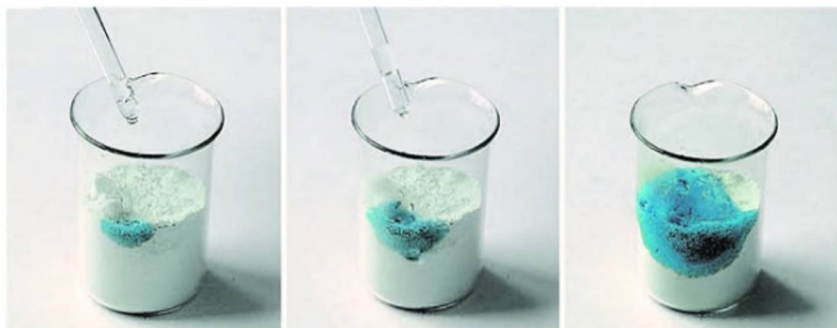
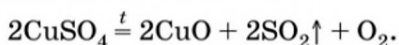
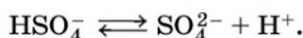


Рис. 30. Реакция гидратации сульфата меди(II)

Аналогичные процессы происходят и при прокаливании других солей серной кислоты, за исключением сульфатов щелочных металлов. Десятиводный сульфат натрия, впервые изученный химиком Иоганном Глаубером, встречается в природе в виде минерала мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*глауберова соль*). Долгое время эта соль, наряду с сульфатом магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (горькая, или эпсомская, соль), находила применение в качестве слабительного. Из растворов сульфата натрия в серной кислоте выделяется кислая соль — гидросульфат натрия $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Водные растворы этого вещества имеют кислотную реакцию среды вследствие диссоциации:



При сильном прокаливании соль разлагается, сначала отщепляя воду, а затем превращаясь в безводный сульфат и выделяя едкие пары серного ангидрида.



Рис. 31. Применение серной кислоты

Раньше серную кислоту получали разложением купоросов — кристаллогидратов сульфатов меди(II) и железа(II). Алхимики называли её купоросным маслом. Сейчас в лабораториях используют серную кислоту, полученную в промышленности. На химических заводах сернистый газ, образующийся при сжигании серы или при обжиге сульфидных руд, например пирита FeS_2 , окисляют до серного ангидрида, который превращают в концентрированную серную кислоту:



Серная кислота — важнейший продукт химической промышленности (рис. 31). Её мировое производство превышает 100 млн т в год. Примерно три четверти всей производимой кислоты идёт на получение удобрений. Значительно меньше расходуется на очистку нефтепродуктов, изготовление пластмасс и химических волокон, красителей, лекарств, моющих средств, взрывчатых веществ, удаление ржавчины с металлических поверхностей. Раствор серной кислоты используют в качестве электролита в свинцовых аккумуляторах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Опишите свойства серной кислоты.
- Почему на практике не используют 100% -ю серную кислоту?
- Как надо разбавлять концентрированную серную кислоту водой?
- Напишите уравнения реакций, соответствующие схемам превращений:
 а) $\text{S} \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{BaSO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 \longrightarrow \text{BaS} \longrightarrow \text{S}$;
 б) $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} \longrightarrow \text{CuS} \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4$;
 в) $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{BaSO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2$.
- 60% -й раствор серной кислоты имеет плотность 1,503. Определите молярность такой кислоты.
- Почему чистая серная кислота не проводит электрический ток, а её водные растворы проводят?
- С какими из веществ, формулы которых перечислены ниже, реагирует серная кислота: а) разбавленная; б) концентрированная? Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_2 , C , CaO , Cu , Na_2CO_3 . Напишите уравнения реакций.
- С какими из веществ — медь, оксид меди(II), гидроксид меди(II) — концентрированная серная кислота реагирует: а) как окислитель; б) как сильная кислота? Напишите уравнения всех реакций.

9. Заполните пропуски в таблице 3, сравнив свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты.
10. Какой объём газа (н. у.) выделится при растворении 1,28 г меди в концентрированной серной кислоте?

Таблица 3

**Свойства разбавленной
и концентрированной серной кислоты**

Химические свойства	Серная кислота	
	разбавленная	концентрированная
Реакция с металлами	Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода. Окислитель... Выделяется H_2 $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow \dots$	Реагирует с...
		Окислитель — S^{+6} Выделяется... $Cu + H_2SO_{4\text{ конц}} \longrightarrow \dots$
Кислотные свойства	$H_2SO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow \dots$ $H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \longrightarrow \dots$ $H_2SO_4 + Na_2SO_3 \longrightarrow \dots$	

11. Приведите уравнения реакций, соответствующие следующим сокращённым ионным уравнениям:
- а) $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS \downarrow$;
- б) $SO_2 + 2OH^- = SO_3^{2-} + H_2O$;
- в) $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4 \downarrow$.
12. Как будет изменяться со временем масса открытого сосуда:
- а) с очень разбавленным раствором серной кислоты; б) с концентрированной серной кислотой?
13. После растворения 22,4 г смеси меди и оксида меди(II) в 500 г концентрированной серной кислоты масса раствора оказалась равной 516 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

§ 14 Элементы подгруппы азота

Химические элементы подгруппы азота — азот, фосфор, мышьяк, сурьму и висмут — иногда называют пниктогенами за резкий неприятный запах некоторых их соединений. Однако это название не получило такого широкого распространения, как галогены и халькогены. Из пниктогенов наибольшее

значение имеют азот и фосфор. Соединения мышьяка токсичны. Его оксид As_2O_3 под названием «белый мышьяк» в Средние века использовали в качестве яда. Сурьмяная соль винной кислоты («рвотный камень») долгое время применялась в медицине. Сурьма и висмут входят в состав некоторых сплавов.

Азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут расположены в главной подгруппе V группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В их атомах пять электронов на внешнем уровне (ns^2np^3), следовательно, высшая степень окисления этих элементов равна +5, а низшая равна -3:



С возрастанием порядкового номера увеличивается атомный радиус, уменьшается электроотрицательность элементов (табл. 4), неметаллические свойства простых веществ последовательно сменяются металлическими. Стоящие в начале подгруппы азот и фосфор — типичные неметаллы, они плохо проводят тепло и не проводят электрический ток. Азот при комнатной температуре — газ, а фосфор — твёрдое вещество. Мышьяк и сурьма (рис. 32, а) — хрупкие твёрдые вещества с металлическим блеском, но без металлической проводимости. Висмут — это металл, мягкий и легкоплавкий (рис. 32, б).

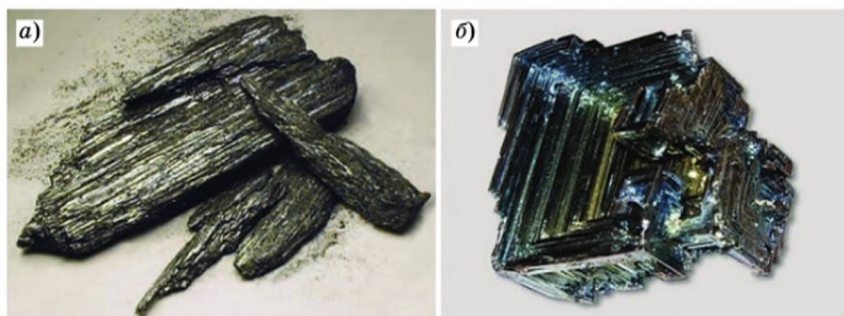
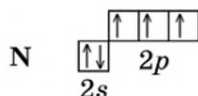


Рис. 32. Сурьма (а) и висмут (б)

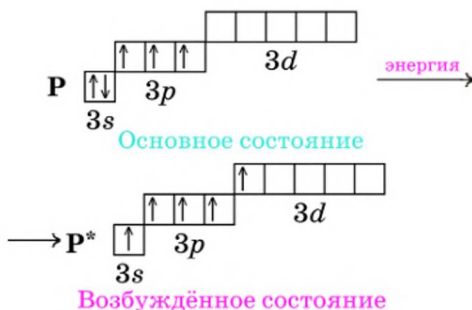
Общая характеристика элементов подгруппы азота

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств	
Азот N	7	14	0,070	3,04	Возрастают неметаллические и окислительные свойства <div style="text-align: center;">↑</div>	Возрастают металлические и восстановительные свойства <div style="text-align: center;">↓</div>
Фосфор P	15	31	0,110	2,19		
Мышьяк As	33	75	0,121	2,18		
Сурьма Sb	51	122	0,138	2,05		
Висмут Bi	83	209	0,146	2,02		

Из пяти электронов, находящихся на внешнем уровне атомов, два расположены на s -орбиталях, образуя электронную пару, а три p -электрона являются неспаренными. Атом азота, таким образом, может образовать максимум четыре ковалентные связи — три по обменному и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора электронов. Иными словами, максимальная валентность азота равна четырём.



Наличие вакантных d -орбиталей в атомах фосфора и других элементов V группы даёт возможность электронам распариваться.



Таким образом, фосфор и его аналоги могут быть пятиявентными.

1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы азота.
2. Как изменяются металлические свойства простых веществ в подгруппе азота с возрастанием порядкового номера элемента? Проиллюстрируйте свой ответ примерами.
3. Расставьте степени окисления в формулах веществ: PCl_5 , AsF_5 , POCl_3 . Объясните, почему молекула NCl_5 не существует.
4. Мышьяк получают восстановлением оксида мышьяка(III) углём. Напишите уравнение реакции, зная, что углерод окисляется до угарного газа CO . Сколько килограммов мышьяка можно получить из 50 моль оксида, если выход продукта реакции составляет 90%?
5. Оксид висмута(III) — основной оксид. Напишите уравнения его реакций с азотной и соляной кислотами. Назовите образующиеся соли.
6. Один из элементов V группы образует два фторида, в одном из которых массовая доля фтора равна 43,18%, а в другом — 55,88%. Определите элемент.

§ 15

Азот

По распространённости в земной коре азот значительно уступает своим соседям по Периодической системе — кислороду, сере, фосфору, углероду. Азотсодержащие минералы редки. Большие залежи чилийской селитры NaNO_3 имеются лишь в высокогорной пустыне в Южной Америке, а нашатырь NH_4Cl встречается в Египте.

Атомы азота содержат по три неспаренных электрона, поэтому они легко вступают во взаимодействие друг с другом с образованием молекул N_2 .



Именно в виде этого вещества и встречается азот в природе. Больше всего азота в воздухе, где его содержание достигает 78% по объёму.

Азот — элемент, необходимый для жизни. Он входит в состав белков и нуклеиновых кислот. В организме человека в среднем содержится около 1,8 кг азота.

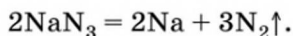
Во второй половине XVIII в. внимание сразу нескольких учёных привлёк газ, остающийся при сжигании в воздухе угля и поглощении образующегося углекислого газа щёлочью. Этот газ не поддерживал горения и дыхания, зажжённая лучинка в нём гасла, а помещённые в него мыши погибали. Его так и называли — азот, что в переводе с греческого означает «безжизненный».

Азот — бесцветный газ без вкуса и запаха, немного легче воздуха, малорастворим в воде и других растворителях. При температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ азот превращается в бесцветную жидкость, легче воды (плотность $0,8\text{ г/мл}$), которая при температуре $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$ кристаллизуется в прозрачную бесцветную массу.

Жидкий азот — хороший хладагент. Предмет, опущенный в него, охлаждается до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 33). При такой температуре механические свойства многих веществ изменяются до неузнаваемости. Свинцовый колокольчик, погружённый в сосуд с жидким азотом, начинает звенеть, как бронзовый. Резиновая трубка становится хрупкой и легко ломается, а замороженная в жидком азоте роза разбивается, как будто она сделана из тонкого стекла.

В промышленности азот получают одновременно с кислородом из сжиженного воздуха. При постепенном нагревании жидкого воздуха азот испаряется из него первым. Полученным газом заправляют баллоны, которые используют в химических лабораториях.

Азот можно получить и химическим путём, например разложением *азидов* — солей азотисто-водородной кислоты HN_3 . Из 1 г азиды натрия образуется примерно пол-литра азота:



Азид натрия используют в подушках безопасности автомобилей, поскольку при ударе соль детонирует. Реакция протекает настолько быстро, что подушка объёмом 110 л наполняется за сотые доли секунды.

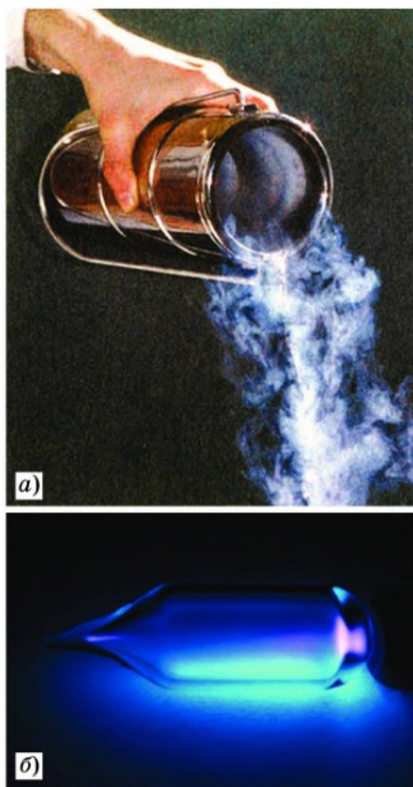


Рис. 33. Азот: *а* — струя жидкого азота, вытекающая из сосуда Дьюара; *б* — свечение азота в высокочастотном разряде

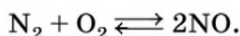
Азот химически инертен: он не горит и не поддерживает горения, с трудом вступает в химические реакции.

Молекула азота очень прочная — атомы в ней соединены тройной связью.

Она начинает распадаться на атомы только при очень высокой температуре — порядка 4000 °С.

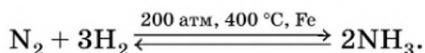
Для получения удобрений, красителей, пластмасс и лекарств требуются соединения, в состав которых входит азот. Однако на Земле азот встречается в основном в виде простого вещества N₂ в составе воздуха. Связывание атмосферного азота в химические соединения можно осуществить несколькими путями: его взаимодействием с кислородом, водородом, металлами.

Реакция азота с кислородом начинается лишь в электрическом разряде — при температуре выше 2000 °С:



На её проведение требуется много энергии, поэтому в промышленных масштабах этот процесс не осуществляют.

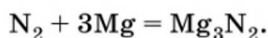
Взаимодействие азота с водородом протекает при повышенном давлении и в присутствии катализатора:



Именно эту реакцию, приводящую к образованию аммиака NH₃, используют в настоящее время для связывания молекулярного азота.

Цианобактерии, которые живут в клубеньках бобовых растений, имеют ферменты, способные превращать азот воздуха, заполняющего поры в почве, в химические соединения. Эта реакция не требует ни повышенной температуры, ни высокого давления. Ещё Д. И. Менделеев в своём учебнике «Основы химии» писал, что «вопрос о способах превращения азота воздуха в почвенные азотистые соединения... один из таких вопросов, которые представляют великий теоретический и практический интерес». До сих пор учёные многих стран изучают механизм работы ферментов и возможности протекания этих реакций вне живых организмов.

Взаимодействие азота с активными металлами приводит к образованию нитридов:



В химической промышленности азот используют как сырьё для синтеза аммиака. Применение азота в технике основано на его инертности: в атмосфере азота выплавляют некоторые металлы, работают с легко окисляющимися веществами, им заполняют электрические лампы. Жидкий азот находит применение для разгона облаков, как хладагент для быстрого замораживания пищи, хранения крови.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Рассчитайте массовые доли азота в чилийской селитре и нашатыре.
2. Почему чилийская селитра встречается лишь в пустыне?
3. Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N и ^{15}N . Сколько разных молекул N_2 существует в природе? Каковы их относительные молекулярные массы?
4. Сравните физические и химические свойства азота и кислорода.
5. Какой объём (н. у.) газа можно получить при испарении одного стакана (200 мл) жидкого азота? Во сколько раз увеличится при этом объём азота?
6. До разработки техники сжижения газов азот получали, последовательно пропуская воздух через раскалённую медную трубку для связывания кислорода и через колонку с оксидом кальция для поглощения углекислого газа и водяного пара. Напишите уравнения реакций. Оставались ли в полученном таким образом азоте какие-либо примеси?
7. При комнатной температуре азот реагирует лишь с щелочным металлом литием, образуя нитрид Li_3N . Напишите уравнение реакции, назовите окислитель и восстановитель.
8. Какой объём аммиака теоретически можно получить из 6 л водорода и 3 л азота?

§ 16

Аммиак и соли аммония

С азотом водород образует несколько соединений, из которых наиболее известен аммиак. Запах аммиака знаком каждому, кто хотя бы раз открывал пузырёк с нашатырным спиртом. Аммиак NH_3 — бесцветный газ с характерным резким запахом, легче воздуха. При незначительном повышении давления или при охлаждении до -33°C аммиак сжижается, превращаясь в бесцветную подвижную жидкость. Жидкий аммиак изменяет свойства древесины, делая её мягкой: спичка, выдержанная в жидком аммиаке, легко сгибается.

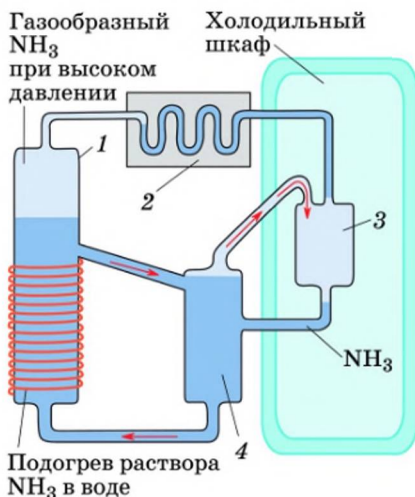


Рис. 34. Схема холодильника: 1 — генератор; 2 — конденсатор; 3 — испаритель; 4 — холодильная камера

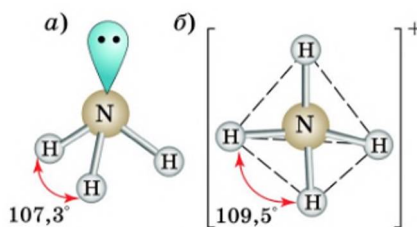
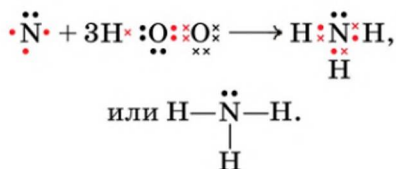


Рис. 35. Молекула аммиака (а) и ион аммония (б)

При испарении жидкого аммиака поглощается большое количество теплоты, поэтому аммиак используют в качестве хладагента в некоторых типах холодильников (рис. 34).

Аммиак прекрасно растворим в воде: при комнатной температуре в 1 объёме воды растворяется примерно 700 объёмов аммиака, а при 0 °С — 1200 объёмов. Водный раствор аммиака в быту называют нашатырным спиртом. Массовая доля аммиака в концентрированном растворе, используемом в лаборатории, равна 25%.

При образовании молекулы аммиака три неспаренных электрона атома азота участвуют в образовании трёх ковалентных связей, а электронная пара остаётся неподелённой.



Из-за взаимного отталкивания электронов трёх химических связей N—H и неподелённой электронной пары молекула аммиака имеет форму пирамиды (рис. 35).

В молекуле аммиака азот трёхвалентен, но при определённых условиях его валентность может возрасти до четырёх благодаря образованию четвертой связи по донорно-акцепторному механизму. При этом атом азота выступает как донор электронной пары. Именно эта электронная пара обуславливает многие характерные свойства аммиака — высокую растворимость в воде, взаимодействие с кислотами.

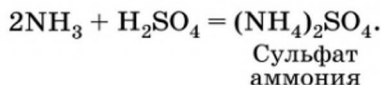
Проведём опыт. Возьмём две стеклянные палочки, одну из них смочим концентрированным раствором аммиака, а другую — концентрированной соляной кислотой. Поднесём концы палочек друг к другу. Образуется густой белый дым, особенно хорошо заметный на тёмном фоне (рис. 36). Постепенно оседая, он превращается в красивые бесцветные кристаллы соли — хлорид аммония:



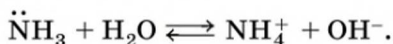
Сущность этой реакции заключается во взаимодействии неподелённой электронной пары молекулы аммиака со свободной орбиталью иона водорода. Аммиак является донором, а ион водорода — акцептором электронов. Образование четвёртой связи N—H приводит к

возникновению иона аммония NH_4^+ . В нём атом азота связан с четырьмя атомами водорода ковалентными связями, три из которых образованы по обменному, а одна — по донорно-акцепторному механизму. Все четыре связи равноценны, поэтому нельзя сказать, как образовалась каждая из них. Взаимное отталкивание электронов связей объясняет геометрию иона аммония: он имеет форму тетраэдра, т. е. правильной треугольной пирамиды (см. рис. 35, б).

Ион аммония, подобно катионам металлов, входит в состав солей, которые образуются при взаимодействии аммиака с кислотами:



При действии фенолфталеина водный раствор аммиака приобретает малиновую окраску, что свидетельствует о присутствии в нём гидроксид-ионов OH^- , образующихся в результате взаимодействия с водой:



Реакция аммиака с водой обратима, и в водном растворе аммиака гораздо больше гидратированных молекул NH_3 , чем ионов аммония и гидроксид-ионов. Иными словами, раствор аммиака проявляет свойства слабого основания. Отметим,



Рис. 36. Взаимодействие аммиака с концентрированной соляной кислотой

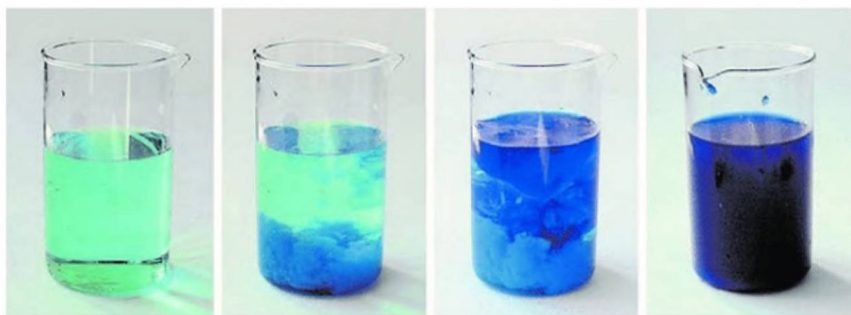
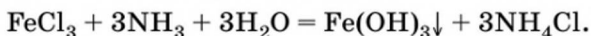


Рис. 37. Осаждение гидроксида меди(II) и его растворение в растворе аммиака

что в рамках теории Аррениуса аммиак нельзя назвать основанием, так как при его диссоциации не образуются гидроксид-ионы.

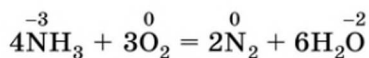
По аналогии с щелочами — гидроксидами щелочных и щёлочноземельных металлов — водный раствор аммиака иногда называют гидроксидом аммония и записывают его формулу в виде NH_4OH . Но такого соединения нет ни в растворе, ни в индивидуальном виде.

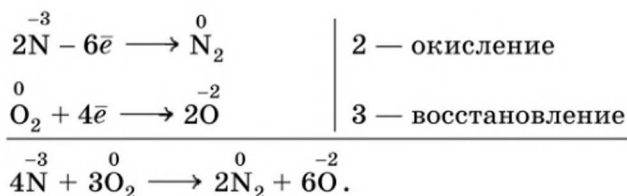
Водный раствор аммиака можно использовать для осаждения нерастворимых в воде оснований:



Благодаря наличию неподелённой электронной пары аммиак выступает в роли лиганда, образующего комплексные соединения с ионами металлов — *аммиакаты*. Они особенно устойчивы у *d*-элементов — меди(II), никеля(II), цинка, серебра. Так, синий осадок гидроксида меди(II) под действием аммиака переходит в раствор в виде комплексного основания — гидроксида тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (рис. 37).

Мы рассмотрели свойства аммиака как донора электронной пары. Теперь изучим окислительно-восстановительные свойства этого вещества. Атом азота в аммиаке находится в низшей степени окисления, поэтому аммиак — типичный восстановитель. Проверим это на опыте. Попробуем поджечь струю аммиака, выходящую из баллона. Устойчивого пламени не образуется — в воздухе слишком низкое содержание кислорода. При обогащении воздуха кислородом аммиак горит пламенем бледно-жёлтого цвета. Продукты реакции — азот и вода:





Использование катализатора позволяет направить процесс по другому, экономически более выгодному пути и превратить аммиак в оксид азота(II), используемый для производства азотной кислоты. В колбу с крепким раствором аммиака внесём спираль из платиновой проволоки. Через некоторое время спираль сама собой начинает раскаляться, а в воздухе чувствуется запах оксида азота (рис. 38):

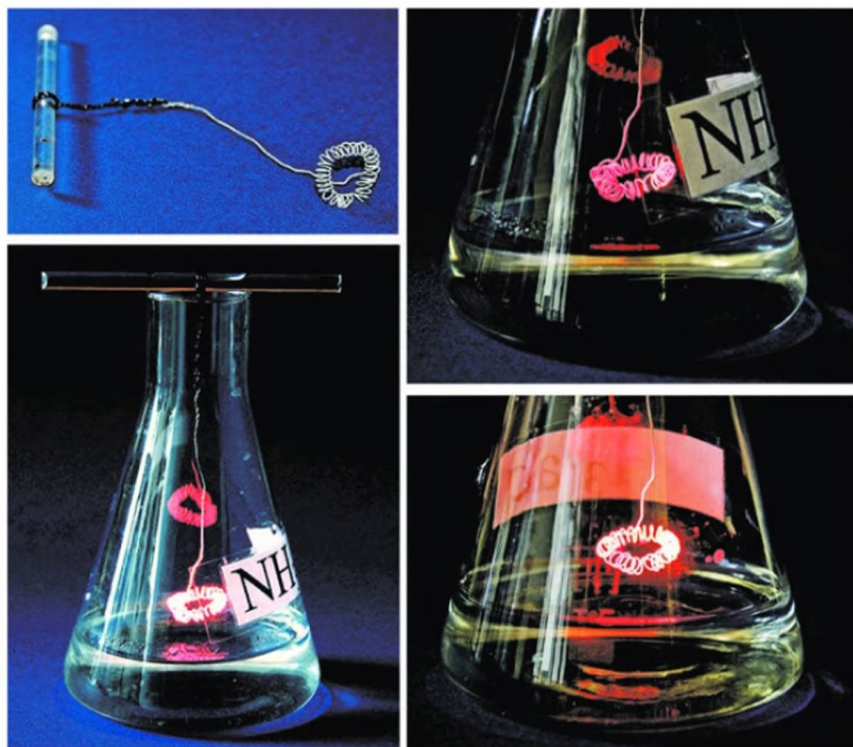
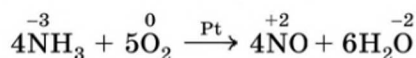
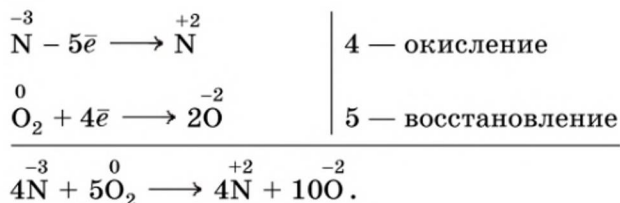
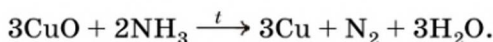


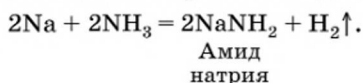
Рис. 38. Каталитическое окисление аммиака: платиновая проволока в ходе опыта раскаляется



Подобно водороду, аммиак способен восстанавливать оксиды малоактивных металлов. Так, чёрный оксид меди при нагревании в токе аммиака превращается в красный порошок меди:



Активные металлы способны замещать в аммиаке атом водорода подобно тому, как они реагируют с водой. Кусочек натрия, опущенный в жидкий аммиак, окрашивает его в фиолетовый цвет, со временем окраска исчезает, а после испарения аммиака на дне стакана остаётся белый порошок амида натрия:

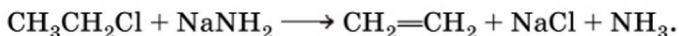


В этой реакции аммиак ведёт себя как кислота и одновременно как окислитель за счёт атомов водорода в степени окисления +1.

Амид натрия — сильное основание. Он полностью разлагается водой:



Подобно спиртовому раствору щёлочи, он отщепляет галогеноводород от алкилгалогенидов:



Лабораторный опыт 5.

Изучение свойств водного раствора аммиака

1. Налейте в пробирку 1 мл раствора аммиака и прибавьте к нему одну каплю раствора фенолфталеина. Что вы наблюдаете? О чём свидетельствует появление окраски?

2. К 1 мл раствора сульфата алюминия добавьте раствор аммиака. Что происходит?

3. К раствору аммиака добавьте одну каплю бромной воды. О чём свидетельствует исчезновение окраски? Напишите уравнение реакции, зная, что в результате образуются бромид аммония и азот.

Все соли аммония хорошо растворимы в воде, подобно солям щелочных металлов, но, в отличие от них, термически неустойчивы. Поместим в пробирку немного хлорида аммония и нагреем его в пламени горелки. В пробирке появляется белый дым, а количество соли постепенно уменьшается. Через некоторое время на дне её совсем не остаётся, зато в верхней, холодной части пробирки образуются кристаллы хлорида аммония. При температуре 340 °С хлорид аммония разлагается на аммиак и хлороводород, однако реакция обратима — при понижении температуры она протекает в обратном направлении:

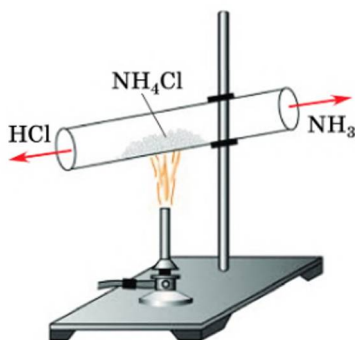
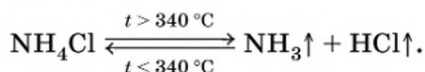


Рис. 39. Разложение хлорида аммония

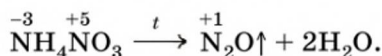


Если тонкую стеклянную трубку, наполненную хлоридом аммония, расположить в штативе наклонно и нагреть (рис. 39), газы, образующиеся при разложении соли, удаётся частично разделить. Более тяжёлый хлороводород опускается вниз, а более лёгкий аммиак поднимается вверх. В этом можно убедиться, поднеся к обоим концам трубки влажные индикаторные бумажки.

Аналогично разлагаются и другие соли аммония, образованные кислотами, не проявляющими окислительных свойств, например карбонат и гидрофосфат. Карбонат аммония настолько неустойчив, что при хранении в неплотно закрытой банке полностью из неё улетучивается:



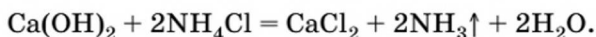
При нагревании аммонийных солей, образованных кислотами-окислителями, например серной, азотной, ион аммония окисляется до азота или его оксидов:



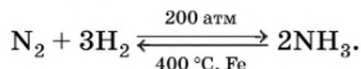
Газ, образующийся в ходе этой реакции, содержит значительное количество водяного пара, для очистки от которого газ пропускают через колонку с твёрдой щёлочью. Если в осушённый таким способом газ внести тлеющую лучинку, она

вспыхнет. Воспламенение лучинки вызвано взаимодействием угля с оксидом азота(І), который, как и кислород, является окислителем.

В химических лабораториях часто используют аммиак из баллонов, которые заправляют на химических заводах. Небольшое количество аммиака удобно получать, прикапывая концентрированный раствор аммиака к твёрдой щёлочи или нагревая смесь щёлочи с солью аммония. Смешаем в ступке порошок хлорида аммония NH_4Cl , называемый в технике *нашатырём*, с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гашёной известью. Даже при слабом растирании этой смеси появляется характерный резкий запах аммиака. При нагревании скорость взаимодействия возрастает. Эта реакция возможна потому, что аммиак выделяется в виде газа:



Современная промышленность потребляет в год десятки миллионов тонн аммиака. В основе промышленного синтеза этого вещества лежит взаимодействие простых веществ в присутствии катализатора:



Основное количество аммиака (примерно 80%) перерабатывают в оксид азота(ІІ) и далее в азотную кислоту, поэтому предприятия по производству аммиака обычно располагают в непосредственной близости от заводов, выпускающих азотную кислоту. Частично аммиак идёт на получение мочевины и солей аммония, используемых в качестве минеральных удобрений (рис. 40). В сельском хозяйстве аммиак используют для обработки силоса. Аммиак служит сырьём для синтеза пластмасс и искусственных волокон, например капрона, его используют при получении лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, он входит в состав моющих средств для очистки стёкол. Резкий запах аммиака способен вывести человека из состояния обморока, поэтому 10%-й водный раствор (нашатырный спирт) находит применение в медицине.

Другое важное отличие солей аммония от солей щелочных металлов заключается в их способности реагировать с щелочами с выделением аммиака, легко узнаваемого по запаху и посинению влажной лакмусовой бумажки:

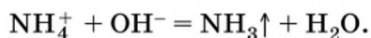




Рис. 40. Применение аммиака

Данную реакцию используют для качественного определения солей аммония.

Лабораторный опыт 6. Свойства солей аммония

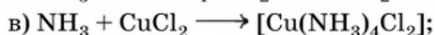
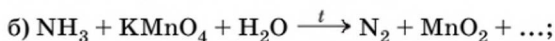
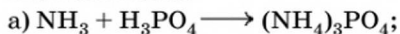
1. Положите в пробирку несколько кристалликов хлорида аммония и нагрейте соль в пламени спиртовки. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

2. Прodelайте качественную реакцию на ион аммония. В пробирку с раствором соли аммония добавьте 1 мл раствора щёлочи и нагрейте смесь. Определите образующийся аммиак по характерному запаху и с помощью влажной индикаторной бумажки. Прodelайте аналогичный опыт с раствором соли какого-либо металла. Чувствуется ли запах аммиака? Напишите уравнение реакции.

Многие соли аммония — нитрат, сульфат, фосфаты — используют как азотные удобрения. Смеси нитрата аммония с алюминием, древесными опилками, соляной применяют в качестве взрывчатых веществ при прокладывании туннелей, разработке месторождений. При растворении нитрата аммония в воде поглощается много теплоты, на этом основано действие охлаждающих пакетов, которые прикладывают к месту ушиба. Хлорид аммония применяют при паянии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните физические свойства аммиака и азота.
2. Какой объём оксида азота(II) можно получить путём каталитического окисления 100 л аммиака? Какой объём кислорода при этом израсходуется?
3. Расставьте коэффициенты в следующих схемах реакций с участием аммиака:



На какие свойства аммиака указывают эти уравнения реакций? Назовите образующиеся соли аммония.

4. Какой объём аммиака (н. у.) потребуется для приготовления 50 г 25 %-го раствора?
5. Определите массовую долю и молярную концентрацию NH_3 в насыщенном водном растворе при н. у. Плотность раствора равна 0,85 г/мл.
6. Рассмотрите реакцию аммиака с водой по теории Брёнстеда—Лоури. Чем является аммиак в этой реакции? Можно ли его называть основанием в рамках теории Аррениуса; теории Льюиса?
7. По рисунку 40 расскажите о применении аммиака.
8. Аммиак объёмом 100,8 л (н. у.) растворили в 386,1 мл 39,2 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,295$ г/мл). Какие вещества содержатся в растворе и каковы их массовые доли?
9. В качестве минеральных удобрений используют гидросульфат аммония NH_4HSO_4 и гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{HPO}_4$. Напишите уравнения реакций их получения из аммиака.
10. Какой объём аммиака (н. у.) образуется при нагревании смеси 9,2 г гидроксида кальция и 10,7 г хлорида аммония?
11. Сравните хлорид натрия и хлорид аммония по физическим (цвет, растворимость в воде) и химическим (устойчивость к нагреванию, взаимодействие с щёлочью) свойствам.
12. Приведите уравнение двух химических реакций, соответствующих сокращённому ионному уравнению:
 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
13. Почему нашатырь NH_4Cl используют при паянии для очистки поверхности меди от оксида CuO ?
14. В водном растворе мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ постепенно превращается в карбонат аммония. Напишите уравнение реакции.
15. Гидрокарбонат аммония применяют при выпечке хлеба в качестве разрыхлителя теста. На чём основано это применение? Напишите уравнение реакции разложения этой соли при нагревании.

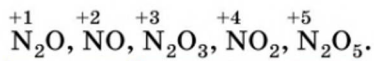
16. Сколько граммов хлорида аммония и воды потребуется для приготовления 200 мл 3 моль раствора ($\rho = 1,05$ г/мл)?
17. Расскажите о применении солей аммония.
18. Белый осадок хлорида серебра растворяется в водном растворе аммиака с образованием хлорида диамминсеребра. Напишите уравнение реакции.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. Изучите свойства нашатырного спирта — 10%-го раствора аммиака, который можно приобрести в аптеке. Осторожно понюхайте раствор. Аммиак легко распознать по характерному запаху. К небольшому количеству раствора аммиака добавляйте раствор лимонной кислоты до тех пор, пока запах аммиака не исчезнет. Как объяснить исчезновение запаха? Если к полученному раствору прибавить кальцинированную соду Na_2CO_3 , запах аммиака появится вновь.

Приготовьте концентрированный раствор сульфата меди(II), растворив в воде медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (он продаётся в хозяйственных магазинах). К полученному раствору по каплям прибавляйте раствор аммиака. Сначала выпадает голубой осадок основной соли $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при дальнейшем добавлении аммиака растворяется, образуя ярко-синий раствор комплексного соединения — аммиаката меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Его можно выделить из раствора добавлением этилового спирта или ацетона. Если оставить раствор кристаллизоваться, через несколько дней в нём вырастут крупные кристаллы аммиаката.

§ 17 Оксиды азота

Известны оксиды, соответствующие всем возможным степеням окисления азота от +1 до +5. Три из них кислотные, а два несолеобразующие, т. е. не реагирующие с растворами кислот и щелочей:



Несолеобразующие Кислотные

Оксид азота(V) N_2O_5 — ангидрид азотной кислоты. Это сильный окислитель, но очень неустойчивое вещество, оно не находит практического применения.

Оксид азота(III) N_2O_3 представляет собой тёмно-синюю жидкость (рис. 41), которая при



Рис. 41. Ампула с жидким оксидом азота(III)

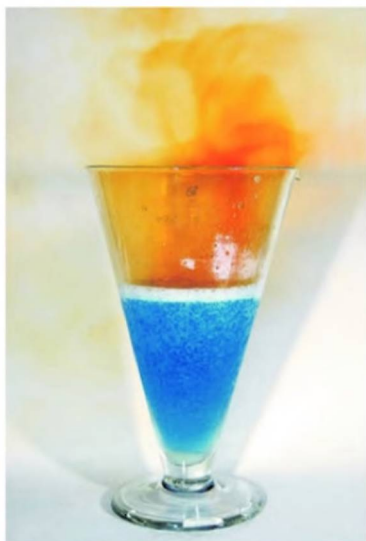
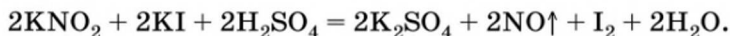


Рис. 42. Получение азотистой кислоты действием на охлаждённый раствор нитрита натрия серной кислотой

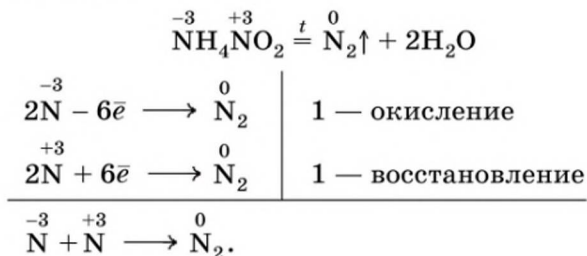
охлаждении образует ярко-красные кристаллы. При его растворении в воде получается неустойчивая азотистая кислота HNO_2 (рис. 42), существующая лишь в разбавленных растворах. Даже при незначительном нагревании азотистая кислота, как и её ангидрид, разлагается с образованием двух оксидов — NO и NO_2 . На холоде реакция протекает в обратном направлении — этим пользуются для получения оксида азота(III). Соли азотистой кислоты — *нитриты* — более устойчивы, чем сама кислота, и выделены в твёрдом виде.

Нитриты проявляют окислительные свойства. В кислотной среде они реагируют с иодидами, восстанавливаясь до оксида азота(II):



Эту реакцию удобно использовать для получения NO в лаборатории.

В нитрит-ионе азот находится в промежуточной степени окисления +3, поэтому нитриты и азотистая кислота при взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства. Так, нитрит натрия обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия. При слабом нагревании нитрита аммония происходит сопропорционирование с образованием азота:

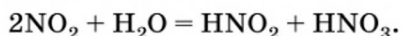


Твёрдая соль разлагается со взрывом, поэтому реакцию проводят, используя водные растворы хлорида аммония и

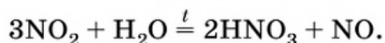
нитрита натрия, которые смешивают перед проведением опыта. Таким способом в лаборатории получают небольшие количества азота.

Нитрит натрия NaNO_2 применяют в производстве красителей, а также в качестве консерванта в пищевой промышленности. Добавление этой соли в мясные продукты позволяет сохранять их естественный цвет даже при длительном хранении. Однако использование нитрита натрия в пищевой промышленности стараются ограничивать, так как он весьма ядовит.

Оксид азота(IV) NO_2 — это тяжёлый бурый ядовитый газ с неприятным запахом. Он является ангидридом сразу двух кислот — азотной и азотистой:



При нагревании азотистая кислота разлагается, поэтому при пропускании оксида азота(IV) через горячую воду в растворе образуется лишь азотная кислота:



Поглощение оксида азота(IV) щёлочью приводит к образованию смеси солей — нитрита и нитрата:



Молекула NO_2 содержит нечётное число электронов, поэтому один электрон в ней остаётся неспаренным. Такие частицы, как вы знаете, называют *свободными радикалами*. Они легко вступают в химические реакции.

Два свободных радикала способны взаимодействовать друг с другом. Так, два атома водорода образуют молекулу H_2 :



а атомы хлора — молекулу Cl_2 . Аналогично протекает и взаимодействие двух молекул NO_2 :



Уже при комнатной температуре оксид азота(IV) содержит несколько процентов молекул N_2O_4 . При понижении температуры и повышении давления их число возрастает, бурый газ превращается в светло-жёлтую жидкость, преимущественно состоящую из молекул N_2O_4 .

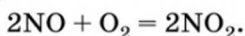
Оксид азота(IV) — сильный окислитель. В нём воспламеняется калий, а при нагревании — порошки цинка, магния и других активных металлов. Сера, фосфор и уголь, подожжённые на воздухе, продолжают гореть и в атмосфере NO_2 .

Это вещество является промежуточным продуктом в производстве азотной кислоты, а также используется в качестве окислителя ракетного топлива.

Оксид азота(II) NO — бесцветный газ с неприятным запахом. Он сильно ядовит, так как прочно связывает гемоглобин крови и не позволяет ему переносить кислород.

Однако малые количества этого вещества оказывают лечебное действие на организм, стимулируя работу сердца и понижая кровяное давление. Именно оксид азота(II) является действующим началом сердечных препаратов на основе органических нитросоединений, например нитроглицерина.

Оксид азота(II) плохо растворим в воде и не реагирует с растворами кислот и щелочей. У отверстия цилиндра, наполненного этим газом, виден бурый «дым» (рис. 43) — это образуется оксид азота(IV):



Бурый дым (так называемый «лисий хвост») иногда тянется из труб заводов по производству азотной кислоты: это значит, что в атмосферу выбрасываются оксиды азота.

Оксиды азота NO и NO_2 , образующиеся при работе двигателей внутреннего сгорания, попадая в воздух, сильно загрязняют окружающую среду и наряду с сернистым газом вызывают кислотные дожди.

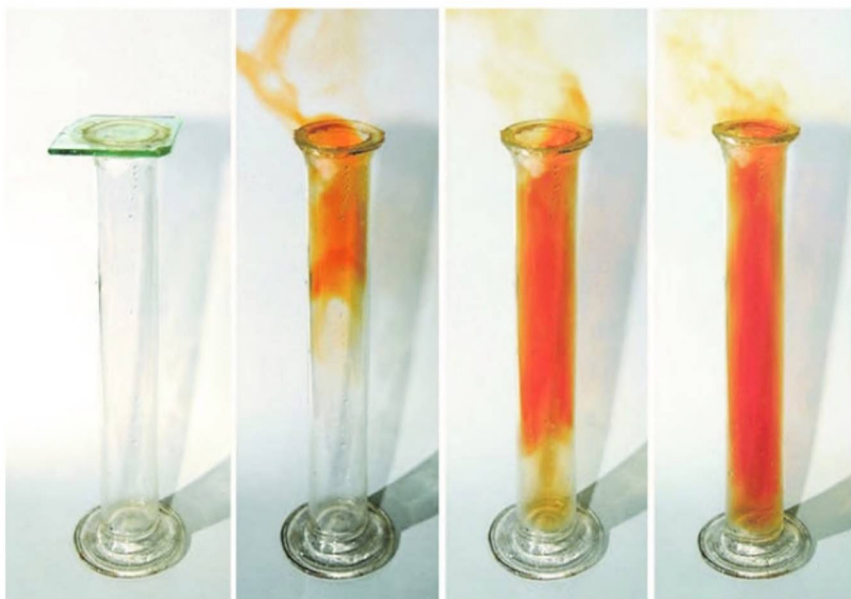


Рис. 43. Окисление оксида азота(II) на воздухе

Образующийся при разложении нитрата аммония оксид азота(I) N_2O называют «веселящим газом» из-за слабого наркотического действия.

Вдыхание небольших количеств этого вещества вызывает судорожный смех. «Веселящий газ» раньше использовали в медицине для наркоза. Сейчас им заполняют аэрозольные упаковки с пищевыми продуктами — взбитыми сливками, кремами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие оксиды азота вам известны? Назовите их. Почему азот в оксидах не может иметь нулевую или отрицательную степень окисления?
2. Ангидридами каких кислот являются оксиды N_2O_3 и N_2O_5 ?
3. Какие оксиды называют несолеобразующими? Приведите примеры.
4. Почему оксид азота(II) способен димеризоваться при низких температурах, подобно оксиду азота(IV), а оксид азота(I) — нет?
5. Выший оксид азота можно получить, действуя на азотную кислоту серным ангидридом. Напишите уравнение реакции.
6. При сгорании магния в атмосфере оксида азота(IV) образуются оксид магния и оксид азота(II). Напишите уравнение реакции, назовите окислитель и восстановитель.
7. Найдите в предыдущих параграфах данной главы уравнения двух реакций, в результате которых получается оксид азота(II). Выпишите их в тетрадь.
8. Допишите уравнения реакций:
а) $N_2O + Cu \longrightarrow$; г) $CaCl_2 + AgNO_3 \longrightarrow$;
б) $NO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow$; д) $NaNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$;
в) $N_2O_3 + KOH \longrightarrow$; е) $NaNO_2 \xrightarrow{t} Na_2O + N_2 + \dots$.
9. Смешали по 500 мл растворов нитрита натрия и хлорида аммония концентрацией 1 моль/л. Какой объем азота (н. у.) образуется при нагревании полученного раствора?
10. Как можно очистить оксид азота(II) от примеси оксида азота(IV)? Напишите уравнение реакции.

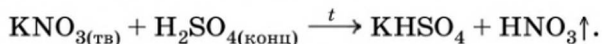
§ 18 Азотная кислота и её соли

Азотная кислота HNO_3 — летучая жидкость (т. кип. $83^\circ C$) с резким запахом, неограниченно растворимая в воде. Свежеприготовленная кислота бесцветна, однако при хранении на свету она разлагается на оксид азота(IV), кислород и воду, приобретая желтоватый цвет. Азотная кислота ядовита, разрушающе действует на кожу, бумагу и одежду. Реагируя

с белками кожи, она оставляет на ней характерные жёлтые пятна. Обращаться с ней нужно очень осторожно!

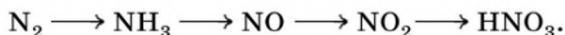
Чистую (безводную) азотную кислоту называют *дымящей*, однако в лабораторной практике чаще используют 68%-й раствор — такую кислоту называют *концентрированной*.

В лабораторных условиях дымящую азотную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на твёрдые соли — нитраты натрия или калия:

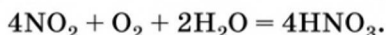


При нагревании азотная кислота испаряется и уходит из сферы реакции, делая её необратимой.

Общую схему промышленного производства азотной кислоты можно представить в виде цепочки превращений:



Исходным сырьём служит азот воздуха, который превращают в аммиак, пропуская азотоводородную смесь над железным катализатором. Окисление аммиака на платиноводородном катализаторе приводит к образованию оксида азота(II), который окисляется в NO_2 кислородом воздуха. Азотную кислоту получают взаимодействием водяного пара с оксидом азота(IV) и окислителем — кислородом:



Азотная кислота сильная, она проявляет все свойства кислот. Однако с металлами она взаимодействует иначе, чем другие минеральные кислоты. Изучим это на опыте. Прильём к медной стружке концентрированную азотную кислоту (рис. 44). При нагревании начинается энергичная реакция

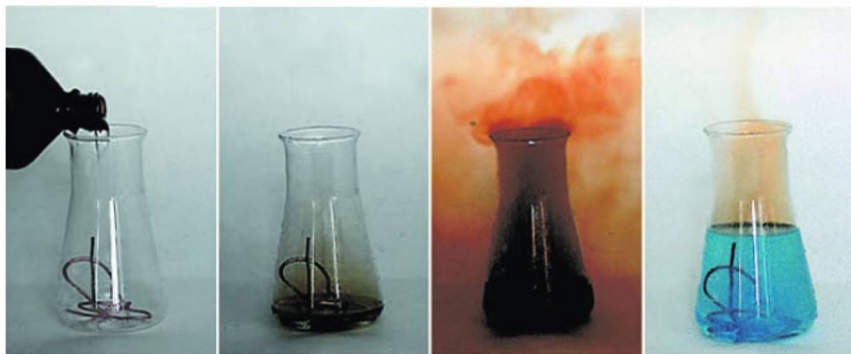
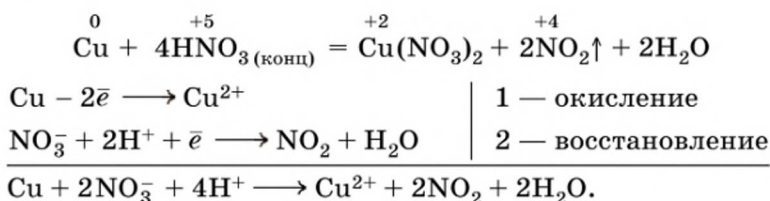


Рис. 44. Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой

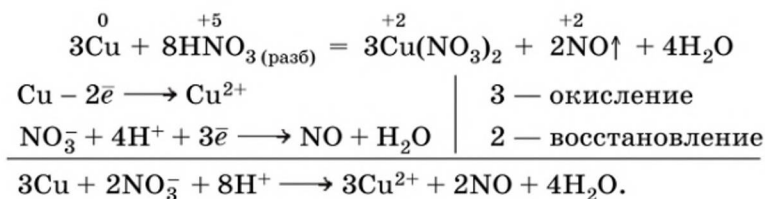
с выделением бурого газа — оксида азота(IV). Медные стружки полностью растворяются в кислоте, а раствор окрашивается в тёмно-зелёный цвет. При разбавлении водой окраска его становится голубой, характерной для солей меди(II). На холоде из раствора выпадают синие кристаллы нитрата меди(II). Запишем уравнение реакции:



Этим свойством концентрированная азотная кислота напоминает концентрированную серную — она тоже реагирует с медью, расположенной в ряду напряжений правее водорода.

Однако в отличие от серной кислоты даже разбавленная азотная кислота не образует водород при взаимодействии с металлами. В таких реакциях часто получается сложная смесь газообразных продуктов восстановления — азота и его оксидов.

Повторим опыт с медью, на этот раз воспользовавшись 30% -й азотной кислотой. При проведении опыта в открытом сосуде мы не заметим никакого отличия, однако если использовать прибор, из которого предварительно вытеснен воздух, и собрать образующийся газ над водой, то разница станет очевидной. При реакции меди с разбавленной азотной кислотой образуется бесцветный газ, бурящийся на воздухе, — это оксид азота(II):

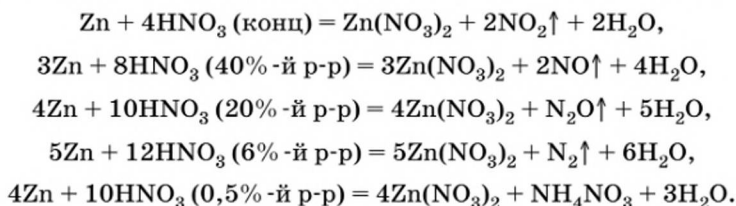


В обоих случаях окислителем является нитрат-ион, который восстанавливается до оксидов азота NO и NO₂. При других условиях азотную кислоту можно восстановить до оксида азота(I), молекулярного азота N₂ или даже до соли аммония.

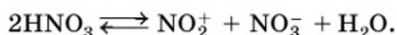
Чем активнее металл, реагирующий с кислотой, и чем более разбавлен её раствор, тем полнее протекает восстановление:



Так, например, в газовой смеси, образующейся при действии на цинк концентрированной азотной кислоты, преобладает NO_2 , 40%-й — NO ; 20%-й — N_2O , 6%-й — N_2 . Очень разбавленная (0,5%-я) азотная кислота восстанавливается до ионов аммония:



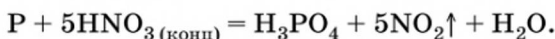
Отметим, что концентрированная азотная кислота реагирует практически с любым металлом с выделением оксида азота(IV). Это связано с наличием в ней катиона нитрония NO_2^+ . Он образуется при автодиссоциации молекулы HNO_3 :



Присоединяя электрон, катион нитрония превращается в оксид азота(IV). Интересно, что некоторые металлы (магний, марганец) реагируют с разбавленной азотной кислотой преимущественно с выделением водорода.

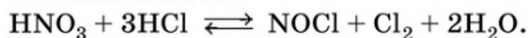
Азотная кислота реагирует практически со всеми металлами за исключением золота, платины и некоторых других. Например, железо, хром и алюминий на холоде с концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют вследствие образования на их поверхности тончайшего слоя оксида, а барий покрывается коркой из кристаллов нитрата, нерастворимого в концентрированном растворе кислоты, что также сильно замедляет реакцию.

Подобно концентрированной серной кислоте, горячая азотная кислота окисляет углерод, серу, фосфор и некоторые другие неметаллы, восстанавливаясь при этом до NO_2 :



Дымящая азотная кислота по окислительным свойствам превосходит концентрированную. Тлеющая лучинка при соприкосновении с ней загорается ярким пламенем (рис. 45, а), недаром алхимики называли её *aqua fortis* — «крепкая водка». Некоторые органические вещества, например скипидар, при контакте с такой кислотой воспламеняются (рис. 45, б).

Сильными окислительными свойствами обладает также «царская водка» (*aqua regia*) — смесь одного объёма азотной кислоты и трёх объёмов соляной кислоты. Оранжевый цвет этого раствора свидетельствует об образовании в нём хлористого нитрозила NOCl , который выступает в качестве окислителя:



В отличие от азотной кислоты, «царская водка» растворяет даже благородные металлы — золото и платину.

Основное количество азотной кислоты используют для производства минеральных удобрений, лекарств, красителей, взрывчатых веществ, пластмасс и волокон.

Соли азотной кислоты называют *нитратами*. Все они хорошо растворимы в воде, поэтому определить присутствие в растворе нитрат-ионов достаточно сложно. Нитраты натрия, калия, кальция и аммония называют *селитрами* и используют как удобрения. Калийная селитра входит в состав пороха и других пиротехнических смесей.

Селитры — сильные окислители. Проведём опыт. Расплавим в большой пробирке примерно 10 г калийной селитры KNO_3 и аккуратно опустим в расплав раскалённый кусочек угля. Он превращается в огненный шар, который быстро бегает по поверхности расплава.

Смесь селитры с серой при нагревании начинает светиться, подобно яркой электрической лампе, выделяя едкие клубы серного ангидрида:

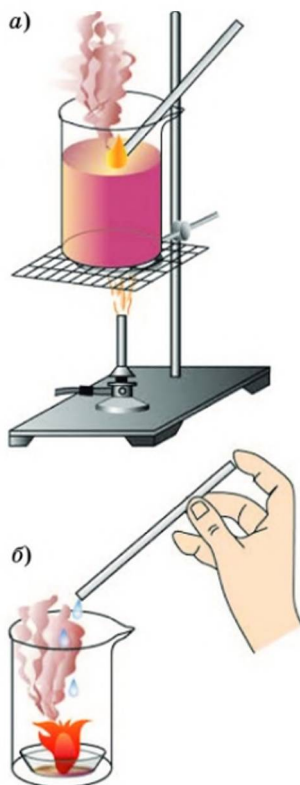
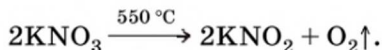
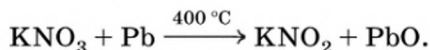


Рис. 45. Воспламенение тлеющей лучины (а) и скипидара (б) в дымящей азотной кислоте

Все нитраты термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Нитраты активных металлов — калия или натрия — при нагревании отщепляют кислород, превращаясь в нитриты:

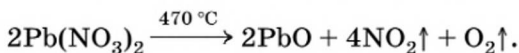


Чтобы понизить температуру разложения, к нитрату добавляют восстановитель, например свинец или цинк, которые связывают кислород в оксид:



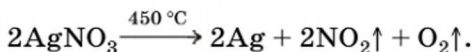
Эту реакцию используют в лаборатории для получения нитритов.

Нитраты менее активных металлов, стоящих в ряду напряжений от магния до меди, при нагревании выделяют оксид азота(IV) и кислород, превращаясь в оксиды:



Термическое разложение нитрата свинца, к которому для более плавного протекания процесса добавляют кварцевый песок, — лабораторный способ получения оксида азота(IV). При охлаждении выделяющихся газов льдом оксид азота(IV) конденсируется в жидкость, что позволяет отделить его от кислорода.

Нитраты ртути и серебра, оксиды которых термически неустойчивы, при разложении образуют металлы:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сопоставьте химические свойства азотной и серной кислот.
2. Марганец реагирует с концентрированной и разбавленной азотной кислотой аналогично меди. Напишите уравнения реакций.
3. Что химики называют «веселящим газом», селитрой, дымящей азотной кислотой, «царской водкой»?
4. При помощи какой химической реакции можно отличить нитрат калия от нитрита калия?
5. Сплав серебра и меди массой 23,6 г растворили в избытке концентрированной азотной кислоты, при этом выделилось 11,2 л бурого газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в сплаве.

6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам химических превращений:
 а) $\text{N}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2$;
 б) $\text{KNO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$;
 в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{KNO}_3 \longrightarrow \text{KNO}_2 \longrightarrow \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2$.
7. Сколько граммов нитрата натрия можно получить при нейтрализации 200 г 4% -го раствора щёлочи азотной кислотой?
8. Нитрит натрия в лаборатории получают восстановлением нитрата сернистым газом. Сколько граммов серы необходимо сжечь для получения 6,9 г нитрита, если сернистый газ для восстановления берут в десятикратном избытке?
9. Нитрат лития при нагревании разлагается на оксид, азот и кислород. Напишите уравнение реакции. Сколько граммов соли необходимо взять для получения 10 г оксида, если реакция протекает с выходом 80%?

§ 19 Фосфор

В Периодической системе фосфор ($Z = 15$) расположен в 3-м периоде, V группе. Он является электронным аналогом азота. Ему соответствуют высший оксид P_2O_5 (фосфорный ангидрид) и летучее водородное соединение PH_3 (фосфин).

В отличие от азота, фосфор наиболее устойчив в высшей степени окисления +5, поэтому в природе он встречается исключительно в виде солей фосфорной кислоты — фосфатов. В нашей стране на Кольском полуострове разрабатывают крупные месторождения фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. В организме взрослого человека содержится примерно 700 г фосфора. Эта масса в основном приходится на кости, практически полностью состоящие из фосфатов кальция. Фосфор входит также в состав нуклеиновых кислот. Производные фосфорной кислоты ответственные за накопление клетками энергии. Ежедневно организм человека теряет примерно 1 г фосфора. Это количество должно восполняться с пищей. Много фосфора содержится в молоке и рыбе.

Фосфору свойственна аллотропия — он образует несколько простых веществ: белый, красный и чёрный фосфор (рис. 46). *Белый фосфор* представляет собой мягкую бесцветную массу, внешне похожую на воск, но тяжелее его, растворимую в сероуглероде CS_2 и некоторых органических растворителях. Его можно резать ножом. На свету белый фосфор быстро желтеет и утрачивает прозрачность. При слабом на-



Рис. 46. Белый, красный и чёрный фосфор

гревании он плавится. Низкая температура плавления подсказывает нам, что белый фосфор имеет молекулярное строение. Действительно, он образован молекулами P_4 , имеющими форму тетраэдра (рис. 47, а). На воздухе белый фосфор воспламеняется, поэтому хранят его под слоем воды. Медленно окисляясь, белый фосфор излучает свет, в этом легко убедиться, взяв его в тёмное помещение. Если в расплавленный, но уже загустевший воск или парафин добавить немного белого фосфора, а затем полученной массой сделать надпись на оконном стекле, в темноте она будет светиться. Недаром название элемента в переводе с греческого языка

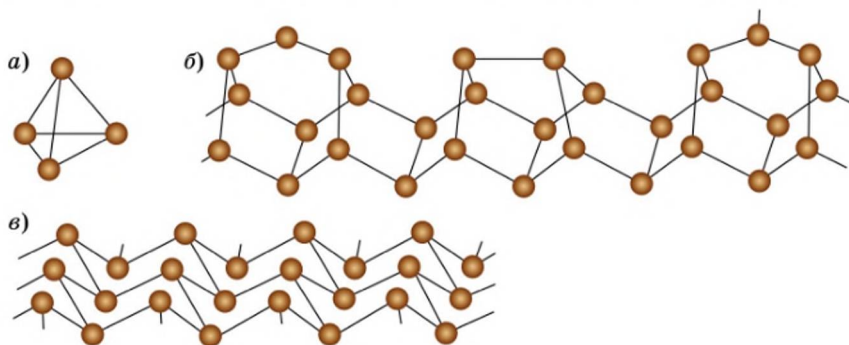


Рис. 47. Строение белого (а), красного (б) и чёрного (в) фосфора

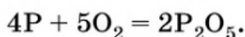
означает «светоносец». Белый фосфор очень ядовит, что ограничивает его использование.

При длительном нагревании без доступа воздуха белый фосфор превращается в красный, при этом в молекулах P_4 разрываются некоторые связи $P-P$ и образующиеся фрагменты объединяются в длинные трубки (рис. 47, б). *Красный фосфор* — аморфный красно-фиолетовый порошок, нерастворимый в сероуглероде, но растворимый в ртути и некоторых других металлах. В противоположность белому фосфору он неядовит, и его можно хранить на воздухе — он загорается лишь при $260^\circ C$.

При сильном нагревании без доступа воздуха красный фосфор возгоняется, оседая в виде кристаллов белого фосфора. Это превращение может осуществить каждый. Ночью или в темноте чиркните спичкой по коробку, не прикладывая усилия, так, чтобы спичка не загорелась. Несколько мгновений на коробке заметен светящийся след от спички — это светится белый фосфор, образовавшийся из красного в момент трения.

При высоком давлении белый и красный фосфор превращаются в чёрный, состоящий из слоёв, образованных атомами этого элемента (рис. 47, в). *Чёрный фосфор* похож на графит, имеет едва заметный металлический блеск и является полупроводником. Он с трудом вступает в химические реакции.

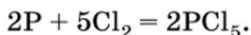
Изучим химические свойства фосфора. При поджигании красный фосфор сгорает на воздухе с образованием белого дыма, состоящего из мельчайших частичек оксида фосфора(V):



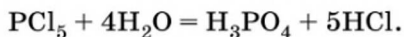
Белый фосфор воспламеняется уже при комнатной температуре. На фильтровальную бумагу нанесём несколько капель раствора белого фосфора в сероуглероде. Как только растворитель испарится, фосфор, а вслед за ним и лист бумаги вспыхнет. При окислении фосфора в недостатке кислорода образуется другой оксид — P_2O_3 . Он представляет собой белый порошок, легко возгоняющийся при слабом нагревании.

При пропускании хлора через трубку с красным фосфором в приёмнике собирается бесцветная жидкость — хлорид фосфора(III). В избытке хлора фосфор сгорает бледно-зелёным

пламенем (рис. 48) с образованием паров хлорида фосфора(V), которые при охлаждении конденсируются в светло-жёлтые кристаллы:

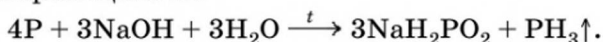


Хлорид фосфора(V), подобно другим галогенидам неметаллов, реагирует с водой с образованием двух кислот — соляной и фосфорной:



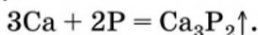
Аналогично разлагаются водой и другие соединения фосфора с галогенами.

Фосфор, особенно легкий белый, вступает в реакцию с горячим раствором щёлочи:



Выделяющийся при этом бесцветный газ фосфин ядовит, он имеет неприятный чесночный запах, на воздухе воспламеняется.

При высокой температуре фосфор взаимодействует с металлами с образованием фосфидов. Реакция с кальцием протекает в электропечи:

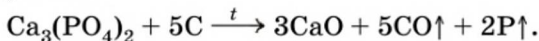


Порошок фосфида кальция энергично разлагается водой с выделением фосфина:

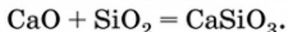


Рис. 48. Горение белого фосфора в хлоре

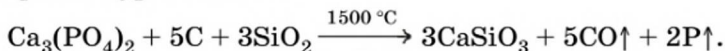
В промышленности фосфор получают при восстановлении фосфорита углём:



Добавление кварцевого песка позволяет связать образующийся оксид кальция в легкоплавкий силикат:



Это увеличивает выход продукта. Суммарно процесс можно выразить уравнением:



Часть образующегося белого фосфора используют для получения фосфорного ангидрида, другую часть переводят в красный нагреванием без доступа воздуха.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику фосфора как химического элемента.
2. В виде каких веществ встречается фосфор в природе?
3. Сколько молей атомов фосфора содержится в 6,2 кг фосфорита?
4. Какую роль играет фосфор в организме человека?
5. Сколько аллотропных модификаций фосфора вы знаете? Какая из них наиболее активна?
6. При нагревании с серой фосфор образует сульфид P_2S_5 . Напишите уравнение реакции. Назовите окислитель и восстановитель.
7. Получите из фосфора в две стадии фосфорную кислоту. Предложите два варианта ответа.
8. Если фитиль свечи смочить раствором белого фосфора в сероуглероде, то через некоторое время свеча загорается сама собой. Объясните это явление.
9. Определите массу оксида фосфора(V), который образуется при сжигании 9,3 г белого фосфора.
10. В русском переводе рассказа Конан Дойла «Собака Баскервилей» светящийся состав, нанесённый на морду собаки, переведён как «фосфор». Как вы думаете, что произошло бы с собакой, на шерсть которой нанесли белый фосфор?

§ 20

Фосфорный ангидрид и фосфорные кислоты

Оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид, P_2O_5 — белый рыхлый порошок. Он образуется при сжигании фосфора на воздухе. Одна из модификаций фосфорного ангидрида построена из молекул P_4O_{10} , в которых каждый из атомов фос-

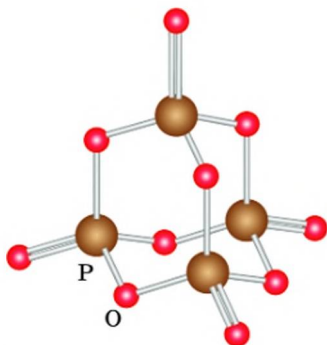
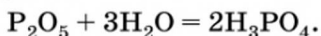


Рис. 49. Фосфорный ангидрид

фора связан с четырьмя атомами кислорода (рис. 49). Это вещество бурно реагирует с водой, при кипячении полученного раствора образуется *ортофосфорная кислота*, часто для краткости называемая фосфорной:



Фосфорная кислота H_3PO_4 представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Она проявляет все свойства кислот. В водных растворах фосфорная кислота частично диссоциирует на ионы, на первой ступени являясь электролитом средней силы.

Она образует три ряда солей.



В воде хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты большинства металлов.

При действии нитрата серебра на растворы фосфатов в слабокислотной среде выпадает жёлтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 . Эта реакция может служить качественной на фосфат-ионы.

В отличие от азотной кислоты и нитратов, в водных растворах фосфат-ионы практически не проявляют окислительных свойств. Фосфорная кислота может быть слабым окислителем только за счёт ионов H^+ . При её взаимодействии с активными металлами выделяется водород:

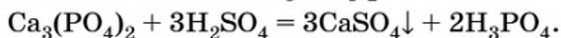


В отличие от многих других кислот, фосфорную кислоту не удаётся превратить в фосфорный ангидрид даже при очень сильном нагревании. Прокаливание этого вещества приводит лишь к частичной потере воды:



Образующееся при этом прозрачное стекловидное вещество состава HPO_3 называют *метафосфорной кислотой*, в отличие от ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Именно метафосфорная кислота образуется при взаимодействии фосфорного ангидрида с холодной водой. При нагревании раствора она превращается в ортоформу. Метафосфорная кислота по силе близка ортофосфорной. Её соли называют метафосфатами. Метафосфат натрия NaPO_3 находит широкое применение в технике, например для удаления из воды ионов кальция и магния. Добавление небольших количеств этой соли в газированные напитки, мясные и молочные продукты позволяет продлить срок их хранения. Известны также пиродифосфаты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — соли *пиродифосфорной кислоты* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Их вводят в состав моющих средств для предотвращения образования накипи.

Основное количество фосфорной кислоты идёт на производство минеральных удобрений. Такую кислоту получают при переработке фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



Чистую фосфорную кислоту, используемую в пищевой промышленности как добавку к безалкогольным напиткам, получают из фосфорного ангидрида.

Фосфаты натрия находят применение для защиты железных изделий от коррозии, они входят в состав моющих и чистящих средств, огнеупорных красок, используются при приготовлении поп-корна. Фосфаты кальция входят в состав зубных паст, материалов для пломбирования зубов, витаминных добавок для домашних животных.

При действии воды на оксид фосфора(III) или на хлорид фосфора(III) образуется *фосфори́стая кислота* H_3PO_3 . В отличие от ортофосфорной кислоты, она двухосновна и обладает восстановительными свойствами. Ещё более сильный восстановитель — одноосновная *фосфорноватистая кислота* H_3PO_2 , соли которой (гипофосфиты) получают взаимодействием белого фосфора с щёлочью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расскажите о применении фосфорной кислоты и её солей.
2. Напишите уравнения реакций получения трёх различных солей из фосфорной кислоты и оксида кальция. Назовите соли.
3. Составьте формулы среднего и двух кислых фосфатов алюминия.

4. Допишите уравнения реакций:
- а) $\text{ZnO} + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow$;
- б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \dots \uparrow + \dots$;
- в) $\text{Ca} + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow$;
- г) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \dots \downarrow + \dots$.
5. Определите массу 24,5% -го раствора фосфорной кислоты, который можно приготовить из 9,3 г красного фосфора.
6. Определите массу 20% -го раствора фосфорной кислоты, который можно получить из 7,1 г фосфорного ангидрида.
7. При сгорании белого фосфора в недостатке кислорода образуется фосфористый ангидрид — оксид фосфора(III). Взаимодействуя с водой, он образует фосфористую кислоту H_3PO_3 . Напишите уравнения реакций.
8. В различных пробирках находятся растворы хлорида, нитрата и фосфата натрия. Как можно определить содержимое каждой пробирки, воспользовавшись лишь одним реагентом? Напишите уравнения реакций. Укажите цвет осадков.
9. Фосфорный ангидрид используют в лаборатории как осушитель. На чём это основано? Какой из перечисленных газов — азот, водород, аммиак, углекислый газ — нельзя осушать таким способом?
10. Из 42,60 г фосфорного ангидрида было получено 55,86 г ортофосфорной кислоты. Определите выход продукта.
11. Метафосфат-ион даёт с ионами серебра осадок AgPO_3 белого цвета. Напишите сокращённое ионное уравнение реакции и приведите два молекулярных уравнения, которые ему соответствуют.
12. Можно ли непосредственным взаимодействием 7,1 г оксида фосфора(V) с 20% -м раствором гидроксида натрия приготовить раствор, содержащий 20% гидрофосфата натрия? Ответ подтвердите расчётом.
13. При нагревании водного раствора пиродифосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ образуется ортофосфорная кислота. Рассчитайте первоначальную концентрацию раствора пиродифосфорной кислоты, при нагревании которого можно было бы получить 9,8% -й раствор H_3PO_4 .

§ 21 Углерод

Несмотря на то что углерод является неотъемлемой составной частью живых организмов (на него приходится примерно одна пятая массы человека), в целом в природе его намного меньше, чем кислорода, кремния, алюминия и водорода. В атмосфере углерод содержится в виде углекислого газа, а в зем-

ной коре — в составе карбонатов, например карбоната кальция, образующего залежи мрамора, мела и известняка. Встречается он и в свободном виде.

На внешнем уровне атома углерода ($Z = 6$) четыре валентных электрона, два из которых образуют пару, а два являются неспаренными ($2s^2 2p^2$). В таком состоянии максимальная валентность углерода равна трём: он способен образовывать три связи — две по обменному и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора. При поглощении энергии электроны распариваются:



Атом при этом переходит в возбуждённое состояние и может образовать четыре ковалентные связи, т. е. стать четырёхвалентным. Энергетические затраты на возбуждение электрона компенсируются выделением большого количества энергии при образовании четырёх ковалентных связей.

В атоме углерода внешний уровень заполнен электронами ровно наполовину, до его завершения недостаёт четырёх электронов. Именно этим объясняется тот факт, что для атома углерода, в отличие от элементов начала или конца периода — лития и фтора, энергетически невыгодно образование ионных соединений — ведь для этого необходимо отдать или присоединить четыре электрона. Большинство соединений углерода — ковалентные.

Как это ни удивительно, алмаз — драгоценный камень, прозрачный, сильно преломляющий свет и переливающийся всеми цветами радуги, — по химическому составу идентичен обычному углю, образующемуся при горении дров, и графиту — непрозрачному серо-чёрному с металлическим блеском веществу, из которого изготавливают грифели простых карандашей. Алмаз и графит — важнейшие аллотропные модификации элемента углерода.

Алмаз тугоплавок — расплавить его удаётся лишь при температуре около 4000°C и давлении больше 100 атм. Это самый твёрдый материал, им можно царапать стекло и даже сталь, поэтому для обработки алмазов нельзя использовать обычные полировальные материалы — они оказываются слишком мягкими. Алмазы полируют алмазным порошком. Несмотря на высокую твёрдость, алмаз хрупок — его можно расколоть ножом. Он плохо проводит тепло, является диэлектриком.

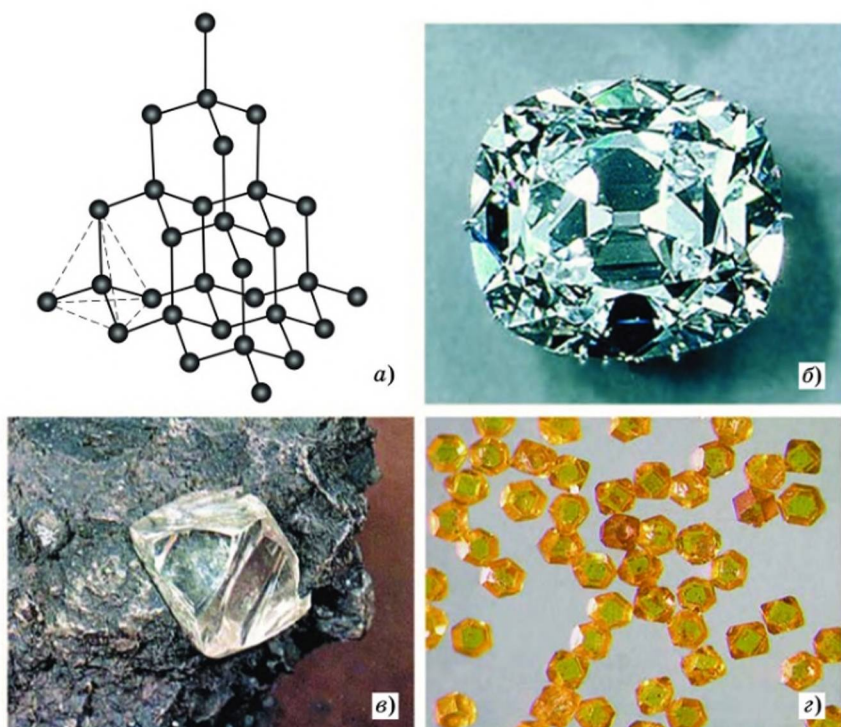


Рис. 50. Алмаз: *а* — кристаллическая решётка; *б* — бриллиант; *в* — алмаз в породе; *г* — искусственные алмазы

Уникальные свойства алмаза объясняются особенностями его строения: он имеет атомную кристаллическую решётку (рис. 50). В ней каждый атом соединён с четырьмя соседними, расположенными в вершинах тетраэдра. Кристалл алмаза представляет собой единый каркас из атомов углерода — именно поэтому он имеет такую высокую твёрдость. В алмазе все валентные электроны атомов углерода участвуют в образовании связей, поэтому он не проводит электрический ток.

В природе алмазы встречаются крайне редко, их находят в выходах на поверхность земли некоторых вулканических пород, имеющих форму гигантских трубок, площадь которых иногда превышает 100 га. Под действием воды и ветра эти породы постепенно разрушаются — так образуются алмазные россыпи. Крупнейшие месторождения алмазов обнаружены в Южной Африке, Бразилии, Якутии.

Графит, в противоположность алмазу, — это мягкое вещество, по твёрдости уступающее даже бумаге, с металличе-

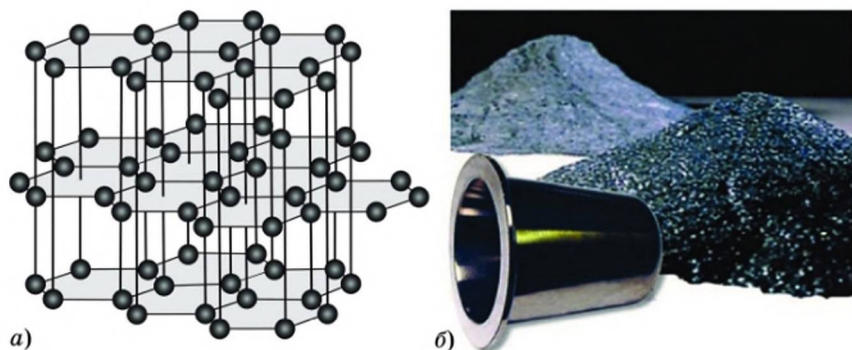


Рис. 51. Графит: *а* — кристаллическая решётка; *б* — порошок графита и тигель из стеклоглерода

ским блеском, жирное на ощупь. В отличие от большинства неметаллов, графит проводит электрический ток, но не так хорошо, как металлы.

При сильном увеличении видно, что графит состоит из отдельных чешуек. Когда вы прикасаетесь графитовым карандашом к бумаге, часть чешуек остаётся на листе, образуя след, который мы и воспринимаем как надпись. Недаром слово «графит» происходит от греческого *γραφο* — «пишу».

Таким образом, в отличие от алмаза, графит имеет слоистую структуру — атомы углерода в нём образуют плоские слои (рис. 51). Отдельный слой при взгляде сверху напоминает пчелиные соты. Каждый атом углерода в слое связан с тремя соседними, угол между связями составляет 120° . В образовании этих связей принимают участие три из четырёх валентных электронов каждого атома углерода. Электронные облака оставшихся электронов слабо перекрываются друг с другом, связывая отдельные слои. Образованные ими связи гораздо менее прочны, чем связи внутри слоя.

Электроны, связывающие слои, подвижны, они образуют единое электронное облако, подобно тому как это происходит в металлах. Именно этим объясняются металлический блеск графита и его электропроводность.

Графит встречается в природе значительно чаще алмаза, образуя целые пласты, часто содержащие включения других минералов. Получают графит и искусственно — нагреванием угля в электропечах при температуре $2500\text{—}3000^\circ\text{C}$.

При комнатной температуре и атмосферном давлении наиболее устойчивой формой углерода является графит, поэтому теоретически все алмазы рано или поздно должны в него пре-

вернуться. Однако ожидать такого превращения в обычных условиях бесполезно — скорость его настолько низка, что на это потребуются миллиарды лет. Процесс резко ускоряется с ростом температуры: при нагревании без доступа воздуха до 2000 °С превращение алмаза в порошок графита происходит почти мгновенно. Обратный переход возможен при давлении 50 тыс. атмосфер, повышенной температуре и в присутствии катализатора — никеля. Так в промышленности получают искусственные алмазы, используемые в технических целях: их масса не превышает 0,2 г.

Применение алмаза в технике связано в первую очередь с его твёрдостью: алмазы используют для резки стекла, с помощью алмазных наконечников бурят горные породы, сверлят и режут металлы и камни.

Огранённые природные алмазы, называемые бриллиантами, используют как ювелирные украшения. Встречаются и окрашенные камни — розовые, оранжевые, голубые, зелёные и даже чёрные. Массу бриллиантов измеряют в особых единицах — каратах. Один карат равен 200 мг.

Из порошка графита прессованием получают электроды, грифели для карандашей, мелко измельчённый графит входит в состав красок. Смешанный с машинным маслом, графит является хорошим смазочным материалом. Его плоские чешуйки легко скользят одна по другой, уменьшая трение деталей. Высокая жаропрочность позволяет использовать графит для изготовления литейных форм, облицовки внутренних поверхностей печей. Из смеси графита и глины изготавливают тигли, применяемые для выплавки металлов. Благодаря способности замедлять и поглощать нейтроны графит используют в атомных реакторах.

Помимо алмаза и графита, известны и другие аллотропные модификации углерода — карбин и фуллерены. В отличие от алмаза и графита, *карбин* имеет линейное строение, атомы углерода в нём связаны в цепи либо двойными ($=C=C=C=C=$), либо чередующимися тройными и одинарными связями ($-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$). В чистом виде карбин очень неустойчив и легко разлагается со взрывом.

В 1985 г. была открыта ещё одна молекулярная форма углерода — *фуллерены*. Это твёрдые кристаллические вещества, которые, в отличие от алмаза, графита и карбина, растворимы в органических растворителях с образованием ярко окрашенных растворов. Молекулы фуллеренов представляют собой сферы или эллипсоиды, составленные из пяти- и шестиугольников, которые образованы атомами углерода. Они на-

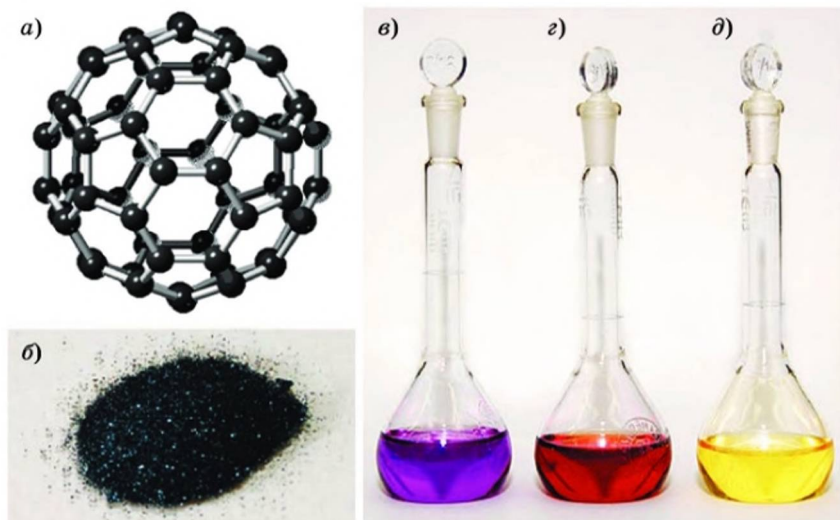
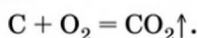


Рис. 52. Фуллерены: строение фуллерена C_{60} (а); порошок фуллерена C_{60} (б); растворы фуллеренов в бензоле — C_{60} (в), C_{70} (г), $C_{60}F_{18}$ (д)

поминают сферические конструкции современного американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, чем и объясняется их название. Самый устойчивый фуллерен состоит из сферических молекул C_{60} , по форме напоминающих футбольный мяч (рис. 52). В незначительных количествах фуллерены присутствуют в угольной саже. Они образуются из графита, если между графитовыми электродами создать электрическую дугу.

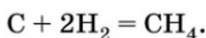
При повышенной температуре углерод химически активен. Легче всего в реакции вступает аморфный углерод — уголь, сажа, несколько хуже — кристаллический графит, труднее всего — алмаз.

Сгорая на воздухе, углерод превращается в оксид углерода(IV) — углекислый газ:



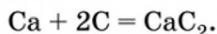
Уголь загорается на воздухе уже при $350^\circ C$, графит — при $600^\circ C$, алмаз лишь при $850^\circ C$. Реакция протекает с выделением большого количества теплоты, но не сопровождается образованием пламени: уголь тлеет.

Взаимодействие углерода с водородом протекает медленно даже при нагревании, скорость реакции возрастает в присутствии катализаторов — никеля или платины:



Эта реакция не имеет практического значения, так как её продукт — метан CH_4 — главная составная часть природного газа.

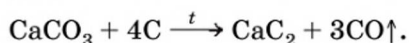
С металлами углерод образует карбиды. Смешаем мелкую стружку кальция с порошком угля и зажжём смесь. Часть веществ сгорает, а другая часть за счёт выделяющейся теплоты превращается в карбид кальция:



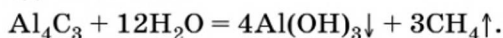
Карбид кальция — это серый порошок, который разлагается водой на гидроксид кальция и ацетилен C_2H_2 :



В технике его получают в электропечах восстановлением известняка коксом:

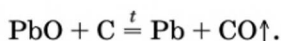


Карбиды алюминия Al_4C_3 и бериллия Be_2C при взаимодействии с водой дают метан:



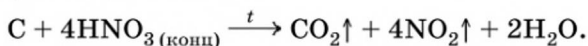
Карбиды переходных металлов (железо, хром и др.) с водой не реагируют.

Углерод — прекрасный восстановитель, он используется для получения многих металлов из оксидов. Поместим смесь сажи с оксидом свинца(II) в тигель (сосуд из огнеупорного материала, в котором прокаливают вещества), закроем его крышкой и сильно нагреем на газовой горелке. Когда тигель остынет, извлечём из него свинец, застывший в форме шариков:



Аналогично протекает восстановление и других металлов.

Углерод устойчив к действию щелочей, но окисляется горячими концентрированными растворами серной и азотной кислот до углекислого газа:



При 800°C он реагирует с водяным паром (газопаровая конверсия угля), образуя смесь угарного газа с водородом, называемую синтез-газом (водяным газом):

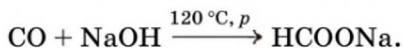


Превращение угля в эту горючую смесь — один из методов *газификации топлива* — перевода твёрдого топлива в газообразное.

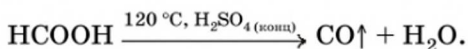
1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы углерода.
2. Почему для атома углерода характерно образование ковалентных связей?
3. В составе каких веществ находится углерод в природе?
4. Найдите массу 0,5 моль фуллерена C_{60} .
5. При пиролизе метана CH_4 — нагревании его без доступа воздуха — наряду с водородом образуется сажа. Напишите уравнение реакции. Рассчитайте массу сажи, образующейся при пиролизе 56 м^3 метана (н. у.), если её выход составляет 95%.
6. Перечислите химические свойства углерода.
7. Напишите уравнения реакций восстановления углём: а) оксида меди(II), оксида железа(III), оксида марганца(II) до металлов; б) сульфата кальция до сульфида.
8. Карбид магния MgC_2 разлагается водой, подобно карбиду кальция, с образованием ацетилена, карбид бериллия Be_2C — подобно карбиду алюминия, с выделением метана, а карбид магния Mg_2C_3 — с выделением метилацетилена C_3H_4 . Напишите уравнения реакций.
9. В промышленности карбид кальция получают в электропечах из смеси оксида кальция и угля. Другой продукт реакции — угарный газ CO. Напишите уравнение реакции.

§ 22 Соединения углерода

Оксид углерода(II) CO называют *угарным газом* за способность вызывать угар — тяжёлое отравление, сопровождающееся сильной головной болью, а иногда и потерей сознания. Это бесцветный газ, не имеющий запаха, плохо растворимый в воде. В отличие от углекислого газа, он не реагирует с водой и растворами щелочей, т. е. не относится к кислотным оксидам. В частности, оксид углерода(II) не вызывает помутнения известковой воды. Следует отметить, что взаимодействие с твёрдой щёлочью при повышенной температуре и давлении приводит к образованию формиатов — солей муравьиной кислоты:



При действии на муравьиную кислоту водоотнимающими средствами происходит её обезвоживание:



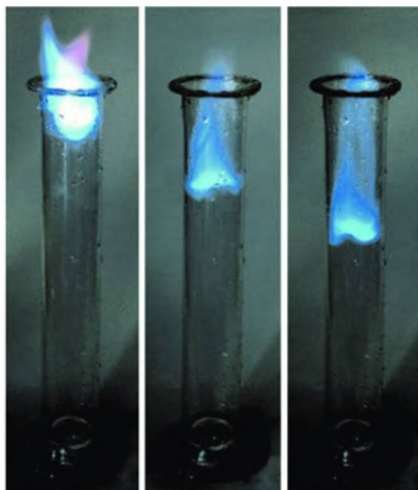
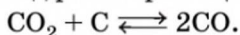


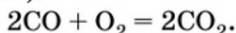
Рис. 53. Горение угарного газа

Это используют для получения угарного газа в лаборатории.

По другому способу угарный газ получают пропуская углекислый газ через раскалённый уголь и собирают над раствором щёлочи:



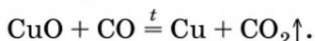
Угарный газ горит красивым синим пламенем (рис. 53):



В результате этой реакции образуется углекислый газ, в чём можно убедиться, подержав над пламенем стеклянную палочку, смоченную известковой водой.

Горение оксида углерода(II) можно наблюдать и в домашних условиях — для этого достаточно зажечь спичку. Синяя кайма в нижней части пламени — это и есть пламя угарного газа, образующегося при неполном сгорании древесины. Он всегда образуется наряду с углекислым газом, если уголь или другое углеродное топливо горит при недостаточном доступе воздуха. Подобно кислороду, угарный газ реагирует и с другими неметаллами — хлором, серой. При хлорировании образуется *фосген* COCl_2 — бесцветный ядовитый газ с запахом прелого сена. Он используется для синтеза красителей, лекарств, пластмасс.

Подобно углероду, угарный газ восстанавливает металлы из оксидов, окисляясь при этом до углекислого газа. Поместим в стеклянную трубку чёрный порошок оксида меди(II) и пропустим угарный газ. При нагревании частички оксида превращаются в красный порошок меди, а газ, выходящий из трубки, вызывает помутнение известковой воды:



С переходными металлами угарный газ образует *карбонилы*, например $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Угарный газ очень ядовит. Головная боль и головокружение возникают уже при концентрации этого вещества в воздухе 0,09% (по объёму), а если в 1 л воздуха содержится 10 мл угарного газа, смерть наступает практически мгновенно. При отравлении угарным газом пострадавшего надо как

можно быстрее вынести на свежий воздух, а при необходимости прибегнуть к искусственному дыханию.

Попадая в организм человека, оксид углерода(II) реагирует с гемоглобином крови. Гемоглобин — сложное органическое вещество, содержащее железо. В лёгких он образует непрочное соединение с кислородом, которое кровь разносит по всему телу. Постепенно разлагаясь, оно обеспечивает кислородом все ткани организма. Угарный газ образует с гемоглобином намного более прочную связь, чем кислород. Образовавшееся соединение (карбоксигемоглобин) хотя и не теряет способности связывать кислород, но уже не отдаёт связанный кислород тканям.

Оксид углерода(II) образуется и при работе двигателей внутреннего сгорания, его содержание в выхлопных газах может достигать 10% (по объёму). Известны случаи отравления выхлопными газами в плохо проветриваемых гаражах. Содержание CO в выхлопных газах контролирует экологическая полиция.

Много угарного газа выделяется при пожарах, он содержится и в табачном дыме.

Будучи малополярным соединением, угарный газ плохо поглощается активированным углём, поэтому противогазы, которыми пользуются пожарные, содержат гошкэлит — катализатор на основе оксидов переходных металлов, в присутствии которого оксид углерода(II) окисляется до углекислого газа уже при комнатной температуре.

В промышленности угарный газ получают при газопаровой конверсии угля — обработке угля перегретым водяным паром — или в газогенераторе при неполном сгорании кокса.

Газогенератор (рис. 54) представляет собой печь, заполненную коксом или углём. Снизу в него подают воздух. Кокс, находящийся внизу, сгорает, превращаясь в углекислый газ:



Углекислый газ, постепенно поднимаясь вверх, реагирует с раскалённым коксом, восстанавливаясь до оксида углерода(II):

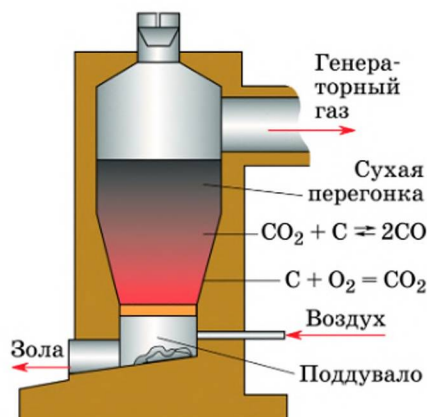
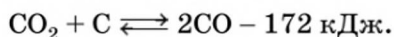


Рис. 54. Газогенератор

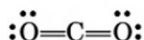
Выделяющуюся из газогенератора смесь CO , CO_2 и N_2 называют *генераторным газом*.

Угарный газ служит сырьём для получения метилового спирта и некоторых других органических веществ, его используют в качестве восстановителя в металлургии.

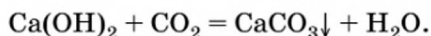
При дыхании живых организмов, брожении пива и вина, сгорании на воздухе угля или органических веществ образуется *углекислый газ*, или оксид углерода(IV). Полученный такими способами, он часто содержит примеси и нуждается в очистке. Более чистый газ в лаборатории получают действием соляной кислоты на карбонат кальция — мел, мрамор, известняк:



Молекула CO_2 имеет линейное строение — в ней атом углерода образует с атомами кислорода две двойные связи.

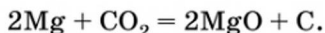


Углекислый газ — кислотный оксид. О его присутствии можно судить по помутнению известковой воды вследствие образования нерастворимого в воде карбоната кальция:



Несмотря на то что в оксиде углерода(IV) углерод находится в высшей степени окисления, он практически не проявляет окислительных свойств и может быть восстановлен лишь при повышенной температуре действием сильных восстановителей. Так, взаимодействуя с раскалённым углём, он превращается в угарный газ CO .

Зажжённая на воздухе магниевая лента некоторое время продолжает гореть сильно коптящим пламенем и в атмосфере углекислого газа:



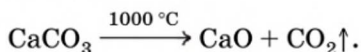
Пероксиды металлов обладают способностью поглощать углекислый газ, выделяя кислород:



На этом основано использование пероксидов для регенерации воздуха на космических кораблях и подводных лодках.

Углекислый газ применяют при тушении пожаров, в производстве соды, мочевины, в пищевой промышленности для приготовления газированных напитков.

Для промышленных нужд оксид углерода(IV) получают разложением известняка:



При повышении давления до 59 атм углекислый газ легко сжижается, превращаясь в бесцветную подвижную жидкость. В жидком состоянии он является прекрасным растворителем и используется в промышленности для извлечения кофеина из зёрен кофе. Если углекислый газ при атмосферном давлении охладить до $-79\text{ }^\circ\text{C}$, он переходит в твёрдое состояние, минуя жидкое, и превращается в белый порошок, похожий на снег, — «сухой лёд». Его используют для создания низких температур, например в лотках по продаже мороженого. Рассеиванием порошка «сухого льда» над облаками вызывают искусственное выпадение осадков.

Углекислый газ растворим в воде: при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в одном объёме воды растворяется 0,88 объёма этого газа. Полученный раствор окрашивает лакмус в красный цвет, т. е. проявляет свойства кислоты:

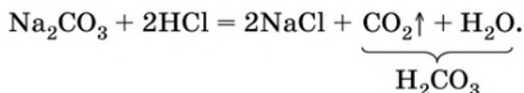


Угольная кислота H_2CO_3 слабая, очень неустойчивая даже в водных растворах. В насыщенном водном растворе практически весь углекислый газ содержится в виде молекул CO_2 , окружённых молекулами воды. Угольная кислота двухосновна и образует два ряда солей — карбонаты и гидрокарбонаты:



В отличие от сульфатов и хлоридов, многие карбонаты не растворимы в воде. Исключение составляют лишь соли щелочных металлов и аммония. Большинство гидрокарбонатов обладают хорошей растворимостью. Трёхвалентные металлы (железо, алюминий, хром) карбонатов вообще не образуют — в соответствующих клетках таблицы растворимости стоят прочерки.

При попытке выделить угольную кислоту в чистом виде она разлагается на углекислый газ и воду:



Эта реакция служит качественной на карбонат-ион.

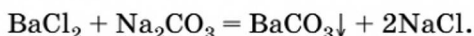
Аналогичным образом с карбонатами реагируют и другие кислоты, в том числе и слабые органические — уксусная и лимонная. Гашёную уксусом питьевую соду NaHCO_3 добавляют в тесто — выделяющийся углекислый газ делает его более рыхлым.

Лабораторный опыт 7. Качественная реакция на карбонат-ион

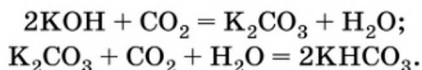
Налейте в пробирку 1 мл раствора карбоната натрия и добавьте к нему такой же объём соляной кислоты. Что происходит? Испытайте выделяющийся газ горящей лучинкой. Проведите аналогичный опыт с раствором гидрокарбоната натрия, порошками мела (карбоната кальция) и малахита (гидрокарбоната меди(II) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). Напишите уравнения реакций.

При нагревании карбонаты всех металлов, за исключением щелочных, разлагаются на оксид и углекислый газ. Чем активнее металл, тем более устойчив образованный им карбонат.

Нерастворимые в воде карбонаты получают реакцией обмена между солями:

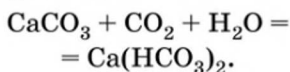


Карбонаты щелочных, щёлочноземельных металлов и аммония могут быть получены пропусканием углекислого газа через раствор щёлочи. На первой стадии процесса образуется средняя соль, которая при дальнейшем пропускании углекислого газа реагирует с ним, превращаясь в кислоту — гидрокарбонат:

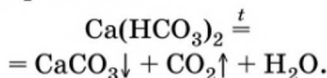


Карбонаты магния и щёлочноземельных металлов, особенно кальция, широко распространены в природе. Из них состоят кораллы (рис. 55, а), жемчуг и панцири некоторых простейших. Во многих местностях верхние слои земной коры образованы известняками — горными породами, состоящими главным образом из карбонатов кальция и магния. Мощность известняковых отложений может достигать нескольких километров, из них состоят целые горные хребты (рис. 55, б). За сотни тысяч лет известняки под давлением верхних слоёв земной коры постепенно превращаются в мраморы.

Вода, насыщенная углекислым газом, просачиваясь через толщу известняков и мраморов, медленно растворяет их, переводя в гидрокарбонаты:



Так за многие сотни лет в известняках образуются подземные пещеры. Текущие в них реки также представляют собой растворы гидрокарбонатов кальция и магния. Эти соли легко разлагаются, выделяя углекислый газ и вновь превращаясь в карбонаты:



В природе разложение солей происходит очень медленно. Если вода капает со свода пещеры, содержащие в ней гидрокарбонаты кальция и магния постепенно превращаются в карбонаты, которые выделяются в твёрдом виде и остаются на своде пещеры (рис. 55, в).

Капли следуют одна за другой по одному и тому же пути, и каждая из них, прежде чем упасть вниз, оставляет на своде часть осадка соли. Так постепенно, за многие десятилетия, в этих местах вырастают сталактиты, напоминающие ледяные сосульки. Навстречу им поднимаются сталагмиты, образующиеся аналогичным образом на полу пещеры. С течением времени сталактиты и сталагмиты срастаются в колонны, иногда достигающие в высоту тридцати метров.

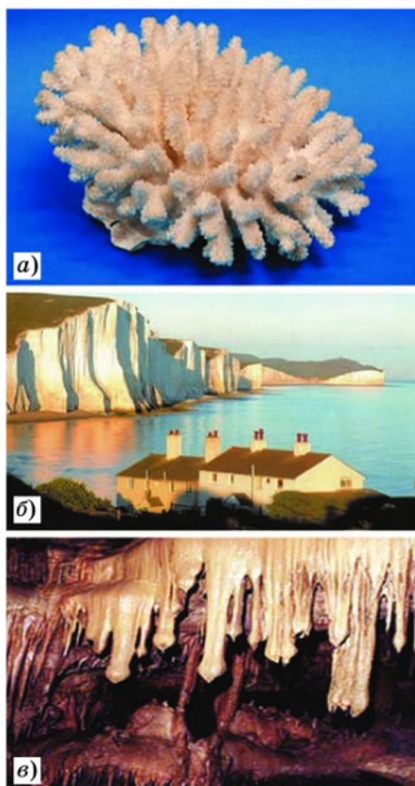


Рис. 55. Карбонат кальция в природе: а — известковый скелет коралла; б — известковые горы; в — карстовая пещера

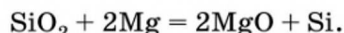
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите первые признаки отравления угарным газом. Что нужно делать при отравлении?

2. Напишите уравнения реакций восстановления угарным газом оксида железа(III), оксида свинца(II), оксида меди(I).
3. В молекуле CO имеется тройная связь. Изобразите электронную формулу молекулы, зная, что одна из трёх связей образована по донорно-акцепторному механизму.
4. Угарный газ реагирует с пероксидом натрия Na_2O_2 с образованием соды — карбоната натрия. Напишите уравнение реакции. Назовите окислитель и восстановитель.
5. Если на кусок мрамора подействовать серной кислотой вместо соляной, выделение углекислого газа быстро прекращается. Чем это можно объяснить?
6. Почему в некоторых книгах оксид углерода(II) называют ангидридом муравьиной кислоты?
7. Почему при кипячении раствор пищевой соды становится более щелочным?
8. Как доказать, что угольная кислота слабее уксусной?
9. Допишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
 а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \dots$;
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \dots$;
 $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \dots$;
 б) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \uparrow + \dots$;
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{t} \text{CaCO}_3 \downarrow + \dots$;
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \dots$.
10. При разложении 1 т известняка получили 500 кг оксида кальция. Определите выход продукта.
11. При попытке получить карбонат алюминия реакцией обмена он полностью гидролизуеться до гидроксида алюминия и угольной кислоты, распадающейся на углекислый газ и воду. Напишите уравнения реакций между водными растворами: а) хлорида алюминия с карбонатом натрия; б) сульфата алюминия с карбонатом калия.
12. Определите массу карбоната натрия, которую можно получить из 21 г пищевой соды.
13. Предложите химический способ разделения на индивидуальные вещества смеси аммиака, оксида углерода(IV) и оксида углерода(II).
14. 2 г мрамора прокалили при 800°C , а полученный твёрдый остаток растворили в 80 мл воды. Сколько 12,6%-й азотной кислоты ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$) потребуется для нейтрализации полученного раствора? Рассчитайте массовую долю соли в конечном растворе.
15. Незвестное вещество Z при действии на него кислотой образует газ X, а при действии на такое же количество Z щёлочью — газ Y. Назовите это вещество, если известно, что объёмы газов X и Y равны.

Химический элемент кремний Si ($Z = 14$) расположен в 3-м периоде, в главной подгруппе IV группы Периодической системы. Он является электронным аналогом углерода и, подобно ему, в большинстве соединений четырёхвалентен и имеет максимальную степень окисления +4. Особенно многочисленны его кислородные соединения, в которых каждый атом кремния находится в окружении четырёх атомов кислорода. К их числу принадлежат кварц SiO_2 , глина, или каолин, полевой шпат, слюда и многие другие минералы и горные породы, образующие земную кору. Неудивительно, что на долю кремния приходится более четверти массы земной коры.

В свободном виде в природе кремний не встречается. Его получают восстановлением кварца. Приготовим смесь тщательно высушенного кварцевого песка с порошком магния и сильно нагреем её. Происходит настолько бурная реакция, что пробирка, в которой проводят опыт, часто трескается:



Кремний, полученный таким способом, представляет собой бурый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Для отделения кремния от оксида магния используют соляную кислоту, с которой кремний не реагирует. Если для восстановления оксида кремния(IV) взят избыток магния, часть кремния превращается в силицид Mg_2Si . Это вещество разлагается водой с образованием газа силана SiH_4 . На воздухе силан воспламеняется.

Кремний — неметалл, однако в кристаллическом виде он, подобно металлам, обладает металлическим блеском (рис. 56). Кремний слабо проводит электрический ток — это полупроводник. Он имеет структуру алмаза, но значительно уступает ему по твёрдости.

Если кристалл кремния выставить на солнечный свет, то в нём за счёт разрыва некоторых связей Si—Si появляются свободные электроны. При соединении двух кристаллов кремния, один из которых находится на свету, а другой — в темноте, возникает электрический ток. Этот принцип лежит в

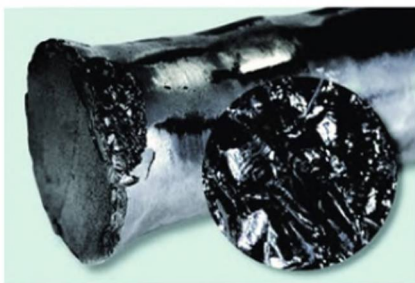


Рис. 56. Кремний

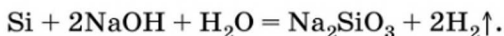


Рис. 57. Карборунд

основе работы фотоэлементов — устройств, преобразующих солнечную энергию в электрическую. Фотоэлементы используют в карманных часах и микрокалькуляторах. Тысячи кристаллов кремния, объединённых в солнечные батареи, служат источником электрической энергии на искусственных спутниках.

При взаимодействии кремния с углём образуется карбид кремния SiC — карборунд (рис. 57). Его кристаллическая решётка напоминает решётку алмаза, в ней атомы углерода и кремния чередуются. Карборунд по твёрдости приближается к алмазу. Из него изготавливают шлифовальные круги, точильные камни. Всем известная наждачная бумага («шкурка») представляет собой порошок карборунда, наклеенный на ткань.

Кремний устойчив к действию большинства кислот. Горячие растворы щелочей окисляют его до солей кремниевой кислоты:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите строение атома кремния. Укажите валентные электроны.
2. В виде каких соединений встречается кремний в природе? Приведите примеры.
3. При сжигании кремния на воздухе образуется кремнезём — оксид кремния(IV), при взаимодействии с хлором — хлорид кремния(IV), при взаимодействии с сероводородом — сульфид кремния(IV) и водород. Напишите уравнения реакций.
4. Рассмотрите реакцию кремния с гидроксидом натрия как окислительно-восстановительную. Назовите окислитель и восстановитель.
5. Расскажите о применении кремния в технике.
6. Кремний используют в качестве восстановителя при получении марганца из оксида марганца(II). Напишите уравнение реакции.
7. В промышленности кремний получают восстановлением кварцевого песка коксом. Напишите уравнение реакции. Какая масса кокса требуется для получения 1 кг кремния, если его выход составляет 90%?
8. Во сколько раз простейшее водородное соединение кремния тяжелее простейшего водородного соединения углерода?

§ 24 Соединения кремния

Оксид кремния(IV) SiO_2 , часто называемый кремнезёмом, широко распространён в природе в виде минерала кварца. Мелкие кристаллы кварца входят в состав гранитов и других горных пород, а при разрушении их под воздействием солнца и воды вымываются водными потоками и оседают в виде речного песка. Белый песок представляет собой чистый кварц. Часто песок содержит примеси соединений железа, которые окрашивают его в жёлтый цвет.

Изредка в природе удаётся обнаружить горный хрусталь — крупные прозрачные кристаллы кварца, иногда достигающие в длину 10 м (рис. 58). Название этого минерала происходит от греческого слова *кристаллос* — «лёд». Древние греки считали его одной из форм льда, которую невозможно расплавить. По внешнему виду горный хрусталь можно действительно принять за лёд.

Внутри некоторых камней имеются полости, в которых находятся аметисты — кристаллы кварца, окрашенные примесями в розово-фиолетовый цвет. Найдя камень, который покажется вам легче других камней, сходных с ним по размеру, обязательно попытайтесь его расколоть. Может быть, вам повезёт, и вы увидите скрытые в нём красивые кристаллы.

Часто кварц встречается в виде сплошных масс, состоящих из сросшихся между собой кристалликов, настолько мелких, что их невозможно разглядеть. Так построены кремень, яшма, агат (рис. 59), халцедон и другие поделочные камни, используемые для изготовления художественных изделий, ювелирных украшений. Панелями из разноцветной яшмы в старину украшали полы и стены дворцовых помеще-

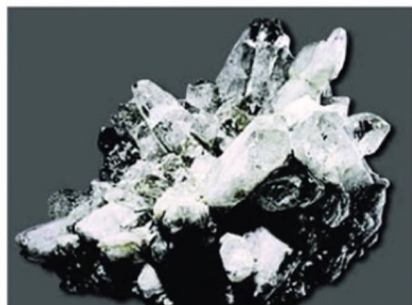


Рис. 58. Горный хрусталь



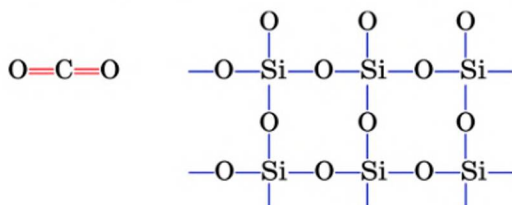
Рис. 59. Агат

ний. Благодаря высокой твёрдости эти камни используют в технике для изготовления ступок, шаровых мельниц. Кремень был первым твёрдым материалом, освоенным человеком. В отличие от яшмы, он способен раскалываться на тонкие пластины, давая сколы с очень острыми краями, поэтому древние люди делали из него рубила, скребки, наконечники стрел и копий. От слова «кремень» происходит и русское название элемента — кремний.

Подобно другим веществам с атомной кристаллической решёткой, кварц тугоплавок — он плавится при температуре около 1700 °С. Расплавленный кварц при охлаждении застывает в прозрачную аморфную массу, называемую кварцевым стеклом. Такое стекло, в отличие от обычного, при нагревании не расширяется, поэтому изделия из него не трескаются даже при быстром охлаждении в холодной воде. Химическую посуду, изготовленную из кварцевого стекла, используют для проведения реакций, требующих сильного нагревания или резкого охлаждения.

Стекло, сделанное из кварца, в отличие от обычного, силикатного, пропускает не только видимый свет, но и ультрафиолетовый. Физиотерапевты нередко назначают больным «кварц» — облучение ультрафиолетовым светом ртутно-кварцевой лампы. Эта лампа представляет собой оболочку из кварцевого стекла, наполненную парами ртути. Под действием электрического разряда атомы ртути излучают ультрафиолетовый свет, который проходит через кварцевое стекло.

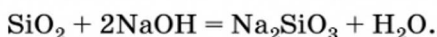
По физическим свойствам кварц сильно отличается от высшего оксида углерода — углекислого газа. Причина заключается в различном строении этих веществ. Атому углерода выгоднее образовывать с кислородом две кратные связи, а атому кремния, имеющему больший радиус, — четыре одинарные, поэтому оксид углерода(IV) состоит из молекул, а кварц имеет атомную кристаллическую решётку.



Образование кратных связей вообще очень характерно для элементов-неметаллов 2-го периода — азота, кислорода. Сравните азот N₂ (тройная связь) и фосфор P₄ (все связи оди-

нарные); кислород O_2 (в молекуле двойная связь) и серу S_8 (одинарные связи).

Атомная кристаллическая решётка кварца необычайно устойчива, поэтому он с трудом вступает в химические реакции. В отличие от других кислотных оксидов, кварц не реагирует с водой. В крепких растворах щелочей он медленно растворяется, образуя *силикаты* — соли кремниевой кислоты:



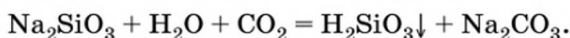
Более активной формой оксида кремния(IV) является *силикагель* — белый порошок, получающийся при разложении кремниевой кислоты. Он легко растворяется даже в разбавленных щелочных растворах.

Природный и синтетический кварц находят широкое применение в технике. Огромные количества кварцевого песка идут на производство стекла и бетона, расходуются в строительстве при возведении фундаментов. Из кварцевого стекла делают термостойкую лабораторную посуду, специальные лампы. Мелкие пластинки из кристаллов кварца способны преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. Такие вещества, называемые пьезоэлектриками, используют в качестве генераторов звука. Силикагель служит осушителем благодаря способности поглощать влагу.

Кремниевая кислота H_2SiO_3 по свойствам отличается от большинства кислот. Она образуется в виде белого студенистого осадка при действии на силикаты какой-либо другой кислоты, например соляной:



Кремниевая кислота очень слабая, она даже слабее угольной кислоты. Убедимся в этом на опыте. Пропустим углекислый газ через раствор силиката натрия. Выделяющийся белый осадок — это и есть кремниевая кислота:

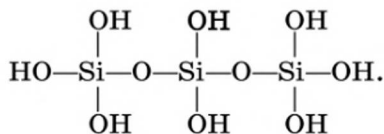


Даже при слабом нагревании кремниевая кислота теряет воду, превращаясь в кремнезём — кремниевый ангидрид:



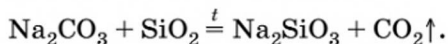
Кремниевая кислота не изменяет окраску индикаторов. Осадок, полученный в результате реакции обмена, представляет собой смесь различных соединений, в которых атомы крем-

ния связаны через кислород в цепочки различной длины, например:

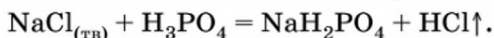


В такой молекуле каждый атом кремния окружён четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Выделить в чистом виде отдельные кремниевые кислоты и изучить их не удаётся, об их составе и строении мы можем судить, изучая соли этих кислот — силикаты, а также их органические производные.

Как вы помните, в водных растворах более сильная кислота всегда вытесняет более слабую. Возможно ли подобрать условия, в которых кремниевая кислота или её ангидрид вытесняли бы угольную из солей? Да, это происходит при сплавлении твёрдой соды с кремнезёмом:



Равновесие полностью смещено вправо, так как один из продуктов реакции выделяется в виде газа. Таким образом, в отсутствие воды реакции обмена протекают в сторону образования более летучего продукта, даже если отвечающая ему кислота является более сильной, чем исходная. По этой причине, например, фосфорная кислота вытесняет из твёрдых солей летучие сильные кислоты — соляную и азотную:



Из солей кремниевой кислоты растворимы в воде лишь силикаты щелочных металлов. Силикат натрия Na_2SiO_3 называют «растворимым или жидким стеклом» из-за способности образовывать вязкие растворы, постепенно превращающиеся в стекловидную массу.

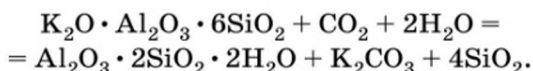
В растворе этой соли содержится множество анионов, представляющих собой остатки различных кремниевых кислот.

Водные растворы силикатов имеют щелочную среду вследствие гидролиза.

Лабораторный опыт 8. Испытание раствора силиката натрия индикатором

Добавьте к выданному вам раствору силиката натрия одну каплю фенолфталеина. О чём свидетельствует появление окраски? Какую среду имеет раствор? Чем это вызвано? Напишите уравнение полного гидролиза.

Нерастворимые в воде силикаты входят в состав многих горных пород, составляющих земную кору. Часто они имеют сложный состав, и кислоты, которые им соответствуют, в свободном виде неизвестны. Поэтому формулы сложных силикатов принято записывать в виде комбинации формул оксидов, например: силикат магния (оливин) — Mg_2SiO_4 , или $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Во многих природных силикатах часть кремния замещена на алюминий, такие вещества называют *алюмосиликатами*. К их числу принадлежат полевой шпат $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, глина (каолин) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 60) и слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В природе глина образуется в результате выветривания полевого шпата и других алюмосиликатов под действием воды и углекислого газа, содержащегося в воздухе:



Важным продуктом разрушения алюмосиликатов является кварцевый песок. Он наряду с глиной участвует в формировании почвы. Процесс выветривания сопровождается переходом ионов калия в растворимые соли, легко усваиваемые растениями.

Природные силикаты и алюмосиликаты используют в производстве керамики.

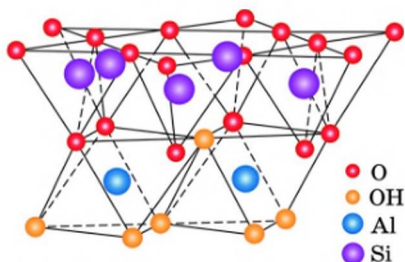


Рис. 60. Белая глина — каолин и её строение

Лабораторный опыт 9.

Ознакомление с образцами природных силикатов

Рассмотрите выданные вам образцы природных силикатов. Запишите в тетрадь их названия и формулы в виде комбинации формул оксидов. Отметьте окраску соединений. Есть ли среди них вещества, имеющие слоистую структуру, т. е. состоящие из чешуек? Какие из выданных вам веществ являются алюмосиликатами?



Рис. 61. «Неорганический сад»

Растворимые соли кремниевой кислоты, главным образом силикат натрия в виде крепких растворов, применяют в производстве огнеупорных цементов, стиральных порошков, глазурей, стекла, для склеивания бумаги. Хлопчатобумажные ткани, пропитанные «жидким стеклом», на воздухе не загораются, а лишь медленно тлеют, поэтому силикат натрия использовали раньше при изготовлении несгораемых тканей.

Если в крепкий раствор силиката натрия внести кристаллы солей железа(III), алюминия, меди(II), цинка, то через некоторое время в стакане вырастает «неорганический сад» (рис. 61). Из каждого кристаллика вверх вытягиваются разноцветные нити, которые растут, будто сказочные деревья. Стенки нитей состоят из кремниевой кислоты, гидроксидов или основных солей, образующихся вследствие гидролиза. Чем сильнее гидролизуется соль, тем быстрее растёт сад.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В каком виде встречается оксид кремния в природе?
2. Почему кварцевая посуда, раскалённая в пламени, не трескается, даже если её опустить в холодную воду?
3. Сравните свойства оксида кремния и углекислого газа, рассмотрев взаимодействие их с водой, щелочами, магнием, углём.
4. Расскажите о применении оксида кремния.
5. Что называют силикагелем? Где он используется?
6. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \longrightarrow \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaSiO}_3.$$
7. Почему раствор силиката натрия при хранении на воздухе мутнеет? Напишите уравнение реакции.
8. При добавлении к силикату натрия раствора хлорида аммония выпадает осадок кремниевой кислоты. Как объяснить это явление?

9. Прокомментируйте слова из трактата алхимика Василия Валентина: «Если драгоценные камни кипятятся с щелочами, они растворяются; жидкость при обработке кислотой выделяет осадок того же веса, каков был вес растворившегося камня». Приведите примеры драгоценных и поделочных камней, к которым применимы слова алхимика.
10. Почему нельзя выпаривать растворы щёлочи в кварцевой или стеклянной посуде?
11. При сплавлении кремнезёма с содой получили 6,1 г силиката натрия. Выделившийся газ был поглощён 18 мл 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,1$ г/мл). Определите состав полученной соли и её массовую долю в растворе.
12. Какая реакция лежит в основе процессов выветривания?
13. Что называют «растворимым стеклом»? Где оно применяется?
14. Определите массу 12,2%-го раствора силиката натрия, который можно получить, имея в распоряжении 26,5 г кальцинированной соды, 20 г кремнезёма и воду.
15. Что происходит при внесении кристалла хлорида железа(III) в раствор силиката натрия? Напишите уравнение реакции.

§ 25

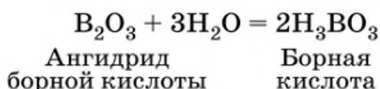
Бор

В состав III группы Периодической системы входит лишь один неметалл — бор. В атоме бора на внешнем энергетическом уровне находятся три электрона: два на s - и один на p -подуровне. Поглощая квант света, s -электрон переходит на p -подуровень:



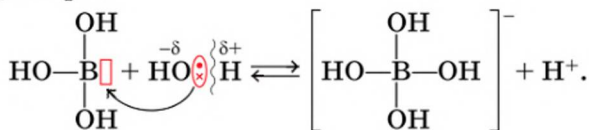
В таком состоянии атом бора способен образовывать четыре ковалентные связи — три по обменному и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли акцептора.

В свободном виде бор представляет собой тёмный тугоплавкий порошок, нерастворимый в воде. При сильном нагревании на воздухе он сгорает, превращаясь в стекловидный оксид. Это вещество представляет собой ангидрид борной кислоты:



и может быть получено при её обезвоживании. В свободном виде борная кислота представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в горячей воде, но плохо — в холодной. Это слабая одноосновная кислота: в отличие от других

минеральных кислот, она не диссоциирует с образованием иона водорода, а вызывает распад молекулы воды, выступая в роли акцептора:



В растворах борной кислоты существуют сложные равновесия между различными борат-ионами, поэтому при её нейтрализации часто образуются соли с анионами, отличающимися от кислотного остатка исходной кислоты. Если к горячему раствору борной кислоты добавить гидроксид натрия, то при охлаждении наблюдается кристаллизация *буры* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Это соединение, встречающееся в природе (по-латыни — *borax*), и дало название элементу.

Водородные соединения бора — *бораны* — это газы, жидкости и твёрдые вещества с резким неприятным запахом. Простейший боран состава BH_3 неустойчив и превращается в димер B_2H_6 . Бораны — сильные восстановители, легко окисляются кислородом до оксида бора.

Соединения бора находят ограниченное применение. Раствор борной кислоты долгое время использовали в медицине, но в настоящее время доказана его токсичность. Оксид бора добавляют в стекло, чтобы сделать его термостойким. Из такого стекла (марка «пирекс») изготавливают лабораторную посуду.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику бора как химического элемента.
2. Объясните, почему борная кислота одноосновна.
3. При действии на борную кислоту избытка 40%-го раствора гидроксида натрия образуется тетрагидроксоборат натрия. Напишите уравнение реакции и рассмотрите строение комплексного аниона.
4. Хлорид бора — жидкость, дымящаяся на воздухе. Что происходит при попадании его в воду; в разбавленный раствор гидроксида натрия?
5. Напишите термохимическое уравнение реакции горения диборана на воздухе, если известно, что при сгорании 5,6 л газа (н. у.) выделилось 510 кДж теплоты.
6. В четырёх пробирках находятся растворы глауберовой соли, питьевой соды, буры и ортофосфата натрия. Как определить содержимое каждой пробирки?
7. Рассмотрите взаимодействие борной кислоты с водой по теории Брёнстеда—Лоури. Назовите кислоту и основание.

§ 26

Свойства и методы получения металлов

В предыдущей главе вы познакомились с химией неметаллов. В атомах неметаллов внешний энергетический уровень близок к завершению, поэтому в химических реакциях неметаллы чаще бывают окислителями — они присоединяют электроны.

В атомах элементов-металлов содержится мало валентных электронов, поэтому они стремятся их отдавать, т. е. выступают в роли восстановителей. При образовании простых веществ из отдельных атомов металла молекул не образуется, а происходит обобществление валентных электронов. Так возникает общее электронное облако, принадлежащее всему куску металла. Именно оно обуславливает общие физические свойства этих веществ — металлический блеск, т. е. высокую отражательную способность, ковкость, пластичность (рис. 62).



Рис. 62. Простые вещества — металлы: а — магний; б — цезий; в — кальций; г — алюминий

Электропроводность металла зависит от числа свободных электронов. В то же время, чем больше в металле свободных электронов, тем быстрее происходит выравнивание температуры во всём куске металла, т. е. тем больше его теплопроводность. Поэтому для многих металлов близки относительные значения тепло- и электропроводности.

Все металлы, кроме ртути, при комнатной температуре находятся в твёрдом состоянии, имеют металлическую кристаллическую решётку, в узлах которой расположены отдельные атомы.

Известно несколько типов металлических кристаллических решёток. Наиболее простое строение имеет радиоактивный металл полоний. В его кристаллах атомы расположены в вершинах куба, такую кристаллическую решётку называют *простой кубической*. Все другие металлы имеют более сложное строение. Более подробно кристаллические решётки металлов рассмотрены в § 55.

В химических реакциях металлы являются восстановителями, т. е. повышают степень окисления. Однако различные металлы проявляют восстановительные свойства в неодинаковой степени. По химической активности в водных растворах металлы расположены в ряд напряжений (рис. 63).

В начале ряда находятся щелочные и щёлочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк — они наиболее легко вступают в химические реакции. Металлы середины ряда (хром, железо, никель, олово) имеют меньшую химическую активность. Наименее активные металлы расположены в ряду напряжений правее водорода. Хотя данный ряд был со-



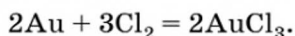
Рис. 63. Электрохимический ряд напряжений металлов

ставлен только на основании сведений о химических реакциях металлов в водных растворах, в целом он верно характеризует и активность металлов в реакциях, протекающих в отсутствие воды.

Ранее вы уже познакомились со всеми важнейшими типами превращений, протекающих с участием металлов. Здесь нам остаётся лишь подытожить информацию.

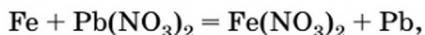
1. Металлы взаимодействуют с неметаллами. Большинство металлов при нагревании на воздухе окисляются — превращаются в оксиды. Часто эти реакции сопровождаются выделением тепла и света, образованием пламени, т. е. протекают как горение. Не реагируют с кислородом лишь металлы, расположенные в самом конце ряда напряжений, — серебро, платина и золото.

С наиболее активными неметаллами — галогенами — вступают в реакцию практически все металлы, даже те, которые устойчивы к воздействию кислорода:



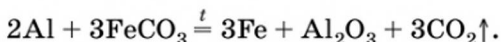
Реакции с другими неметаллами — серой, фосфором, углеродом — протекают не во всех случаях и, как правило, при нагревании.

2. Более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей. Например, железо может реагировать с растворимыми солями свинца:

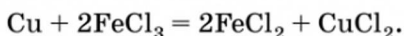


но не взаимодействует с солями натрия или цинка. В таких реакциях окислителем служит катион менее активного металла, а восстановителем — более активный металл.

Нерастворимые соли не вступают в реакции замещения в водной среде. Например, взаимодействие порошка алюминия с карбонатом железа(II) при комнатной температуре практически не идёт, так как соль нерастворима в воде. В то же время при прокаливании смеси твёрдых веществ превращение возможно:



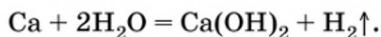
Если катион является сильным окислителем, он может реагировать и с неактивным металлом, но при этом полного восстановления не происходит. Например, медь может быть окислена раствором хлорида железа(III) — эта реакция протекает при травлении медных плат:



Аналогичным образом металлы реагируют и с другими окислителями — перманганатом и нитратом калия, пероксидом водорода.

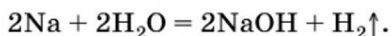
Смеси активных металлов (магний, алюминий) с сильными окислителями (перманганат калия) при хранении часто воспламеняются. Эти вещества необходимо хранить отдельно.

3. С водой при комнатной температуре реагируют лишь наиболее активные металлы — щелочные и щёлочноземельные:

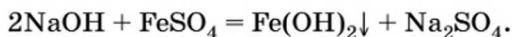


Именно по этой причине активные металлы не используют для вытеснения других металлов из их солей: в первую очередь они будут реагировать не с солью, а с водой.

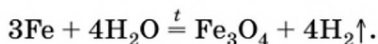
Если к водному раствору сульфата железа(II) добавить небольшое количество натрия, то он не будет вытеснять железо. Прежде всего натрий реагирует с водой:



Образующийся гидроксид натрия вступает в реакцию обмена с солью железа:

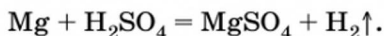


Взаимодействует с водой и алюминий, тщательно очищенный от покрывающей его плёнки оксида. С кипящей водой вступает в реакцию магний. Менее активные металлы, такие как железо или цинк, реагируют с перегретым (нагретым выше 100 °С) водяным паром, при этом образуются не гидроксиды, а оксиды. Пропуская водяной пар через раскалённый до бела на жаровне стальной пушечный ствол, Лавуазье получил из воды водород:



По этому методу, называемому железопаровым, водород получали вплоть до начала XX в.

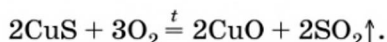
4. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют его из растворов большинства кислот:



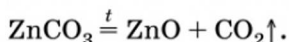
В этих реакциях металлы выступают как восстановители, а ионы водорода, содержащиеся в кислоте, — как окислители. Медь, серебро, ртуть и золото не вступают в такие реакции. Взаимодействие металлов с азотной и концентрированной серной кислотами протекает иначе. В данных случаях

водород не выделяется, а окислителями являются атомы серы и азота в высших степенях окисления.

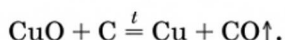
В заключение напомним некоторые способы получения металлов из их руд и минералов. Металлы, встречающиеся в природе в виде соединений, переводят в оксиды, которые затем подвергают восстановлению. Например, сульфидные руды превращают в оксид путём обжига — нагревания на воздухе или в кислороде:



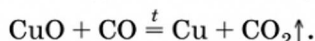
Карбонатные породы также разлагают до оксидов:



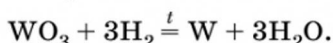
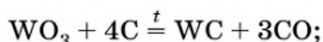
В качестве восстановителя чаще всего используют уголь:



Образующийся в результате этой реакции угарный газ также вступает во взаимодействие с оксидом меди:

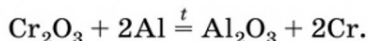


Некоторые металлы восстанавливают действием водорода. Водород — более дорогой восстановитель, чем уголь. В промышленности его используют в тех случаях, когда восстановление углём невозможно, например из-за образования карбидов:



Иногда в качестве восстановителя применяют другой, более активный металл, например алюминий.

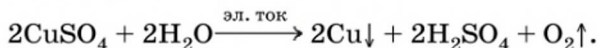
Смеси оксидов хрома, железа или марганца с порошком алюминия при поджигании сгорают, выделяя большое количество теплоты. При этом образующийся металл расплавляется, а оксид алюминия в виде шлака всплывает на его поверхности:



Подобные реакции получили название *металлотермия* (магнийтермия, если в качестве восстановителя использовали магний; алюмотермия, если использовали алюминий).

Другой распространённый способ производства металлов — электролиз. Многие активные металлы (натрий, калий, алюминий) получают электролизом расплавленных солей или оксидов. Малоактивные металлы, например медь,

выделяют при пропускании электрического тока через водные растворы солей:



Наиболее активные металлы (щелочные, щёлочноземельные, магний, алюминий) получают электролизом расплавов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите важнейшие свойства металлов. Проиллюстрируйте ответ примерами.
2. Почему многие металлы пластичны, а ионные соединения — хрупки?
3. Вычислите длину ребра куба массой 1 т, отлитого из железа, если известно, что плотность железа равна $7,87 \text{ г/см}^3$.
4. Критическая масса урана-235, при которой происходит ядерный взрыв, составляет 0,8 кг. Какой радиус R имел бы урановый шар массой, равной критической? Плотность урана равна 19 г/см^3 , объём шара — $\frac{4}{3}\pi R^3$.
5. Укажите в ряду напряжений металлы, вступающие в реакцию:
а) с водой при комнатной температуре; б) с перегретым водяным паром; в) с кислотами-неокислителями; г) с азотной кислотой.
6. С азотом реагируют лишь немногие металлы. С чем это связано?
7. Пролитую ртуть можно нейтрализовать раствором хлорида железа(III). Напишите уравнение реакции, если известны её продукты: хлориды двух металлов в степени окисления +2. Назовите окислитель и восстановитель.
8. Почему раствор медного купороса нельзя хранить в оцинкованном ведре?
9. Красную краску свинцовый сурик Pb_3O_4 можно получить, нагревая расплавленный свинец на воздухе. Определите массу сурика, который можно получить из 100 г свинца.
10. Угарный газ можно получать в лаборатории, прокаливая смесь карбоната кальция с цинком. Напишите уравнение реакции, если известно, что в результате её образуются три различных оксида.
11. Цинковую пластинку опустили в раствор, содержащий нитраты меди(II), железа(II) и серебра. Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярном, ионном и сокращённом ионном виде.
12. Можно ли использовать щелочные металлы для вытеснения менее активных металлов из водных растворов их солей? Почему?
13. В промышленности цинк восстанавливают углём из оксида, полученного при прокаливании на воздухе сфалерита ZnS . Какую

массу цинка можно получить из 106,7 кг сфалерита, содержащего 10% пустой породы?

14. Производство кальция основано на электролизе расплава его хлорида. Напишите уравнение реакции. Какой объём хлора (н. у.) выделился на аноде, если известно, что масса образовавшегося металла равна 60 кг?

§ 27 Сплавы

В расплавленном состоянии большинство металлов легко смешиваются между собой, образуя однородную смесь — раствор. При охлаждении такой смеси получается *сплав* — вещество, состоящее из атомов нескольких элементов (как правило, металлов) и продуктов их взаимодействия. Сплавы бывают однородные и неоднородные. Однородные сплавы часто представляют собой твёрдые растворы.

Если оба металла имеют одинаковую кристаллическую решётку и близкие атомные радиусы, то образуемый ими сплав представляет собой *твёрдый раствор замещения* — его можно рассматривать как кристалл одного из исходных металлов, в котором часть атомов замещена на атомы другого металла. Твёрдые растворы замещения образуются при сплавлении золота с серебром, меди с никелем, железа с хромом (рис. 64, а).

При существенном различии значений атомных радиусов металлов, образующих сплав, атомы металла с меньшим радиусом размещаются в пустотах кристаллической решётки второго металла. Образуется *твёрдый раствор внедрения*. Такие сплавы по прочности и твёрдости обычно превосходят оба исходных вещества. Примером может служить сталь — сплав железа с углеродом. В структуре стали атомы углерода занимают пустоты в кристаллической решётке железа (рис. 64, б).

В некоторых случаях из расплава, содержащего два металла, кристаллизуется химическое соединение — *интерметаллид*. Например, при охлаждении расплава, содержащего 54% меди и 46% алюминия, выделяются кристаллы

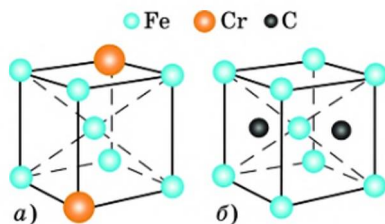


Рис. 64. Кристаллические решётки твёрдых растворов: а — замещения (Fe + Cr); б — внедрения (Fe + C)

вещества CuAl_2 , а при затвердевании жидкого сплава, состоящего на 74% из ртути и на 26% из серебра, образуется соединение Ag_2Hg_3 . Эти соединения обладают иными свойствами, чем исходные металлы. Так, интерметаллид CuAl_2 обуславливает высокую прочность дюралюмина — медно-алюминиевого сплава.

Большинство сплавов неоднородны. В этом можно убедиться, рассматривая тщательно отполированную металлическую поверхность в микроскоп. Отдельные микроскопические участки сплава могут представлять собой металлы, твёрдые растворы или интерметаллиды.

Свойства сплавов, таким образом, могут значительно отличаться от свойств составляющих их простых веществ. Температура плавления твёрдого раствора может оказаться ниже температуры плавления самого легкоплавкого из металлов, образующих сплав. Так, свинцово-оловянный сплав, содержащий 35% олова, плавится при 190°C , хотя чистое олово имеет температуру плавления 232°C , а свинец — 327°C . Особенно наглядно понижение температуры плавления сплава Вуда, в состав которого входят висмут, свинец, олово и кадмий. Самый легкоплавкий из этих металлов (олово) плавится при 232°C , а температура плавления сплава Вуда 69°C — это ниже температуры кипения воды. Если ложку, отлитую из этого сплава, опустить в горячий чай, то она расплавится и упадёт на дно стакана (рис. 65).

Цвет сплава также несколько иной по сравнению с образующими его металлами. Медно-никелевый сплав, из которого чеканят мелкие монеты, имеет хорошо знакомый всем жёлтый цвет. Сплав золота с палладием по цвету напоминает

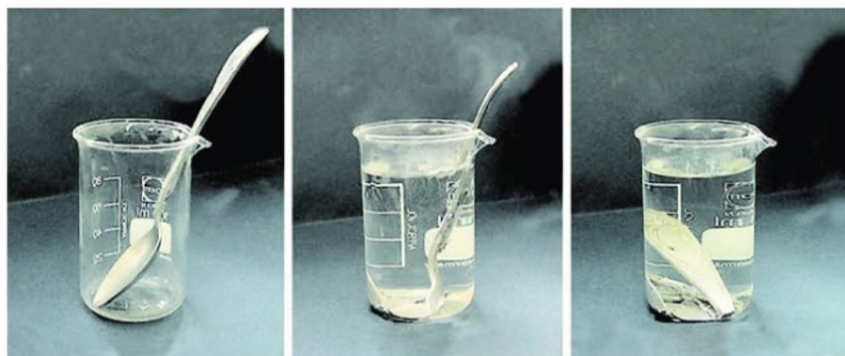


Рис. 65. Ложка, выполненная из сплава Вуда, плавится в горячей воде

платину — недаром его называют «белым золотом», примесь кадмия придаёт золотым изделиям зеленоватый оттенок, а сплав палладия с индием имеет необычный для металлов синий цвет.

Чтобы существенно изменить свойства металла, достаточно ввести в расплав совсем небольшое количество другого металла, а иногда и неметалла. Так, добавлением в железо около 1% углерода получают сталь, обладающую высокой твёрдостью. Её используют для изготовления режущих инструментов. Добавка хрома и никеля делает сталь устойчивой к коррозии — нержавеющей. Золото — настолько мягкий и пластичный металл, что в чистом виде не может использоваться для изготовления украшений. Чтобы повысить твёрдость, в него добавляют медь и серебро, а содержание золота в сплаве ювелиры выражают в виде пробы. Например, золотой сплав 585-й пробы содержит 58,5% золота, 8% серебра, 33,5% меди.

В настоящее время промышленность выпускает множество самых разнообразных сплавов, сильно различающихся по свойствам и областям применения. Сплавы на основе железа разделяют на стали и чугуны. *Сталью* называют такой сплав железа с углеродом, который может быть подвергнут ковке. Содержание в нём углерода не превышает 1,7%. *Чугун*, в отличие от стали, хрупок, так как содержит избыточное количество углерода — более 1,7%. Производство чугуна и стали будут подробно рассмотрены в § 72 и 73.

Медно-оловянные сплавы называют *бронзами*. Различные сорта бронзы содержат от 75 до 90% меди. Бронза отличается значительной твёрдостью и устойчивостью к коррозии и используется для изготовления деталей машин, отливки подсвечников, статуй.

При ударе бронза звенит гораздо сильнее, чем медь или олово, благодаря высокому содержанию интерметаллида $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Недаром из этого сплава издревле отливают колокола. Однако слишком высокое содержание интерметаллида делает сплав хрупким. Древние умельцы, не зная химии, опытным путём подобрали верное соотношение меди и олова, при котором звук затухает с наименьшей скоростью, но изделие ещё сохраняет прочность.

Латунь — сплав меди (до 50%) с цинком. Некоторые сорта латуней содержат небольшие добавки олова, алюминия и других металлов. Латунь намного твёрже составляющих её металлов, поэтому находит применение для изготовления деталей машин. Имея красивый золотистый цвет, латунь идёт

на изготовление бытовых и научных приборов, корпусов часов, дверных ручек.

Медно-никелевый сплав *мельхиор* благодаря высокому содержанию никеля (до 30%) не подвержен коррозии и поэтому используется в производстве деталей машин, посуды, столовых приборов. Ещё большей коррозионной стойкостью и высокой устойчивостью к истиранию обладает сплав *монель*, на две трети состоящий из никеля и на одну треть — из меди. Из него делают наиболее ответственные части двигателей, лопатки турбин. Идёт он и на чеканку монет.

Среди легкоплавких оловянных сплавов следует упомянуть *припой* — сплав двух частей олова с одной частью свинца. Так как в расплавленном состоянии припой легко прилипает к хорошо зачищенной металлической поверхности, его используют для пайки.

Сплавы различных металлов с ртутью называют *амальгами*. Амальгаму серебра иногда используют при пломбировании зубов, амальгаму цинка — в гальванических элементах.

Самый известный алюминиевый сплав — *дюралюмин* (дюраль) — содержит в небольших количествах медь, марганец и магний. Он лишь немного тяжелее алюминия, но гораздо твёрже его. На это указывает само название сплава: слово *duros* в переводе с латинского означает «твёрдый, прочный». Из дюралюмина изготовляют корпуса судов и самолётов, балки для перекрытий зданий, корпуса часовых механизмов.

В настоящее время учёные разрабатывают новые сверхпрочные и сверхлёгкие сплавы на основе бериллия, магния, алюминия, титана, никеля и многих других металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называют сплавом? Приведите примеры.
2. Правильно ли определение, что сплав — это смесь различных металлов? Ответ мотивируйте.
3. Какие типы твёрдых растворов вам известны? В каких случаях они образуются?
4. Как вы объясните тот факт, что кобальт образует твёрдый раствор замещения с никелем, но не с алюминием?
5. При обработке образца сплава меди с цинком массой 13 г избытком соляной кислоты выделилось 2,24 л водорода (н. у.). Определите состав сплава.
6. Почему многие металлы применяются в виде сплавов? Составьте рассказ об использовании сплавов в технике.

7. Сколько атомов меди приходится на один атом золота в золоте 750-й пробы (содержит 75% Au, 25% Cu по массе)?
8. При сгорании 5,4 г металла, расположенного в III группе Периодической системы, образовалось 10,2 г оксида. Какой металл участвовал в реакции?
9. При восстановлении 2,66 г высшего оксида ниобия до низшего было израсходовано 0,672 л водорода (н. у.). Определите формулу низшего оксида.
10. Сплав меди с алюминием, представляющий собой чистый интерметаллид, содержит 12,33% алюминия по массе. Определите формулу интерметаллида.
11. Используя текст параграфа, продолжите заполнение таблицы 5, включив в неё чугун, бронзу, латунь, мельхиор, монель, припой, дюралюмин, амальгамы.

Таблица 5

Сплавы

Название сплава	Основная основа сплава	Другие элементы, входящие в сплав	Свойства сплава	Применение
Сталь	Fe	$C < 1,7\%$	Ковкость; твёрдость сильно зависит от содержания углерода	Изготовление проволоки, гвоздей, рельсов, балок, инструментов

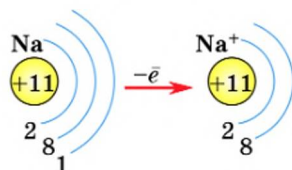
12. Образец сплава цинка с алюминием массой 10 г растворили в соляной кислоте, при этом выделилось 7,03 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в сплаве.
13. Медную пластинку массой 50 г опустили в раствор нитрата ртути(II). Масса медной пластинки после промывания и высушивания увеличилась на 4,11 г. Затем пластинку нагревали до тех пор, пока она не приняла первоначальный цвет. Чему равна масса пластинки после нагревания?

§ 28

Общая характеристика щелочных металлов

В состав главной подгруппы I группы Периодической системы элементов входят водород и шесть щелочных металлов — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr.

В атомах щелочных металлов на внешнем энергетическом уровне находится по одному валентному электрону. Отдавая этот электрон, атом окисляется. При этом он приобретает заряд +1 и электронную конфигурацию инертного газа.



Щелочные металлы — энергичные восстановители. Особенно легко они вступают в реакции с типичными неметаллами — сгорают в кислороде и хлоре, разлагают воду уже при комнатной температуре. Им соответствуют сильные основания — едкие щёлочи MOH; с кислотами они дают соли, хорошо растворимые в воде.

При горении лития в кислороде выделяется так много теплоты, что железная ложечка, в которой находится металл, не только расплавляется, но и сгорает, разбрасывая целый сноп искр железной окалины.

Щелочные металлы образуют гидриды MH — белые кристаллические вещества, построенные из ионов M^+ и H^- . Они энергично взаимодействуют с водой, выделяя водород.

Термически наиболее устойчив гидрид лития LiH — его получают взаимодействием простых веществ. Таблетки гидрида лития используют как портативный источник водорода при авариях на воде: под действием воды они быстро разлагаются, наполняя водородом спасательные шлюпки и жилеты.

В подгруппе с ростом порядкового номера возрастает масса атома, увеличивается число энергетических уровней, а следовательно, и значения атомных радиусов. Единственный ва-

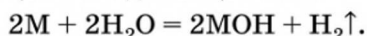
лентный электрон оказывается всё более удалённым от ядра, что приводит к уменьшению электроотрицательности (ЭО), усилению металлических свойств и увеличению химической активности (табл. 6).

Таблица 6

Общая характеристика щелочных металлов

Химический элемент	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств
Литий Li	3	7	0,155	0,98	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 5px;">↓</div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);"> Возрастают металлические и восстанови- тельные свой- ства </div> </div>
Натрий Na	11	23	0,189	0,93	
Калий K	19	39	0,236	0,82	
Рубидий Rb	37	85,5	0,248	0,82	
Цезий Cs	55	133	0,267	0,79	
Франций Fr	87	223	0,280	0,70	

Сравнить восстановительные свойства щелочных металлов можно также по их отношению к воде. Будучи сильными восстановителями, все они восстанавливают воду, выделяя водород и превращаясь в едкие щёлочи:



Интенсивность такой реакции зависит от активности металла. Литий спокойно плавает на поверхности воды, постепенно уменьшаясь в размерах и выделяя пузырьки газа, маленький кусочек натрия энергично движется по поверхности воды, калий при попадании в сосуд с водой воспламеняется (рис. 66), а рубидий и цезий загораются на воздухе, ещё не успев попасть в воду. Таким образом, восстановительные свойства щелочных металлов возрастают при переходе от лития к цезию.

Самый активный из щелочных металлов — франций.



Рис. 66. Взаимодействие калия с водой



Рис. 67. Литий и натрий в банках, заполненных керосином

Однако изучить его свойства, например взаимодействие с водой, не удаётся по причине его высокой радиоактивности. Наиболее долгоживущий изотоп франция практически полностью распадается в течение часа. Выделяющееся при этом излучение ионизирует вещества, находящиеся вблизи металла, что препятствует изучению его свойств.

Щелочные металлы — мягкие и легкоплавкие серебристо-белые вещества, лишь цезий имеет слабый золотистый оттенок. Литий обладает настолько низкой плотностью, что не тонет даже в керосине (рис. 67). Это самый лёгкий из металлов. Температура плавления щелочных

металлов понижается с ростом атомной массы: цезий плавится при $29\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. ниже температуры человеческого тела. Если запаянную ампулу с этим металлом (см. рис. 62, б) долго держать в руке, цезий превращается в подвижную золотистую жидкость. Щелочные металлы настолько химически активны, что на воздухе мгновенно окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина.

Соединения щелочных металлов придают пламени характерную окраску, что используют в химическом анализе и пиротехнике. Если в бесцветное пламя газовой горелки на платиновой проволоке внести соль лития, возникает карми-

Лабораторный опыт 10.

Окрашивание пламени соединениями щелочных металлов

Тщательно прокалите в пламени спиртовки конец толстой железной проволоки или стержень ложечки для сжигания веществ. Затем опустите его в стакан с дистиллированной водой, прикоснитесь к кристаллам нитрата калия и внесите прилипшие кристаллы в тёмную часть пламени. Что вы наблюдаете? (Окрашивание пламени солями калия удобнее наблюдать через синее стекло.)

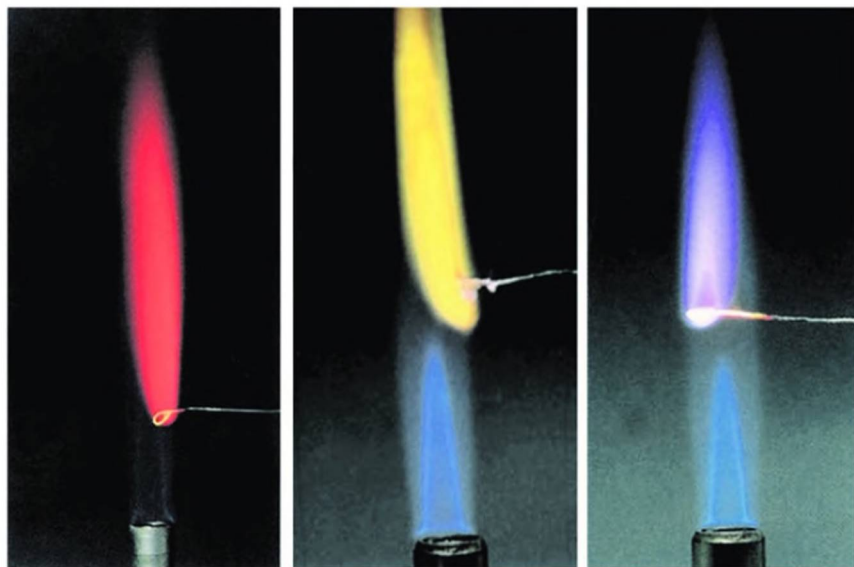


Рис. 68. Окрашивание пламени солями лития, натрия, калия

Проделайте аналогичные опыты с хлоридами натрия и лития. Сделайте вывод об окрашивании пламени ионами различных щелочных металлов.

ново-красное окрашивание, соли натрия окрашивают пламя в жёлтый цвет, калия — в фиолетовый (рис. 68), рубидия и цезия — в розово-фиолетовый. Наиболее интенсивна окраска, вызванная натрием: на её фоне сложно судить о присутствии в веществе ионов других щелочных металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику щелочных металлов: а) как химических элементов; б) как простых веществ.
2. Напишите уравнения реакций между: а) натрием и иодом; б) калием и фтором; в) литием и водородом. В каком случае взаимодействие протекает наиболее интенсивно?
3. При внесении неизвестной соли в бесцветное пламя газовой горелки наблюдается жёлтое окрашивание. Раствор соли даёт белый осадок с раствором хлорида бария, нерастворимый в кислотах. О какой соли идёт речь?
4. В каком из гидридов щелочных металлов массовая доля водорода наибольшая? Обоснуйте ответ, не проводя расчётов.
5. Американский физик Роберт Вуд (1868—1955) при помощи небольшого количества хлорида лития доказал, что в столовой

колледжа, в котором он учился, экономные повара использовали недоеденные остатки пищи для приготовления блюд на следующий день. Как вы организовали бы подобный эксперимент? О том, что получилось у Вуда, вы можете прочитать в книге В. Сибрука «Роберт Вуд. Современный чародей физической лаборатории».

6. При взаимодействии 1,71 г щелочного металла с водой выделилось 224 мл водорода (н. у.). Какой металл вступил в реакцию с водой?

§ 29 Натрий и калий

Натрий расположен в 3-м периоде, главной подгруппе I группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом уровне его атома содержится один валентный электрон, который и обуславливает высокую химическую активность металла: отдавая этот электрон, атом приобретает устойчивую электронную конфигурацию инертного газа неона. Именно поэтому в природе натрий распространён исключительно в виде соединений, главным образом солей. В земной коре он входит в состав алюмосиликатов — полевых шпатов, слюд, каолина. В результате выветривания растворимые соли натрия уносятся потоками воды в моря. Морская вода обычно содержит несколько процентов хлорида и сульфата натрия. В организме человека в среднем содержится около 100 г натрия в виде солей, растворённых в крови и других физиологических жидкостях. Между ионами натрия, которые концентрируются преимущественно в межклеточной жидкости, и калия, которые находятся внутри клетки, поддерживается устойчивый баланс. Запас натрия должен ежедневно пополняться с пищей, так как человек теряет вместе с выделением жидкости соли натрия. В сутки человеку требуется около 1 г натрия, однако потребность в нём резко возрастает при интенсивном потовыделении, например при тяжёлой физической нагрузке или нахождении в течение длительного времени на жаре.

Из щелочных металлов также биологически важен калий. Соединения калия необходимы для развития растений, поэтому их вносят в почву в виде калийных удобрений. В организме человека содержится примерно 140 г калия, который концентрируется преимущественно внутри клеток. Ионы калия благоприятно влияют на работу сердца, нормализуют кровяное давление. Ежедневно с пищей человек должен получать около 3 г калия. Много его в картофеле, горохе, фасоли, а также в сухофруктах, например в кураге.

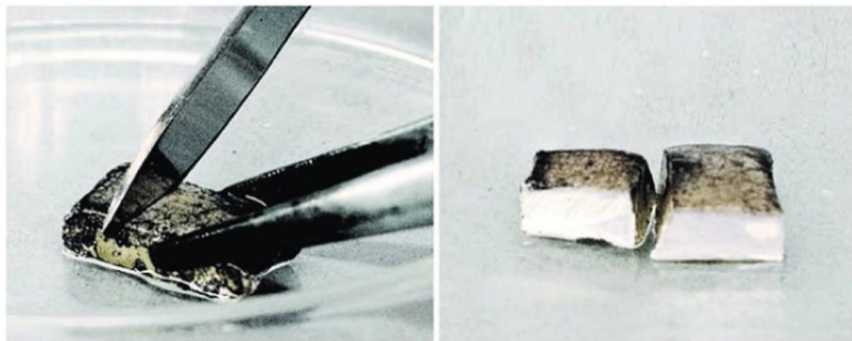


Рис. 69. Натрий легко режется ножом

Несмотря на то что соединения натрия и калия известны людям издревле, в свободном виде эти металлы удалось выделить лишь в 1807 г. Английский химик Гемфри Дэви (1778—1829) получил их электролизом расплавов гидроксидов. Так, при электролизе расплава гидроксида натрия на катоде выделяется натрий, а на аноде — вода и кислород.

В лаборатории натрий и калий хранят в кусках под слоем керосина. При помощи пинцета извлечём из банки кусок натрия. По внешнему виду он едва ли похож на металл, так как со всех сторон покрыт коркой, состоящей из продуктов его окисления. В отличие от большинства других металлов, натрий мягок — он легко режется ножом (рис. 69). Придерживая металл пинцетом, очистим его поверхность при помощи острого скальпеля. На свежем срезе он серебристо-белого цвета с металлическим блеском. На влажном воздухе поверхность металла быстро тускнеет из-за образования гидроксида NaOH и карбоната Na_2CO_3 .

Натрий имеет низкую температуру плавления (98°C) — запаянный в ампулу металл плавится в сосуде с кипящей водой. С калием натрий образует сплав, жидкий при комнатной температуре. При 883°C натрий закипает, превращаясь в пар интенсивно-синего цвета.

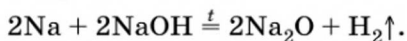
Подобно другим щелочным металлам, натрий обладает высокой химической активностью. Реакция с хлором начинается очень бурно (рис. 70), но



Рис. 70. Взаимодействие натрия с хлором

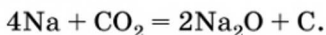
скоро замедляется, потому что металл покрывается слоем соли, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Смеси натрия с сильными окислителями, такими как бром, нитрат аммония, перманганат калия, взрываются от толчка или удара.

При нагревании на воздухе натрий плавится, а затем сгорает ярким жёлтым пламенем с образованием жёлтого пероксида Na_2O_2 . Белый порошок оксида натрия Na_2O получают при взаимодействии натрия с расплавленным едким натром или пероксидом натрия:



При нагревании на воздухе оксид окисляется до пероксида.

Натрий настолько активен, что продолжает гореть даже в атмосфере углекислого газа:

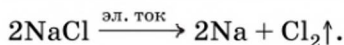
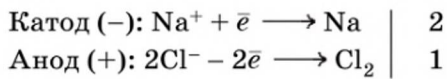


Подобным образом восстанавливает он и многие другие оксиды, например кремнезём SiO_2 .

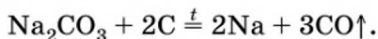
В то же время натрий устойчив в атмосфере азота (реакция протекает лишь в электрическом разряде), не вступает в реакцию с кремнием, а с углём реагирует лишь в интервале $800\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$, образуя карбид Na_2C_2 .

При взаимодействии натрия с водой образуются водород и гидроксид натрия. Под действием выделяющейся теплоты металл плавится, превращаясь в каплю, которая движется кругами по поверхности воды, быстро уменьшаясь в размерах. Если бегущий по воде кусочек натрия задержать, подложив под него фильтровальную бумагу или кусок льда, то выделяющийся водород загорается, часто со взрывом. Реакции натрия с кислотами также протекают очень энергично, поэтому их обычно не проводят.

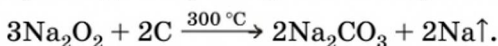
В промышленности натрий получают электролизом расплавленного хлорида натрия: на катоде выделяется натрий, а на аноде — хлор.



В химических лабораториях в настоящее время используют натрий, производимый промышленностью. Раньше его получали восстановлением едкого натра железом или прокаливанием соды с углём:



Небольшое количество металла можно получить нагреванием смеси пероксида натрия с углём в закрытом тигле:



Реакция протекает с выведением теплоты, натрий испаряется и оседает на крышке тигля. Ещё энергичнее реагирует с пероксидом натрия карбид кальция:



В этом случае реакция может закончиться взрывом.

Из-за высокой химической активности натрий находит ограниченное применение в технике: для отвода теплоты в ядерных реакторах (в виде расплава); в качестве восстановителя при производстве некоторых металлов, катализатора и реагента в органическом синтезе.

Калий во многом похож на натрий, но ещё более активен. Очищенный от керосина, он самовозгорается на воздухе, превращаясь в светло-жёлтый надпероксид калия KO_2 . Это вещество состоит из ионов калия и надпероксид-ионов O_2^- , атомы кислорода в которых имеют степень окисления $-1/2$.

Лабораторный опыт 11.

Ознакомление с минералами и важнейшими соединениями щелочных металлов

Рассмотрите выданные вам природные и полученные химическим путём соединения натрия и калия, исследуйте их растворимость в воде. По окраске пламени проверьте, не содержат ли калийные соли примесь соединений натрия. Для каждого соединения укажите название, формулу, внешний вид, растворимость в воде. Отметьте, встречается оно в природе или получено химическим путём. Дома выясните области применения каждого из веществ.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Может ли натрий в соединениях проявлять степень окисления +2? Почему?
2. Температуры плавления галогенидов натрия уменьшаются при переходе от фторида (992°C) к йодиду (662°C). Сделайте из этого вывод об изменении степени ионности связей натрий — галоген и мотивируйте свой ответ.
3. Какой из минералов — чилийская селитра NaNO_3 , галит NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, криолит Na_3AlF_6 — наиболее богат натрием?

4. Содержание калия в кураге составляет 1,7% по массе. Сколько граммов кураги требуется съесть человеку для потребления суточной нормы калия?
5. Напишите уравнения реакций, происходящих при хранении натрия на влажном воздухе.
6. Охарактеризуйте химические свойства натрия.
7. Как хранят щелочные металлы в лаборатории?
8. Можно ли загоревшийся натрий потушить: а) водой; б) углекислым газом; в) накрыв асбестовым одеялом?
9. Калий получают в промышленности взаимодействием натрия с расплавом хлорида калия. Напишите уравнение реакции замещения и объясните, почему равновесие смещается вправо. Учтите, что калий кипит при более низкой температуре, чем натрий.
10. Для производства титана используют реакцию восстановления хлорида титана(IV) натрием. Вычислите массу металла, который можно получить из 10 кг тетрахлорида титана(IV), если его выход составляет 90%. Сколько килограммов натрия потребуется на восстановление?
11. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:
 а) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}$;
 б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{NaCl}$;
 в) $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaI} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaCl}$;
 г) $\text{K} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$.
12. 3,9 г соединения щелочного металла, содержащего 59% металла, взаимодействуют с углекислым газом, при этом выделяется 560 мл кислорода. Определите щелочной металл и формулу соединения, если известно, что кроме кислорода в реакции образуется только карбонат щелочного металла.
13. Напишите уравнение реакции восстановления едкого натра железом. Объясните, почему при прокаливании железо вытесняет более активный металл — натрий.

§ 30

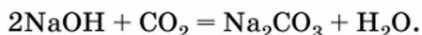
Соединения натрия и калия

Соединения натрия, в отличие от самого металла, находят широкое применение в промышленности, технике и быту. Среди них наибольшее значение имеют гидроксид, хлорид, карбонат и сульфат. О хлориде натрия — поваренной соли NaCl — вы уже узнали при изучении соединений хлора.

Гидроксид натрия NaOH — белое твёрдое легкоплавкое вещество, растворяется в воде с выделением большого количества теплоты. В водных растворах щёлочь практически нацело диссоциирована, она проявляет все свойства оснований. Подобно растворам других щелочей, растворы гидроксида

натрия мылки на ощупь, раздражающе действуют на кожу, разрушают органические вещества. Именно с этим связаны тривиальные названия этой щёлочи — «едкий натр» и «каустическая сода» (от лат. *causticus* — едкий).

Гидроксид натрия энергично поглощает углекислый газ:



Поэтому его хранят в плотно закрытых склянках. Твёрдая щёлочь связывает также пары воды, поэтому на влажном воздухе быстро расплывается. Это позволяет использовать гранулы гидроксида натрия в качестве осушителя.

В промышленности гидроксид натрия получают электролизом раствора поваренной соли. При этом образуются также хлор и водород.

До разработки электролитического метода гидроксид натрия получали кипячением раствора карбоната натрия с гашёной известью — гидроксидом кальция:



Реакция обратима, так как и среди продуктов реакции, и среди исходных веществ есть малорастворимые соединения. Поэтому для смещения равновесия вправо известь берут в избытке. В ходе реакции щёлочность среды возрастает, раствор становится всё более мылким и едким. Именно с этим связано старое техническое название процесса — каустификация соды.

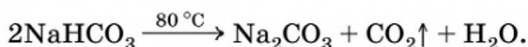
Гидроксид натрия производят в больших количествах и применяют для очистки нефтепродуктов — бензина и керосина, в производстве мыла, искусственного шёлка, бумаги, в текстильной, кожевенной, химической промышленности. Крепкий раствор этого вещества содержится в составах для удаления загрязнений в канализационных трубах (средство «Крот» и др.).

Использование щёлочи в быту ограничено едкостью этого вещества. В домашнем обиходе в качестве щелочного агента обычно используют соду. *Сода* — техническое название карбонатов натрия.

Кальцинированная сода Na_2CO_3 представляет собой белый порошок, растворяющийся в воде с выделением теплоты. При 20 °С в 100 г воды растворяется 21,8 г соды. Полученный раствор из-за гидролиза имеет сильнощелочную среду, в нём гибнут многие микроорганизмы. Соду используют для замачивания и стирки белья, осаждения из воды ионов кальция и магния. Сода нужна для очистки нефти и производства стекла, её потребляют текстильная и мыловаренная промышленность.

При действии на кальцинированную соду небольшого количества воды происходит разогревание, что свидетельствует об образовании кристаллогидрата — десятиводного карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, его иногда называют *кристаллической содой*. При 34°C кристаллическая сода плавится в собственной кристаллической воде. Раствор кальцинированной соды из-за гидролиза имеет сильнощелочную среду, поэтому его нельзя использовать для приготовления пищи и полоскания горла вместо пищевой соды.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 известен под названием *питьевая (пищевая) сода*. По сравнению с кальцинированной содой он хуже растворим в воде (9,6 г в 100 г воды при 20°C), а его раствор имеет слабощелочную среду. При нагревании питьевая сода, подобно всем другим гидрокарбонатам, разлагается, выделяя углекислый газ:

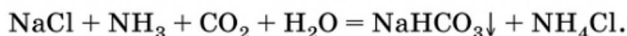


Эта реакция происходит и при кипячении раствора.

Питьевую соду, как источник углекислого газа, применяют в огнетушителях, в хлебопечении, при изготовлении шипучих напитков. Раньше больные с повышенной кислотностью желудочного сока принимали в небольших количествах раствор пищевой соды.

Питьевая сода — мягкий щелочной реагент: в растворе она создаёт лишь слабощелочную среду. Гидроксид-ионы, в небольшом количестве образующиеся при гидролизе, способны разрушать оболочки бактериальных клеток и некоторые вирусы — на этом свойстве основано использование соды для полоскания горла. За счёт слабощелочной среды кожные покровы размягчаются, поэтому слабый горячий раствор пищевой соды используют в медицине.

Питьевую соду используют в хлебопекарном деле как заменитель дрожжей. Её получают в больших количествах из поваренной соли:



Растворимость гидрокарбоната натрия в холодном насыщенном растворе поваренной соли заметно понижается, и он выпадает в осадок. Участвующий в процессе аммиак регенерируют, т. е. выделяют, и вновь пускают в производство.

Раньше соду выделяли из древесной золы, которую вываривали в больших котлах. Так как в растениях много калийных солей, продукт содержал значительные количества карбоната калия — *поташа*. В переводе с голландского слово «поташ» означает «зола, вываренная в горшке». Поташ шёл

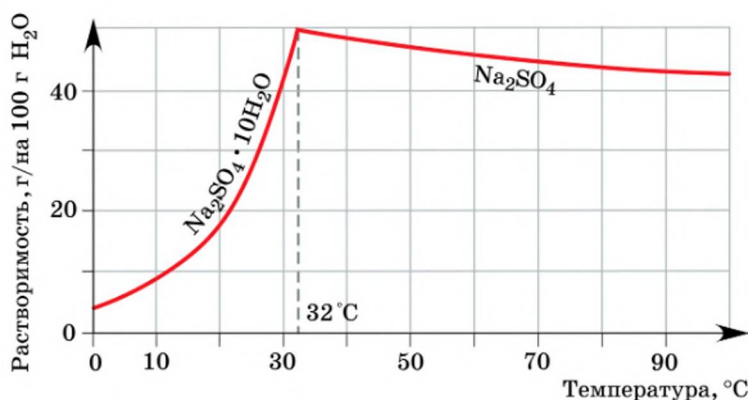


Рис. 71. Кривая растворимости сульфата натрия

на получение селитры, которая требуется для изготовления пороха. Особенно много поташа производилось в России, которая экспортировала его в Европу.

Сульфат натрия кристаллизуется из растворов в виде декагидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемого глауберовой солью. При температуре выше $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ из раствора выделяется безводная соль (рис. 71), применяемая в стекольной промышленности, при крашении тканей.

Лабораторный опыт 12.

Свойства соединений щелочных металлов

1. Растворите в воде гранулу гидроксида натрия. Как изменяется температура раствора? Определите среду раствора при помощи индикатора. Нейтрализуйте полученный раствор кислотой. Как изменяется окраска индикатора? Если при этом наблюдается выделение газа, дайте объяснение этому факту.

2. В две одинаковые сухие пробирки насыпьте примерно одинаковые порции гидрокарбоната натрия. В одну из них прилейте воду и перемешайте. Что вы наблюдаете? Другую пробирку нагрейте в пламени спиртовки. Что вы наблюдаете? После того как выделение газа закончится и пробирка остынет, налейте в неё воды. Используя универсальный индикатор, определите pH обоих растворов. Объясните различие. Напишите уравнение реакции.

3. Проверьте, содержит ли выданный вам образец хлорида калия примеси карбоната калия, хлорида натрия, сульфата калия.

1. Расскажите об использовании важнейших соединений натрия в технике.
2. Почему банку с едким натром надо хранить плотно закрытой?
3. Стекло склянки, в которой длительное время хранился раствор едкого натра, помутнело. С чем это связано?
4. Для получения чистой питьевой соды через раствор хорошо очищенного карбоната натрия пропускают углекислый газ до тех пор, пока образующийся гидрокарбонат не выпадет в осадок. Напишите уравнение реакции.
5. Вспомните, на чём основано применение соды в стекловарении. Напишите уравнение реакции образования силикатного стекла.
6. При восстановлении сульфата натрия углём образуются сульфид натрия и угарный газ. Напишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель, составьте электронный баланс.
7. Предложите способ регенерации аммиака в производстве соды из хлорида натрия.
8. Сколько килограммов кальцинированной соды можно получить из одной тонны поваренной соли, если общий выход продукта составляет 90%?
9. Предложите способ получения гидроксида цезия из сульфата цезия по реакции обмена.
10. Подумайте, как отличить: а) пищевую соду от кальцинированной; б) соду от поташа.
11. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100 мл 8%-го раствора сульфата натрия плотностью 1,07 г/мл, чтобы получить 16%-й раствор?
12. Гидросульфат калия можно получить осторожным растворением карбоната калия в точно рассчитанном количестве 40%-й серной кислоты и последующим охлаждением раствора. Вычислите выход соли, выпадающей при охлаждении раствора, если массовая доля соли в насыщенном растворе после охлаждения равна 34%.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. Опыты с содой. 1. Приобретите в хозяйственном магазине пачку кальцинированной соды. При хранении сода слёживается, принимая форму упаковки. Подумайте, чем это вызвано. Насыпьте в сосуд две столовые ложки соды, добавьте немного воды и перемешайте. Если при растворении тепло не выделяется, значит, сода уже частично поглотила влагу из воздуха. Обратите внимание, что раствор соды мылкий на ощупь. Это свидетельствует о щелочной реакции среды. Аккуратно нейтрализуйте соду уксусом, прибавляя его по каплям и постоянно перемешивая раствор до тех пор, пока не перестанет выделяться углекислый газ. Образовавшийся раствор перелейте в стеклянную банку, закройте марлей и оставьте кристаллизоваться. Через некоторое время вода частично испарится, и на дне банки вырастут кристаллы ацетата натрия. 2. Изучите растворимость пищевой соды в воде. Приготовьте суспензию пищевой соды и осторожно нагрейте раствор. Как из-

меняется растворимость соды по мере того, как выделяется газ? 3. Растворите в стакане горячей воды две чайные ложки варенья или сахарного песка и охладите раствор до комнатной температуры. Приготовьте смесь из равных количеств пищевой (не перепутайте со стиральной!) соды и аскорбиновой кислоты (продаётся в аптеке). Тщательно перемешайте смесь, внесите её на кончике ложки в приготовленный раствор и перемешайте. Чем объясняется выделение газа? Попробуйте полученный газированный напиток на вкус.

§ 31

Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы

В главную подгруппу II группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева входят бериллий Be, магний Mg и четыре сходных друг с другом *щёлочноземельных металла* — кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Атомы этих элементов содержат на внешнем уровне по два электрона и поэтому в соединениях проявляют степень окисления +2. Все они являются хорошими восстановителями, хотя и уступают в этом щелочным металлам. Завершающий группу элемент радий радиоактивен, хотя его ядра более устойчивы, чем ядра франция. В природе все эти металлы встречаются в виде соединений. Особенно красивы крупные кристаллы *берилла* — алюмосиликата состава $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Камень, в котором вместо небольшой части атомов алюминия присутствуют атомы хрома, имеет травянисто-зелёную окраску. Это изумруд (рис. 72, а). Зеленовато-голубые бериллы называют аквамарином (рис. 72, б), они содержат атомы железа. Стронций и барий встречаются в земной коре в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Природные кристаллы сульфата стронция SrSO_4 — целестина (рис. 72, в) названы так за небесно-голубую окраску (от лат. *caelestus* — небесный).

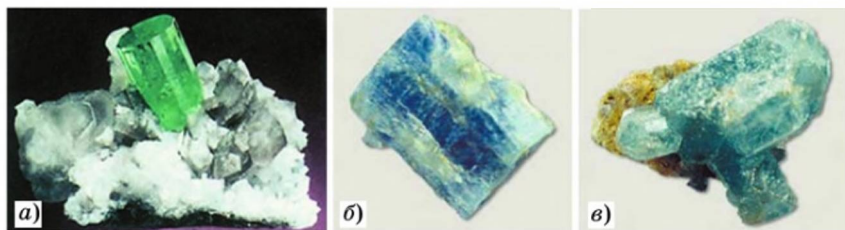


Рис. 72. Природные кристаллы изумруда (а), аквамарина (б), целестина (в)

**Общая характеристика элементов
главной подгруппы II группы**

Химический элемент	Z	A _r	Радиус атома, нм	ЭО	Изменение свойств	Характер гидроксида
Бериллий Be	4	9	0,113	1,57	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);"> ↑ Возрастают металлические и восстановительные свойства </div> </div>	Амфотерный, слабый
Магний Mg	12	24	0,160	1,31		Основной, средней силы
Кальций Ca	20	40	0,197	1,00		Щёлочь
Стронций Sr	38	88	0,215	0,95		Щёлочь
Барий Ba	56	137	0,221	0,90		Щёлочь
Радий Ra	88	226	0,235	0,90		Щёлочь

В подгруппе по мере роста радиуса атомов и удаления валентных электронов от ядра усиливаются металлические свойства элементов (табл. 7).

Простые вещества, образуемые элементами главной подгруппы II группы, — типичные металлы, хотя по свойствам их легко отличить от щелочных. Они гораздо твёрже, плавятся при более высокой температуре, не загораются при хранении на воздухе. Бериллий и магний устойчивы при хранении, а щёлочноземельные металлы быстро тускнеют, покрываясь плёнкой, состоящей из оксида, гидроксида и карбоната. Таким образом, химическая активность простых веществ в группе возрастает сверху вниз.

В отличие от других металлов главной подгруппы II группы бериллий реагирует не только с кислотами, но и с щелочами с выделением водорода. Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ — слабое основание, практически нерастворимое в воде. Он выделяется в виде белого студенистого осадка при постепенном добавлении щёлочи к раствору соли бериллия. В избытке щёлочи осадок растворяется, образуя гидросокомплексы — тетрагидроксобериллаты*:



По этой причине для полного осаждения гидроксида вместо щёлочи используют раствор аммиака.

Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ уже практически не проявляет амфотерных свойств, однако по силе всё ещё значительно уступает едким щелочам.

* При сплавлении оксида бериллия с щёлочью образуется бериллат Na_2BeO_2 .

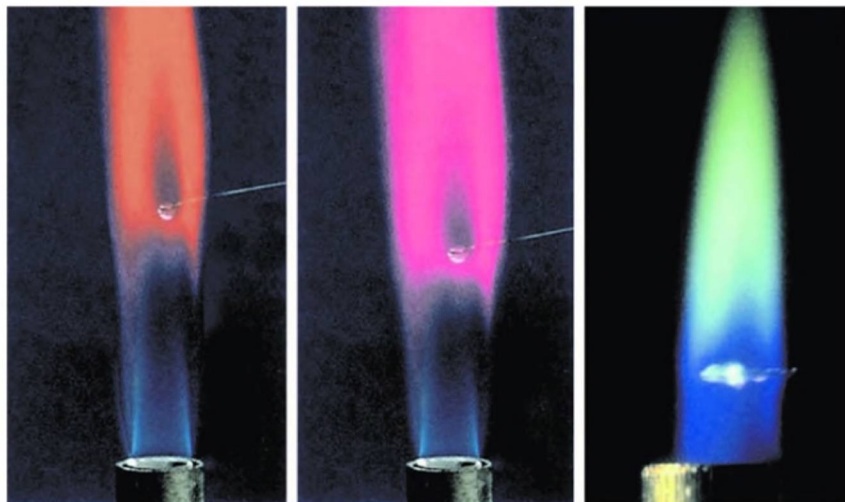


Рис. 73. Окрашивание пламени солями кальция, стронция, бария

Гидроксиды щёлочноземельных металлов растворимы в воде. Это сильные электролиты.

Соединения щёлочноземельных металлов, как и щелочных, окрашивают пламя в характерные цвета: кальций — в кирпично-красный, стронций — в малиново-красный, барий — в жёлто-зелёный (рис. 73).

Лабораторный опыт 13.

Окраска пламени соединениями щёлочноземельных металлов

Приготовьте железную проволоку или используйте конец железной ложки для сжигания веществ, прокалив их в пламени горелки. Затем погрузите конец проволоки или ложки в дистиллированную воду, прикоснитесь им к кристаллам хлорида кальция и внесите в пламя спиртовки. Проведите данный опыт с соединениями стронция и бария. Сделайте вывод об окрашивании пламени щёлочноземельных металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику элементов главной подгруппы II группы.
2. Охарактеризуйте химическую активность металлов главной подгруппы II группы, используя следующие факты: бериллий с водой не реагирует, магний выделяет из неё водород лишь при

кипячении, а щёлочноземельные металлы — уже при комнатной температуре. Напишите уравнение реакции металлов с водой в общем виде, обозначив металл символом М.

3. Как изменяется устойчивость хлоридов к гидролизу в ряду BeCl_2 — MgCl_2 — CaCl_2 ? Мотивируйте свой ответ.
4. При сгорании на воздухе все металлы II группы образуют оксиды состава MO. Если оксид бария прокалывать на воздухе при 550°C , он присоединяет кислород, превращаясь в пероксид BaO_2 , а при температуре выше 700°C реакция протекает в обратном направлении. Раньше это свойство использовали для выделения кислорода из воздуха. Какой объём кислорода (н. у.) можно получить, имея в распоряжении 382,5 г оксида бария и осуществляя цикл превращений $\text{BaO} \rightarrow \text{BaO}_2 \rightarrow \text{BaO}$ десять раз?
5. Рассмотрите реакцию бериллия с щёлочью как окислительно-восстановительную, расставьте коэффициенты:
$$\text{Be} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$$
6. При пропускании углекислого газа через водный раствор тетрагидроксобериллата натрия образуется белый осадок основного карбоната бериллия состава $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. При прокаливании основной карбонат разлагается, отщепляя воду и углекислый газ и превращаясь при этом в оксид бериллия. Напишите уравнения реакций.
7. Оксид бериллия непосредственно с водой не реагирует. Предложите способ получения гидроксида бериллия исходя из оксида.
8. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие следующую схему превращений:
$$\text{Be} \rightarrow \text{BeCl}_2 \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BeO} \rightarrow \text{Na}_2\text{BeO}_2 \rightarrow \text{Be}(\text{NO}_3)_2$$

§ 32 Магний и его соединения

Химический элемент магний расположен во 3-м периоде, главной подгруппе II группы Периодической системы. Как и в атомах других элементов подгруппы, в его атоме два валентных электрона, он проявляет в соединениях степень окисления +2. Магний широко распространён в природе в виде карбонатов и силикатов. Один из силикатов магния — *асбест* — представляет собой редчайший пример природного волокнистого вещества. Ещё недавно этот минерал широко использовался в строительстве в качестве тепло- и звукоизолятора. Однако в настоящее время доказано, что мельчайшие волокна асбеста, попадая в дыхательные пути, вызывают развитие раковых заболеваний. Это сильно ограничивает его применение. Хлориды и сульфаты магния присутствуют в морской воде. Из соляных озёр кристаллизуются двойные калийно-магниевые соли, например карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Магний — серебристо-белый лёгкий металл (т. пл. 650 °С, т. кип. 1105 °С), ковкий и пластичный (см. рис. 62, а). Благодаря низкой атомной массе и достаточно большому размеру атома, он самый лёгкий из всех металлов, пригодных для использования в технике. Магний в полтора раза легче алюминия и даже несколько легче бериллия. Чистый магний обладает недостаточной твёрдостью, поэтому в технике используют его сплавы с алюминием. Такие сплавы незаменимы в авиации, автомобиле- и приборостроении. Добавление магния повышает устойчивость материалов к коррозии. Наиболее распространён сплав *электрон*, содержащий до 10% алюминия, а также небольшое количество меди, марганца и цинка. Сплав алюминия с 30% магния — *магнилий* — применяется при производстве точных приборов. Все магниевые сплавы имеют один важнейший недостаток, ограничивающий их применение, — на влажном воздухе они быстро окисляются. Ведь магний, подобно другим металлам главной подгруппы II группы, обладает высокой химической активностью.

Будучи накалён на воздухе, магний сгорает ослепительным белым пламенем с образованием смеси оксида MgO и нитрида Mg_3N_2 (рис. 74). Яркость пламени настолько велика, что эту реакцию используют в осветительных и сигнальных ракетах, а раньше применяли и в фотовспышках. Энергично протекает взаимодействие магния и с другими активными неметаллами — галогенами, серой. С холодной водой магний реагирует настолько медленно, что для протекания реакции требуется много месяцев. Из горячей воды металл легко вытесняет водород:

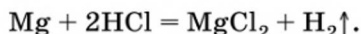


О протекании реакции можно судить также по окрашиванию в малиновый цвет раствора фенолфталеина, добавленного к нагретой смеси порошка магния с водой. Если медную сетку с зажжённой на ней магниевой стружкой погрузить в воду, горение металла лишь усиливается, помимо пламени горящего магния появляется также и водородное пламя,



Рис. 74. Горение магния на воздухе

имеющее гораздо более высокую температуру. Подобно другим активным металлам, магний энергично взаимодействует с растворами кислот:



Отметим, что магний и его сплавы могут гореть лишь при температуре выше температуры их плавления, т. е. выше 600 °С. Это объясняется их высокой теплопроводностью, благодаря которой теплота быстро отводится. Поэтому не следует удивляться, что сплавы магния применяют для изготовления поршней двигателей внутреннего сгорания и отливки бензобаков.

Оксид магния MgO , известный также под названием «жжёная магнезия», представляет собой белый кристаллический тугоплавкий порошок. Реакционная способность этого соединения, как и многих других оксидов металлов, зависит от температуры, при которой он был получен. Оксид магния, полученный разложением среднего или основного карбоната («белой магнезии») при 600 °С, называют «лёгкой магнезией». Это вещество поглощает из воздуха водяной пар и углекислый газ, превращаясь в основной карбонат, медленно реагирует с водой, образуя гидроксид, растворяется в кислотах. Порошок оксида, прокалённый до 1500 °С («тяжёлая магнезия»), химически инертен. «Лёгкую магнезию» используют для очистки нефтепродуктов, в медицине, «тяжёлую магнезию» — в качестве огнеупора и для изготовления магнезильного цемента.

Гидроксид магния Mg(OH)_2 выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на соли магния. Это основание, по силе превосходящее водный раствор аммиака, поэтому магний растворяется в растворах солей аммония:



Гидроксид магния нельзя полностью осадить в присутствии солей аммония, это свойство используют в химическом анализе, чтобы отделить его от гидроксидов алюминия и цинка.

Магниевые соли всех сильных кислот хорошо растворимы в воде, а соли слабых неорганических кислот, как правило, нерастворимы. Сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (горькая, или эпсомская, соль) служит сырьём в производстве оксида магния, протравой при крашении ткани. Ранее его применяли в качестве слабительного. Прокалённый перхлорат магния $\text{Mg(ClO}_4)_2$ («ангидрон») используют в химических лабораториях как осушитель.

1. Рассмотрите выданные вам образцы магния и его сплавов. Обратите внимание на их лёгкость. Внесите кусочек магниевой стружки в воду. Наблюдаете ли выделение газа? Нагрейте воду до кипения. Что вы наблюдаете? Каков состав образующегося хлопьевидного осадка? Проверьте кислотность среды фенолфталеином. Если реакция магния с водой не протекает и при нагревании, внесите в раствор несколько кристалликов медного купороса и поваренной соли.

2. Получите гидроксид магния из хлорида магния и испытайте его отношение к растворам кислот и щелочей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику химического элемента магния, исходя из его положения в Периодической системе.
2. Опишите свойства магния как простого вещества.
3. В промышленности магний получают электролизом расплава хлорида магния. Напишите уравнение реакции. Рассчитайте массу металла, который можно получить из 285 кг соли.
4. При нагревании с пероксидом бария BaO_2 магний даёт яркую вспышку. Напишите уравнение реакции, если известно, что её продуктами являются два оксида. Укажите окислитель и восстановитель.
5. Вспомните, на чём основано использование магния и его сплавов для защиты стальных изделий от коррозии.
6. В металлургии магний используют в качестве восстановителя. Напишите уравнение реакции восстановления магнием хлорида титана(IV). Рассмотрите реакцию как окислительно-восстановительную.
7. Как доказать, что гидроксид магния как основание: а) слабее гидроксида натрия; б) сильнее водного раствора аммиака?
8. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:
$$\text{Mg} \longrightarrow \text{MgSO}_4 \longrightarrow \text{MgCO}_3 \longrightarrow \text{MgO} \longrightarrow \text{Mg(OH)}_2 \longrightarrow \text{Mg(NO}_3)_2$$
9. Можно ли получить магний электролизом водного раствора хлорида магния? Почему? Напишите уравнение реакции.
10. Объясните, почему магний взаимодействует с водным раствором сульфата меди с выделением газа. Какими свойствами обладает этот газ?
11. Серебристо-белое лёгкое простое вещество А горит в водяных парах, образуя простое вещество В и сложное С. Вещество С реагирует с кислотой D, давая соль. Водный раствор этой соли при действии хлорида бария образует белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах. Назовите неизвестные вещества и напишите уравнения реакций.

Кальций и следующие за ним в подгруппе стронций, барий и радий относят к семейству *щёлочноземельных металлов*. Они характеризуются более высокой химической активностью, чем расположенные в начале группы бериллий и магний.

Среди щёлочноземельных элементов наибольшее значение имеет кальций, соединения которого широко распространены в природе. В виде карбоната CaCO_3 он образует залежи известняков, мела и мрамора, в виде фосфатов входит в состав костей. В качестве сырья для химической промышленности используют также другие минералы, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, флюорит CaF_2 , фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Мел состоит из остатков панцирей древних простейших, некоторые из них хорошо различимы под микроскопом (рис. 75). Мел мягкий и оставляет белый след на различных поверхностях, поэтому его используют для письма. Раньше школьные мелки выпиливали из кусков природного мела, сейчас их делают из порошка мела прессованием с добавлением связующего, например гипса.



Рис. 75. Мел под микроскопом

Известняк образован из раковин древних моллюсков, кораллов, известковых остатков водорослей. Он характеризуется большей твёрдостью по сравнению с мелом, поэтому используется как строительный материал, а также служит сырьём для получения извести и цемента. Негашёная известь образуется при обжиге известняка — его нагревании до $900\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$:



Превращения нерастворимых в воде карбонатов кальция и магния в растворимые гидрокарбонаты и обратные процессы вызывают карстовые явления, образование пещер.

Под действием высокого давления верхних слоёв горных пород известняки постепенно мраморизируются.

моризуются — превращаются в мрамор. Во многих случаях процессам образования мрамора способствует также испарение подземных вод, насыщенных углекислым газом. Кусок мрамора состоит из множества кристаллов — их грани легко заметить на свежем сколе. Мрамор по сравнению с известняком обладает большей твёрдостью, что позволяет использовать его не только в строительстве, но и для отделки помещений, в качестве материала для скульптуры. Из мрамора построены многие замечательные сооружения древних, например храмы афинского Акрополя, им были облицованы египетские пирамиды. Мрамор — излюбленный материал скульпторов. С ним работали греческие и римские мастера, Микеланджело, Бернини, Канова, Торвальдсен. Работать с мрамором легче, чем с бронзой, поэтому скульпторы Древнего Рима копировали в мраморе многие знаменитые древнегреческие бронзовые оригиналы. На Руси мрамор стали активно использовать для отделки дворцов лишь в XVIII в., когда началась разработка месторождений на Урале.

Белоснежный мрамор, не содержащий примесей, в природе встречается крайне редко. Таков, например, камень из каррарского месторождения в Италии, на севере Тосканы. Микеланджело предпринимал специальные путешествия в Каррару за материалом для своих шедевров. Различные примеси придают камню разнообразные оттенки. В эпоху Античности необычайно ценился зелёный мрамор, который добывали на одном из островов в Средиземном море. В Москве мрамор активно используется для облицовки станций метрополитена, вестибюли некоторых из них напоминают римские термы, базилики, раннехристианские баптистерии.

Вы уже знаете, что карбонат кальция существует в виде двух полиморфных модификаций — кальцита и арагонита. Мел, мрамор, известняк состоят преимущественно из кальцита, хотя в мраморе может быть обнаружен и арагонит.

Крупные прозрачные кристаллы кальцита называют *исландским шпатом*. Для них характерно двойное лучепреломление: если, например, положить такой кристалл на печатные строки, то сквозь него мы увидим написанное дважды (рис. 76).

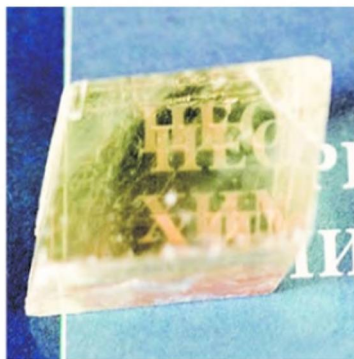
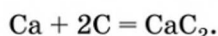
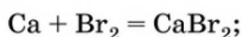
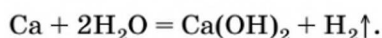


Рис. 76. Двойное лучепреломление кристалла исландского шпата

Простое вещество кальций — лёгкий, но довольно твёрдый серебристо-белый металл (см. рис. 62, *в*), в отличие от натрия, его не удаётся разрезать ножом. На воздухе он мгновенно тускнеет и постепенно рассыпается, превращаясь в белый порошок, состоящий из гидроксида и карбоната. Хранят кальций в масле или керосине, а крупные слитки — в запаянных металлических барабанах. При накаливании он сгорает ярким оранжево-красным пламенем, превращаясь в оксид CaO . Так же легко протекают реакции с галогенами и серой. При сильном нагревании кальций взаимодействует с азотом, водородом, углеродом и фосфором (напишите недостающие уравнения реакций):



Кальций — сильный восстановитель. Как и остальные щёлочноземельные металлы, он вытесняет водород не только из разбавленных кислот, но и из воды:



Однако в отличие от натрия и калия воду он разлагает довольно медленно (рис. 77). Подобно другим элементам главной подгруппы II группы, во всех соединениях кальций проявляет степень окисления +2.

Высокая химическая активность кальция позволяет использовать его для восстановления некоторых тугоплавких металлов. Он также входит в состав некоторых магниевых



Рис. 77. Взаимодействие кальция с водой

и алюминиевых сплавов, используемых в самолётостроении. Соединения кальция находят более разнообразное применение, чем сам металл.

Важным техническим продуктом является известь. *Негашёная известь* — это оксид кальция CaO , образующийся при обжиге известняка. Оксид кальция взаимодействует с водой, выделяя большое количество теплоты, часть воды при этом испаряется, переходя в пар. Этот процесс называют гашением извести. *Гашёная известь*, или гидроксид кальция Ca(OH)_2 , — белый порошок, малорастворимый в воде. Он настолько рыхлый и мягкий, что строители часто называют его «пушонкой». Гидроксид кальция — одно из немногочисленных соединений, растворимость которого при повышении температуры понижается. Суспензию гашёной извести в воде называют *известковым молоком*, так как она по внешнему виду напоминает молоко. Известковое молоко получают, взбалтывая порошок гидроксида кальция с водой. Его используют для получения хлорной извести, в производстве сахара, для побелки стволов деревьев. Смесь гашёной извести с небольшим количеством воды представляет собой тестообразную белую массу — *известку*, которую используют в строительстве в качестве побелки. На воздухе она затвердевает, взаимодействуя с углекислым газом, содержащимся в воздухе. Выделяющаяся при этом вода и делает побеленные поверхности сырими.

Известны и другие виды извести, например хлорная $\text{CaCl}(\text{ClO})$ и натронная. *Натронная известь* — это смесь гидроксидов кальция и натрия. Её получают при обработке негашёной извести раствором гидроксида натрия и используют в лабораториях для поглощения углекислого газа.

Из солей кальция в воде хорошо растворимы хлорид, нитрат и ацетат. Растворы хлорида кальция назначают для приёма внутрь при дефиците кальция в организме, например во время интенсивного роста костей или при некоторых заболеваниях кожи. Хлорид-ионы раздражают слизистую оболочку желудка, поэтому микстуру хлорида кальция часто заменяют таблетками глюконата и пантотената кальция — кальциевых солей органических кислот.

Безводный хлорид кальция находит применение в качестве осушителя. Нитрат кальция (кальциевая селитра) служит азотным удобрением.

Ежедневно человек потребляет около 0,8 г кальция. Больше всего кальция содержится в молоке и сыре. Для роста



Рис. 78. Природные разновидности гипса: *а* — кристалл гипса, алебастр, ангидрит; *б* — селенит

костной ткани, состоящей из фосфата кальция, особенно полезно молоко, содержащее наряду с кальцием и фосфор.

Среди солей кальция, помимо карбоната, большое значение имеет гипс — так в технике называют сульфат кальция. Гипс плохо растворим в воде: при 20 °С в 500 г воды растворяется 1 г соли.

Различают несколько видов гипса — природный, жжёный и безводный (рис. 78). Жжёный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ получают при нагревании природного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до температуры 130 °С. Если смешать его с водой, то получится полужидкая пластическая масса, которая быстро твердеет за счёт присоединения воды, превращаясь в двухводный сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это свойство жжёного гипса находит применение на практике. Смесь жжёного гипса с известью используют как штукатурку. Смешивая гипс с водой, получают вязкое тесто, которое со временем затвердевает, несколько расширяясь в размерах, и сохраняет приданную ему форму. Это используют при изготовлении скульптуры, лепных украшений, а также в медицине при наложении жёстких повязок.

Безводный гипс (*ангидрит*) образуется из гидратов при 170 °С. В природе он часто встречается вместе с кристаллогидратом. Плотную мелкокристаллическую разновидность двухводного гипса называют *алебастром*. В тонком слое он пропускает рассеянный свет и поэтому используется как материал для светильников и ваз.

Распространённая на Урале волокнистая модификация гипса — *селенит* — обладает перламутровым блеском, это поделочный камень.

Лабораторный опыт 15. Свойства соединений кальция

1. Ознакомьтесь с выданными образцами природных соединений кальция. Рассмотрите их внешний вид, отметьте окраску, твёрдость.

2. На лист плотного картона насыпьте жжёный гипс, добавьте немного воды и перемешивайте смесь лучинкой или шпателем до образования густого теста. Из него можно сделать фигурку и оставить до следующего занятия. Что происходит с материалом?

3. Получите из гидрокарбоната натрия карбонат кальция.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните физические и химические свойства магния и кальция. Найдите сходства и различия.
2. К каким классам соединений принадлежат негашёная и гашёная известь? Охарактеризуйте их химические свойства, проиллюстрировав уравнениями реакций.
3. Насыщенный раствор гидроксида кальция называют известковой водой. Почему при кипячении известковой воды может образоваться осадок даже в отсутствие в воздухе углекислого газа?
4. Взаимодействие кальция с соляной кислотой протекает гораздо быстрее, чем с раствором серной кислоты, содержащим такое же количество ионов водорода. Как это объяснить?
5. В результате восстановления сульфата кальция водородом при 800 °С образуется сульфид кальция. Напишите уравнение реакции. Определите объём водорода (н. у.), который потребуется для получения 216 г сульфида.
6. Египетская царица Клеопатра поразила присутствующих на пиру, растворив большую жемчужину в бокале с уксусом. Какую химическую реакцию она осуществила? Напишите её уравнение в молекулярном и сокращённом ионном виде, учитывая, что жемчуг представляет собой арагонит.
7. В одном стакане молока содержится примерно 0,24 г кальция. Сколько стаканов молока нужно выпивать ежедневно для удовлетворения суточной потребности организма в кальции? Почему молоко особенно рекомендуют пить детям?
8. Карбид кальция CaC_2 производят в электропечах из смеси известняка с коксом: $\text{CaCO}_3 + \text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Рассмотрите эту реакцию как окислительно-восстановительную и расставьте коэффициенты.
9. Почему оксид кальция строители называют «кипелкой»? Напишите уравнение реакции.

10. Расскажите о применении карбоната и сульфата кальция. На чём основано использование гипсовой повязки при лечении переломов?
11. Как химическим путём определить, из какого материала — мрамора или алебаstra — была сделана разбившаяся статуэтка?
12. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 а) $\text{Ca} \longrightarrow \text{CaO} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaC}_2$;
 б) $\text{Ca} \longrightarrow \text{CaS} \longrightarrow \text{CaCl}_2 \longrightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{CaS}$;
 в) $\text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{Ba} \longrightarrow \text{Ba(OH)}_2 \longrightarrow \text{Ba(NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

§ 34 Жёсткость воды и способы её устранения

Вы, наверное, замечали, что в морской воде и в воде некоторых природных источников мыло практически не даёт пены, а превращается в белый налёт. Такую воду называют жёсткой, в отличие от обычной — мягкой. При кипячении жёсткой воды на стенках сосудов образуется накипь, состоящая из карбонатов кальция и магния. Следовательно, *жёсткость воды* вызвана присутствием в ней ионов кальция и магния. Вода насыщается ими, проходя через слои известняков CaCO_3 и доломитов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Высокая жёсткость снижает качество воды, придавая ей горький вкус. В жёсткой воде плохо мылится мыло, так как входящие в его состав растворимые натриевые соли высших карбоновых кислот образуют с ионами кальция и магния осадки. После высыхания они остаются в виде белого налёта на коже, сантехнике, белье. Если слегка потянуть за волосы, вымытые в жёсткой воде, они

издают характерный скрип, вызванный скольжением руки по отложившимся на них солям.



Рис. 79. Разрез трубы, покрытой слоем накипи

Трубы и котлы отопительных систем, в которых циркулирует вода с повышенной жёсткостью, постепенно покрываются изнутри толстым слоем накипи, которая препятствует движению воды и увеличивает затраты энергии на нагрев (рис. 79). При стирке белья в жёсткой воде расходуется в два раза больше стирального порошка, чем при использовании воды мягкой, т. е. не содержащей ионов кальция и магния.

Общей жёсткостью воды называют суммарную концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженную в миллимолях на литр (ммоль/л). При содержании этих ионов менее 2 ммоль/л вода считается мягкой, а более 4 ммоль/л — жёсткой. Ионы кальция и магния в небольшом количестве полезны для здоровья людей, поэтому для пищевых целей пригодна вода с концентрацией этих ионов от 2 до 4 ммоль/л. Наиболее строгие ограничения предъявляются к воде, используемой в отопительных системах: её жёсткость не должна превышать 0,1 ммоль/л.

Различают жёсткость воды временную и постоянную. *Временная* (карбонатная) жёсткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Так как эти соли существуют только в холодных растворах, для устранения карбонатной жёсткости достаточно прибегнуть к кипячению. Накипь, образующаяся при кипячении чайника, как раз и вызвана разложением гидрокарбонатов кальция и магния.

Постоянная (некарбонатная) жёсткость связана с содержанием в природных водах сульфатов и хлоридов кальция и магния. Она сохраняется при кипячении. Для её устранения воду обрабатывают содой или другими реагентами (табл. 8). При этом ионы кальция и магния из раствора осаждаются в виде карбонатов, которые отделяют отстаиванием или фильтрованием.

Для умягчения воды в индивидуальных жилых домах можно использовать специальные фильтры, заполненные ионооб-

Таблица 8

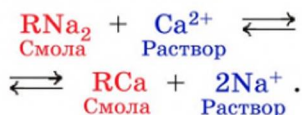
Жёсткость воды и способы её устранения

Жёсткость воды	Анионы, присутствующие в растворе	Способы устранения жёсткости
Постоянная	Cl^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2PO_4^-	Добавление соды: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$; $5\text{MgCl}_2 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4\downarrow + \text{CO}_2\uparrow +$ $+ 10\text{NaCl}$
Временная	HCO_3^-	1. Кипячение: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\text{т}} \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$. 2. Добавление соды: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ $= \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3$. 3. Добавление извести: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ $= 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$



Рис. 80. Установка для умягчения воды

менной смолой (рис. 80). Смола представляет собой органический полимер, содержащий кислотные группы, заряд которых нейтрализован катионами Na^+ . Для увеличения скорости ионного обмена её выпускают в виде мелких шариков, внешне похожих на икру минтая. При прохождении жёсткой воды через слой смолы происходит ионный обмен:



Ионы кальция и магния задерживаются смолой, а ионы натрия переходят в раствор (рис. 81). Смола удаляет из воды также ионы тяжёлых металлов, вредные для здоровья людей. При ис-

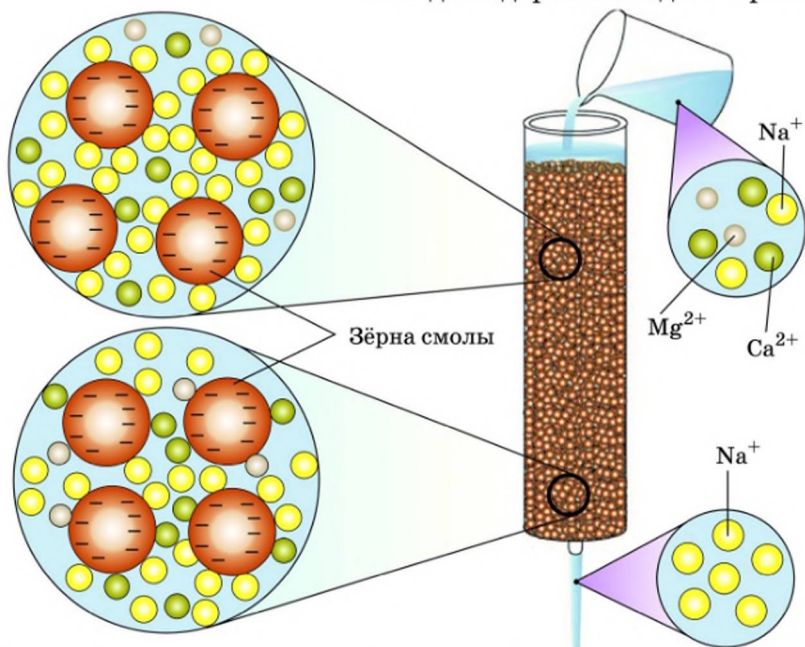


Рис. 81. Принцип действия ионообменного фильтра для умягчения воды

пользовании умягчителей следует помнить, что данная реакция ионного обмена обратима, и по мере того как концентрация ионов натрия в смоле уменьшается, равновесие смещается влево. Поэтому смолу регулярно заменяют, а отработавшую регенерируют, погружая в насыщенный раствор хлорида натрия.

Если нет возможности умягчить воду, например в туристическом походе, удобно использовать специальные средства, не теряющие моющих свойств в жёсткой воде. В их состав входят либо вещества, кальциевые и магниевые соли которых имеют высокую растворимость, либо специальные добавки, связывающие эти ионы в устойчивые комплексные соединения.

Лабораторный опыт 16. Жёсткость воды

1. Установите, имеются ли в выданной вам жёсткой воде сульфаты и гидрокарбонаты.

2. Докажите опытным путём, как можно умягчить воду с постоянной жёсткостью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

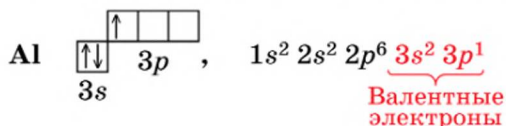
1. Какую воду называют жёсткой; мягкой?
2. По каким свойствам жёсткая вода отличается от мягкой? Приведите примеры.
3. Какие виды жёсткости вам известны? Какими средствами их можно устранить?
4. Жёсткость поверхностных пресных вод, как правило, меньше жёсткости подземных. Чем это можно объяснить?
5. В трёх пробирках без этикеток находятся пробы мягкой воды, воды с временной жёсткостью и воды с постоянной жёсткостью. Предложите способы определения содержимого каждой пробирки.
6. При исследовании родниковой воды обнаружили, что её pH равен 8,3, а при кипячении она образует белый осадок. Чем это может быть вызвано? Предположите, как изменится pH такой воды при кипячении.
7. Определите массу ионов кальция, которые содержатся в одном стакане (200 мл) родниковой воды с жёсткостью 6 ммоль/л, если известно, что вода совсем не содержит солей магния. Плотность жёсткой воды примите равной 1 г/мл.
8. Вычислите массу хлорида кальция, который необходимо растворить в 1 л дистиллированной воды, чтобы создать раствор с жёсткостью 4 ммоль/л. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

9. Подумайте, почему при действии раствора карбоната натрия на раствор соли кальция выпадает осадок среднего карбоната, а при действии этого же раствора на раствор соли магния осаждается основная соль $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4$ (её состав можно условно представить в виде $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$). Вспомните, как изменяется сила оснований при движении вниз по группе.

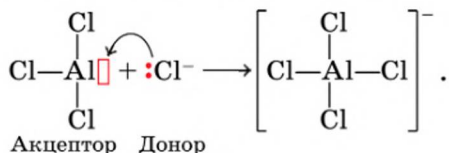
§ 35

Алюминий — химический элемент и простое вещество

Химический элемент алюминий Al расположен в 3-м периоде, главной подгруппе III группы Периодической системы. В атоме алюминия на внешнем энергетическом уровне содержится три валентных электрона, поэтому в соединениях он проявляет степень окисления +3. Два валентных электрона атома алюминия занимают *s*-орбиталь, а один — *p*-орбиталь.



В возбуждённом состоянии один из *s*-электронов переходит на *p*-орбиталь, и электронная конфигурация атома алюминия приобретает вид $3s^1 3p^2$. Заметим, что при образовании трёх ковалентных связей у атома алюминия сохраняется одна вакантная *p*-орбиталь, на которую он, подобно атому бора, может принимать электронную пару другого атома. Например, молекула AlCl_3 способна присоединить хлорид-ион, образуя тетрахлороалюминат-ион:



В этой реакции хлорид алюминия выступает в роли акцептора электронной пары, т. е. кислоты Льюиса.

Атомы алюминия легко отдают валентные электроны, поэтому алюминий встречается в природе исключительно в виде соединений. По содержанию в земной коре (8,8% по массе) он опережает все остальные металлы, уступая лишь двум элементам — кислороду и кремнию. Алюминий входит в состав бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, полевого шпата $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, каолина (белой глины) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, корунда Al_2O_3 (рис. 82).

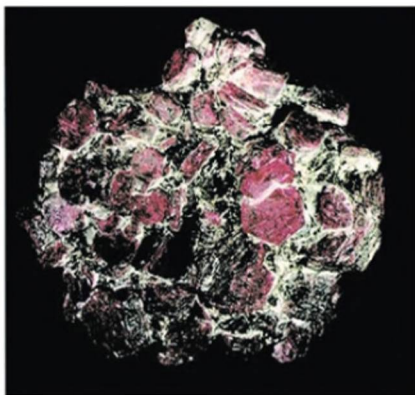
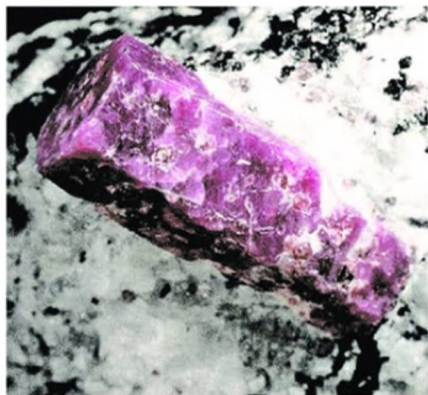


Рис. 82. Природные кристаллы корунда

Название «алюминий» происходит от латинского слова *alumen*, означающего «квасцы» — одну из его солей. Оксид алюминия раньше называли алюминой или глинозёмом, а сам элемент в России до начала 1870-х гг. назывался глиний. В организме человека содержится незначительное количество алюминия. Суточная потребность человека в этом элементе составляет 47 мг. В большом количестве алюминий вреден. Предполагают, что он вызывает тяжёлое нервное заболевание — болезнь Альцгеймера.

Алюминий — лёгкий и пластичный легкоплавкий (т. пл. 660°C) серебристо-белый металл (см. рис. 62, г) с высокой тепло- и электропроводностью. Он химически активен, но прозрачная плёнка оксида толщиной 0,1 микрон, покрывающая его поверхность, надёжно защищает металл от окисления кислородом воздуха и взаимодействия с водой. В наличии оксидной плёнки легко убедиться на опыте. Укрепим в штативе алюминиевую проволоку и нагреем её в пламени горелки (рис. 83). Алюминий плавится, и конец проволоки прови-

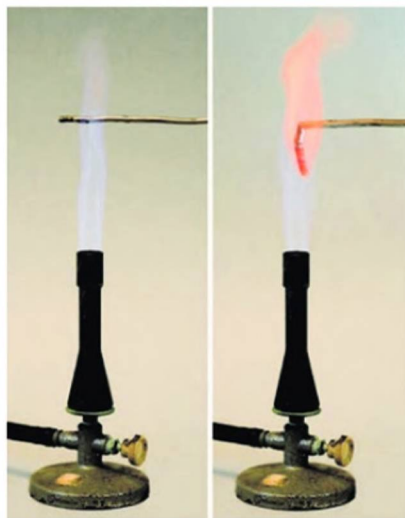


Рис. 83. Демонстрация прочности оксидной плёнки на поверхности алюминия

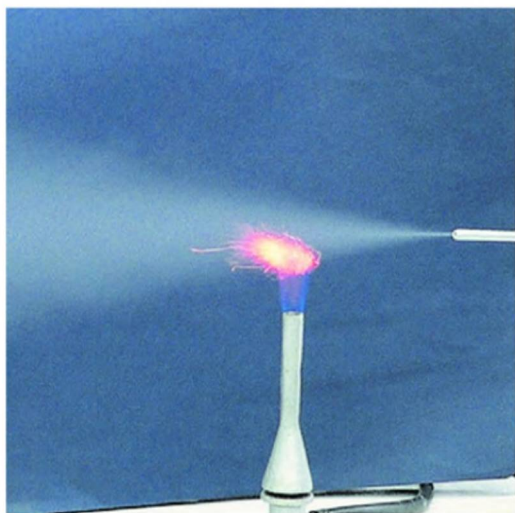


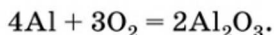
Рис. 84. Горение алюминиевой пудры



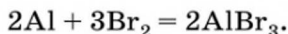
Рис. 85. Взаимодействие алюминия с бромом

сает, но не отрывается, так как расплавленный металл находится в тонкой, но прочной оболочке из оксида.

Мелкий порошок алюминия при внесении в пламя горелки сгорает ярким пламенем (рис. 84), образуя белый дым оксида алюминия:

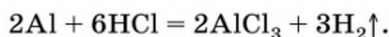


Очень энергично происходит взаимодействие алюминия с галогенами. Для начала реакции с хлором необходимо предварительное нагревание, а с бромом и иодом алюминий реагирует уже при комнатной температуре. В лапке штатива укрепим тугоплавкую пробирку с бромом, закрытую пробкой со вставленной в неё длинной прямой газоотводной трубкой. Под пробиркой поставим поддон с кварцевым песком на случай, если пробирка треснет. Возьмём пинцетом кусок алюминиевой фольги или пластинки, опустим его в пробирку с бромом и закроем её пробкой. Через некоторое время начнётся бурная реакция: от выделяющейся теплоты алюминий расплавится, превращаясь в белый раскалённый шар, который движется кругами по поверхности брома, испуская белые искры (рис. 85). Бром в пробирке закипает, образуя бурый пар, выделяющийся из отверстия трубки. На стенках пробирки постепенно оседает желтоватый порошок — это бромид алюминия:



При нагревании алюминий энергично реагирует и с некоторыми другими неметаллами, например с серой. Реакции алюминия с углеродом и азотом протекают лишь при высокой температуре. В результате образуются соответственно карбид алюминия Al_4C_3 и нитрид алюминия AlN . С водородом алюминий напрямую не взаимодействует.

Алюминий легко выделяет водород из растворов кислот-неокислителей:

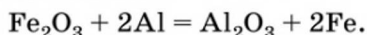


Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде пассивируют металл и поэтому не реагируют с ним. Азотная кислота средней концентрации (30%-й раствор) восстанавливается алюминием до оксида азота(II):



Реакция протекает при нагревании. Легко окисляет алюминий «царская водка».

Являясь сильным восстановителем, алюминий замещает менее активные металлы в оксидах. На этом основана *алюмотермия* — метод получения металлов и сплавов восстановлением их из оксидов алюминием:



В промышленности этот метод используют для получения ванадия, хрома, марганца. При алюмотермии выделяется большое количество теплоты, поэтому смесь железной окалины (Fe_3O_4) с порошком алюминия (термитная смесь, термит) применяют для сварки металлических конструкций — труб, рельсов (рис. 86). Термит можно использовать также для переплавки стальной стружки в слиток.

Реакция алюмотермии была открыта в 1859 г. русским химиком Н. Н. Бекетовым, осуществившим восстановление алюминием активных металлов — бария (из оксида), калия и рубидия (из гидроксидов).

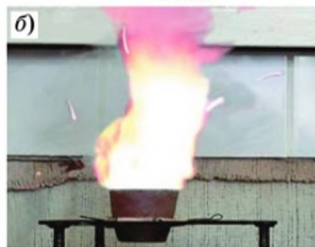
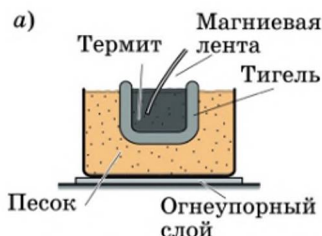
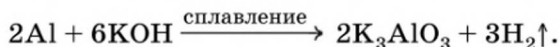


Рис. 86. Восстановление железа алюминием в лаборатории (а) и при сваривании рельса (б)

В отличие от наиболее типичных металлов — щелочных и щёлочноземельных, — алюминий реагирует с растворами и расплавами щелочей, при этом образуются алюминаты:



Если очистить алюминий от оксидной плёнки, он энергично реагирует с водой. Зачистка поверхности металла напильником не приводит к желаемому результату — на воздухе тончайшая плёнка оксида образуется практически мгновенно. Удобным способом удаления оксидной плёнки служит амальгамирование — обработка поверхности металла раствором соли ртути. Натрём алюминиевую пластинку ватой, смоченной в растворе сулемы — хлорида ртути(II). Поверхность металла темнеет — это в результате реакции замещения выделяется ртуть:



Утративший оксидную плёнку металл начинает быстро окисляться на воздухе уже при комнатной температуре, покрываясь белыми волокнами оксида. За счёт выделяющейся в ходе реакции теплоты металл нагревается. Если амальгамированный алюминий опустить в стакан с водой, выделяются пузырьки газа и образуется белый хлопьевидный осадок гидроксида алюминия:



Гидроксид алюминия при прокаливании теряет воду, последовательно превращаясь в бемит AlOOH , а затем в корунд Al_2O_3 .

По практической важности алюминий находится на втором месте среди металлов после железа, от которого его отличают лёгкость (почти в три раза легче стали), высокая электропроводность и стойкость к коррозии. Из алюминия делают провода и конденсаторы, бытовую посуду и банки для напитков, алюминиевая фольга — удобный обёрточный материал. Чистый алюминий — мягкий и пластичный, что ограничивает его применение в технике. Для увеличения твёрдости металл легируют магнием, медью, цинком, кремнием. Так получают сплавы дюралюмин (алюминий, медь, магний), магналий (алюминий, магний) и силумин (алюминий, кремний), используемые в авиастроении, машиностроении, строительстве зданий. В современном самолёте на долю алюминия приходится 80% от общей массы. Недаром алюминий называют «крылатым металлом».

Мелкий порошок алюминия, полученный распылением жидкого металла, находит применение в алюмотермии, а в смеси с минеральным маслом служит серебряной краской («серебрянка»). Если такой порошок металла смешать с оксидом алюминия и сжать в прессе при температуре чуть ниже температуры плавления алюминия, получится композитный (т. е. составленный из разных частей) материал, в несколько раз более прочный, чем чистый металл. Особенно перспективно создание композитов на основе тончайших волокон оксида алюминия, равномерно распределённых в металле (рис. 87). Они сочетают лёгкость, характерную для алюминиевых сплавов, с высокой твёрдостью, что делает их весьма привлекательными материалами для автомобиле- и самолётостроения.

Сырьём для производства алюминия служат бокситы, которые очищают от примеси кремнезёма и соединений железа, а затем прокаливанием переводят в оксид. Алюминий получают электролизом раствора оксида Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 (рис. 88). Электролизёр представляет собой металлическую ванну, выложенную изнутри огнеупорным кирпичом и угольными блоками. Катодом служит выложенное углём дно ванны, которое всегда покрыто слоем расплавленного алюминия. В роли анодов выступают подвешенные угольные блоки, погружённые нижней частью в электролит.

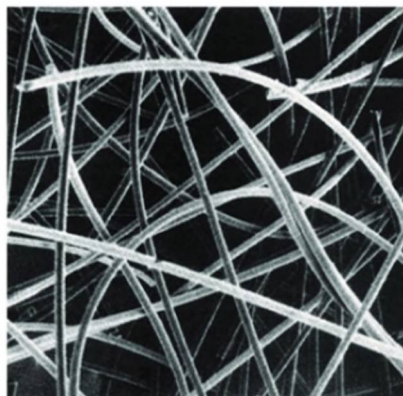


Рис. 87. Микрофотография волокон оксида алюминия (увеличение в 600 раз)

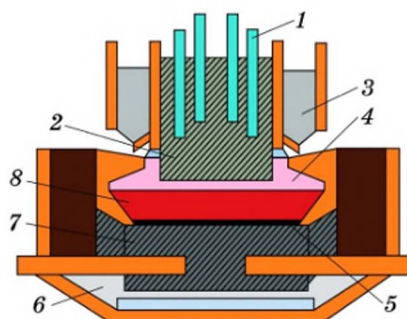
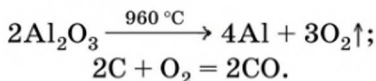


Рис. 88. Схема электролизёра для производства алюминия: 1 — подвод тока; 2 — угольный анод; 3 — система подачи оксида алюминия; 4 — расплавленный электролит; 5 — катодное покрытие; 6 — изоляция; 7 — дно ванны (подина); 8 — алюминий



Рис. 89. Общий вид электролизного цеха

В ходе процесса выделяется кислород, графит постепенно выгорает, окисляясь до угарного газа:



Так как плотность жидкого алюминия выше плотности расплава электролита, расплавленный металл собирается на дне электролизёра. Его периодически отбирают, пробивая корку застывшего электролита, и разливают в слитки.

На выплавку одной тонны металла расходуется около 500 кг углеродного анода, 60 кг криолита и 15 000 кВт электричества. Производство алюминия (рис. 89) относят к числу энергоёмких, поэтому заводы размещают не рядом с местом добычи сырья, а вблизи источников дешёвой электроэнергии.

Лабораторный опыт 17. Свойства алюминия

1. Рассмотрите выданные вам образцы алюминия и его сплавов. Напишите в тетради название каждого сплава, его состав и области применения.

2. В две пробирки положите по 1—2 гранулы алюминия. В одну пробирку прилейте соляную кислоту, в другую — серную. Что вы наблюдаете? В каком случае реакция протекает более энергично?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику алюминия как химического элемента.
2. Химический элемент бор, расположенный в начале III группы, образует простое вещество — неметалл. Сопоставьте строение атомов бора и алюминия и объясните причину усиления металлических свойств при переходе от бора к алюминию.
3. В виде каких соединений встречается алюминий в природе? Почему в России его долгое время называли глинием?
4. Какое из природных соединений, перечисленных в тексте параграфа, наиболее богато алюминием? Дайте ответ, не проводя расчётов.
5. Охарактеризуйте физические свойства алюминия. Почему при нагревании алюминиевых изделий до температуры плавления металл не растекается?

6. Как по внешнему виду отличить алюминиевое изделие от стального?
7. На каких свойствах основано применение алюминия для изготовления электрических проводов, бытовой посуды, в качестве обёрточного материала?
8. Какими преимуществами перед алюминием обладает сплав дюралюмин?
9. С какими из перечисленных реагентов взаимодействует алюминий: соляная кислота, гидроксид натрия, раствор сульфата натрия, раствор сульфата меди(II), оксид хрома(III), оксид углерода(II)? Напишите уравнения реакций.
10. Нитрид алюминия AlN получают взаимодействием порошка алюминия с аммиаком при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите массу нитрида, который можно получить из $8,1\text{ г}$ алюминия и $8,96\text{ л}$ аммиака (н. у.).
11. Что произойдёт, если в алюминиевой посуде нагревать влажную смесь соды с известью?
12. До открытия современного способа производства алюминий получали восстановлением натрием соли $Na_3[AlCl_6]$. Такой металл стоил очень дорого и использовался в ювелирном деле. Напишите уравнение реакции. Предложите метод синтеза исходной соли из природного сырья и назовите её.
13. Для получения 1 т алюминия обычно требуется около 1960 кг глинозёма (Al_2O_3). Определите массовую долю выхода реакции.
14. При взаимодействии $3,7\text{ г}$ медно-алюминиевого сплава с раствором гидроксида калия выделилось $2,24\text{ л}$ водорода (н. у.). Определите состав сплава в процентах по массе.
15. Особо чистый алюминий растворяется в кислотах намного медленнее, чем технический, содержащий примеси других металлов. Чем это может быть вызвано?
16. Если к смеси алюминия, медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и поваренной соли $NaCl$ прилить горячую воду, начинается бурная реакция с выделением горючего газа, восстанавливающего оксид меди(II) до металла. Предложите объяснение этому факту.

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. При помощи пинцета внесите небольшой кусок алюминиевой фольги в пламя. Присмотритесь, что происходит в том месте, где алюминий находится в расплавленном состоянии. Удаётся ли наблюдать жидкий алюминий, находящийся в прозрачном чехле из оксидной плёнки?

Серебряные изделия при хранении на влажном воздухе чернеют, покрываясь тонким слоем сульфида серебра Ag_2S . Для возвращения им прежнего блеска можно рекомендовать аккуратно потереть их влажной мягкой тряпочкой с нанесённой на неё зубной пастой. Это механический способ удаления налёта. Сульфид серебра можно убрать и химически, восстановив его до серебра водородом в момент выделения. Для этого в алюминиевой кастрюле растворяют в воде несколько ложек кальцинированной соды, помещают в раствор серебряные изделия и кипятят. Реакцию можно проводить и в старой эмалированной посуде, положив на дно алюминиевую фольгу или кусочек алюминиевой проволоки.

В соединениях алюминий обычно проявляет высшую степень окисления +3. Оксид алюминия Al_2O_3 — твёрдый белый порошок, встречающийся в природе в виде минерала *корунда*. Мелкозернистую разновидность корунда называют *наждаком*, часто она содержит примеси кварца и оксида железа(III) Fe_2O_3 . Крупные прозрачные кристаллы корунда являются драгоценными камнями — рубинами и сапфирами (рис. 90).



Рис. 90. Рубины и сапфир

Красная окраска рубинов связана с замещением части атомов алюминия в структуре Al_2O_3 на атомы хрома, содержание которого может достигать 4%. Васильково-синие сапфиры содержат ионы железа и титана.

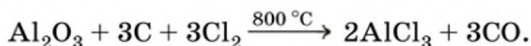
Оксид и гидроксид алюминия амфотерны, при растворении в кислотах они образуют соли алюминия, а при взаимодействии с щелочами — алюминаты (схема 1).

Заметим, что оксид алюминия, нагретый до высокой температуры, утрачивает способность растворяться как в кислотах, так и в щелочах. В этом случае для полу-

СХЕМА 1



чения из него растворимых соединений проводят хлорирование в присутствии восстановителя (угля).



При высокой температуре хлорид алюминия(III) восстанавливается алюминием до монохлорида алюминия AlCl , устойчивого при температуре выше 1500°C . При охлаждении реакция протекает в обратном направлении. Лишь резкое охлаждение паров монохлорида алюминия на стержне, охлаждаемом жидким азотом, позволяет выделить его в виде красных кристаллов, быстро разлагающихся на AlCl_3 и металл. Известны и другие соединения алюминия со степенью окисления +1, например Al_2O , AlBr , все эти вещества неустойчивы.

Соли алюминия и большинства сильных кислот (хлорид, сульфат, нитрат, перхлорат) хорошо растворимы в воде, однако их водные растворы сильно гидролизуются и имеют кислотную среду. Алюминиевые соли слабых кислот не могут быть получены из водных растворов (сульфид, ацетат) или вообще не существуют (карбонат, сульфит). Среди солей алюминия наиболее известны *алюмокалиевые квасцы* $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Это бесцветное кристаллическое вещество, растворимость которого заметно возрастает при нагревании (при 0°C в 100 г воды растворяется 3 г безводной соли, а при 90°C — 109 г соли). Из водных растворов квасцы выделяют в виде октаэдрических кристаллов. Квасцы применяют как дубящее средство в кожевенном деле, в качестве протравы при крашении тканей, в производстве бумаги, в медицине. Сульфат алюминия используют при очистке питьевой воды в качестве хлопьеобразователя (флокулянта).

Алюминаты — кислородные соединения, в которых алюминий находится в составе аниона, например Na_3AlO_3 — ортоалюминат натрия, NaAlO_2 — метаалюминат натрия. Формально они являются солями гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ (его формулу можно представить в виде H_3AlO_3) или оксогидроксида алюминия AlOOH (его состав можно записать в виде формулы метаалюминиевой кислоты HAlO_2). Как орто-, так и метаалюминаты образуются при сплавлении оксида алюминия с карбонатами, оксидами и гидроксидами щелочных металлов:



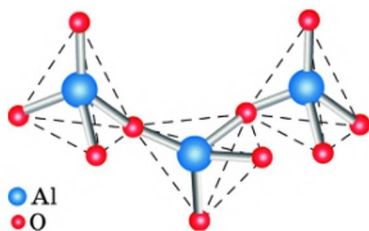
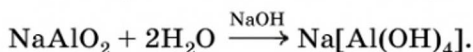
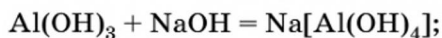


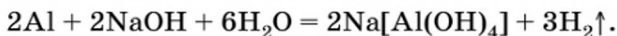
Рис. 91. Фрагмент кристаллической структуры некоторых алюминат-ионов

Алюминаты — белые кристаллические вещества, построенные из катионов металла и полимерных анионов, состоящих из кислородалюминиевых тетраэдров, которые соединены общими вершинами (рис. 91). Водные растворы этих соединений имеют сильно щелочную среду вследствие гидролиза.

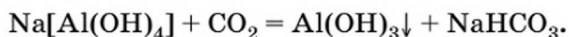
В водных растворах устойчивы комплексные соли, например тетрагидроксоалюминат натрия:



Именно это вещество образуется при растворении алюминия или его гидроксида в растворе гидроксида натрия:



В среде концентрированной щёлочи в растворе присутствуют также и гексагидроксоалюминат-ионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Действуя на алюминаты слабыми кислотами, например пропуская через них углекислый или сернистый газ, можно получить кристаллический осадок гидроксида алюминия:



Лабораторный опыт 18. Свойства соединений алюминия

1. Испытайте раствор хлорида алюминия индикатором. Чем вызвана окраска индикатора?
2. Из хлорида алюминия получите гидроксид алюминия и изучите его отношение к растворам кислот и щелочей. Сделайте вывод о характере свойств гидроксида.
3. К раствору хлорида алюминия прилейте раствор карбоната натрия. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

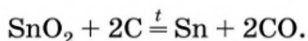
1. На чём основано применение наждачной бумаги? Какое соединение обуславливает её твёрдость?

2. К раствору хлорида алюминия по каплям добавляют раствор гидроксида натрия. Что происходит? Напишите уравнения реакций.
3. Предложите химический метод выделения чистого алюминия из магнелия — сплава алюминия и магния.
4. Какую реакцию среды имеют растворы хлорида алюминия, алюмината натрия? Почему?
5. Сульфид алюминия, образующийся при взаимодействии простых веществ, при попадании в воду необратимо гидролизует. Чем это вызвано? Напишите уравнение реакции.
6. Для осаждения гидроксида алюминия из растворов солей алюминия вместо щёлочи следует использовать аммиак. Почему? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.
7. Мета- и ортоалюминаты кальция входят в состав цемента. Напишите формулы этих соединений и уравнения реакций их образования из оксидов.
8. Разложение гидроксида алюминия при нагревании протекает в две стадии: на первой образуется оксогидроксид AlOOH , который затем превращается в оксид. Напишите уравнения реакций.
9. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:
 а) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$;
 б) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$;
 в) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$;
 г) $\text{Al} \rightarrow \text{AlI}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{AlBr}_3$.
10. Почему при действии на водный раствор тетрагидроксоалюмината натрия хлоридом аммония происходит образование осадка? Напишите уравнение реакции.
11. Хлорид алюминия(I) AlCl реагирует с некоторыми аминами — органическими производными аммиака NR_3 (R — углеводородный радикал) с образованием соединений $\text{AlCl} \cdot \text{NR}_3$, устойчивых при комнатной температуре. Что в данной реакции является кислотой Льюиса, а что — основанием?
12. При добавлении алюминия в водный раствор щёлочи, содержащей нитрат-ионы, наблюдается выделение газа, окрашивающего лакмусовую бумагу в синий цвет. Запишите уравнение реакции.

§ 37 Олово и свинец

Олово и свинец входят в число семи металлов древности: медно-оловянный сплав (*бронзу*) изготавливали уже в III тысячелетии до н. э., из олова делали посуду. В те времена олово ввозили морским путём из Испании, с Британских островов,

а также с Кавказа и из Персии и нередко путали со свинцом. Для получения металла важнейший минерал олова — оловянный камень, или *касситерит*, SnO_2 восстанавливают углём:



Олово — мягкий серебристо-белый ковкий легкоплавкий металл (т. пл. 232°C), состоящий из сравнительно крупных кристаллов, слабо связанных между собой. Этим объясняется характерный хруст, который слышен при сгибании оловянных изделий. При температуре ниже $+13^\circ\text{C}$ обычное олово с металлической кристаллической решёткой (его называют *белое олово* или β -олово) превращается в серый рыхлый порошок со структурой алмаза и свойствами полупроводника (*серое олово*, α -олово). Скорость перехода тем выше, чем ниже температура. По этой причине на оловянных изделиях, хранящихся при низкой температуре, часто возникают серые пятна (рис. 92), свидетельствующие об «оловянной чуме» — так было названо это явление. Известны случаи серьёзного ущерба, вызванного «оловянной чумой». В России в XIX в. на складе царского интендантства рассыпались в порошок пуговицы на воинском обмундировании. Полярная экспедиция Роберта Скотта, снаряжённая к Южному полюсу в 1912 г., была экипирована баками с жидким топливом, швы в которых были запаяны оловом. На морозе швы разрушились и горючее вытекло.

Олово находит широкое применение в современной технике. Подшипники машин изготовлены из *бabbitов* — сплавов, содержащих олово, свинец, а также небольшие добавки меди и сурьмы для увеличения твёрдости и прочности. Важное значение имеет бронза.

Более трёхсот лет тому назад было замечено, что олово хорошо держится на поверхности чистого железа и защищает его от ржавления. В то же время из опыта многовекового

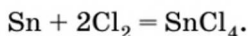
пользования оловянной посудой было известно, что олово почти не тускнеет и пища в оловянной посуде не получает неприятного привкуса. Поэтому половина добываемого во всём мире олова расходуется на изготовление консервных банок. Материалом для их производства слу-



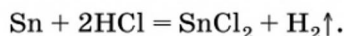
Рис. 92. «Оловянная чума»

жит *жесть* — тонкие стальные листы. Для предохранения от коррозии жесть лудят — покрывают слоем олова. Такую жесть называют белой.

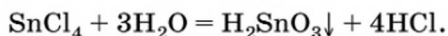
В соединениях олово проявляет две степени окисления: +2 и +4. При нагревании на воздухе олово сгорает, превращаясь в оксид олова(IV), с галогенами даёт тетрагалогениды:



Не обладая высокой химической активностью, металл медленно растворяется в кислотах, образуя соли олова(II):

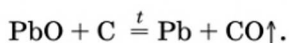
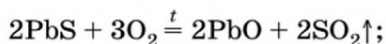


Оксид и гидроксид олова(II) проявляют основные свойства, а аналогичные соединения олова(IV) — кислотные. Соли олова(II), например SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, — твёрдые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, но сильно гидролизующиеся. На воздухе они постепенно окисляются до соединений олова(IV). Хлорид олова(IV) представляет собой бесцветную летучую жидкость, сильно дымящую на воздухе вследствие гидролиза:



Соединения олова(IV) практически не проявляют в растворах окислительных свойств.

Другой металл главной подгруппы IV группы — свинец — также известен издревле. В природе свинец встречается в виде минерала свинцового блеска (галенита) PbS . При его обжиге образуется оксид свинца(II), из которого углём восстанавливают металл:



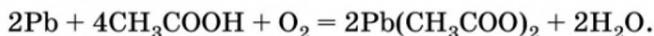
Свинец — тяжёлый синевато-серый металл, легкоплавкий (т. пл. 327°C), мягкий и настолько пластичный, что свинцовую проволоку получают, продавливая через узкие отверстия (фильеры) не расплав, а твёрдый металл. В химическом отношении свинец довольно инертен. При комнатной температуре на воздухе он окисляется лишь с поверхности, покрываясь тонким слоем основного карбоната. При нагревании металла на воздухе или разложении его солей образуется жёлтый порошок *массикота* — оксида свинца(II) PbO , который при дальнейшем нагревании превращается в оранжево-красный



Рис. 93. Оксиды свинца — сурик, массикот, глёт (в чашке), оксид свинца(IV)

сурик Pb_3O_4 — двойной оксид свинца(II) и (IV) (рис. 93). Если массикот подвергнуть нагреванию без доступа воздуха, он также меняет цвет, переходя в свинцовый глёт. Глёт и массикот — это полиморфные модификации оксида свинца(II). При повышенной температуре свинец реагирует также с галогенами, серой, образуя соединения свинца(II). В электрохимическом ряду напряжений металлов свинец расположен сразу перед водородом, поэтому взаимодействие его с разбавленными кислотами

(соляной, уксусной) протекает медленно и ускоряется в присутствии окислителя:



Металл практически не реагирует с серной кислотой по причине плохой растворимости образующегося сульфата свинца(II) $PbSO_4$, зато он легко растворим в азотной кислоте любой концентрации:

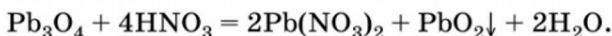


Из солей свинца(II) обычно используют нитрат и ацетат («свинцовый сахар»), хорошо растворимые в воде. При действии на них щелочей выпадает малорастворимый гидроксид свинца(II), при нагревании образующий свинцовый глёт.

Сурик вступает в окислительно-восстановительные реакции с кислотами-восстановителями:



При действии на него азотной кислоты образуются соли свинца(II) и бурый осадок высшего оксида свинца:



Это соединение проявляет свойства сильного окислителя. Влажный оксид свинца(IV) способен воспламенить сероводород, действием на него соляной кислоты получают хлор. Он проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных. Из соответствующих ему солей наиболее устойчивы плюмбаты,

например Ca_2PbO_4 . Соли свинца(IV) — малоустойчивые ковалентные соединения, легко разлагающиеся водой.

Главный потребитель свинца — транспорт: он необходим для производства аккумуляторов, используемых в большинстве автомобилей (рис. 94). Введение в свинец даже незначительных примесей кальция, магния, сурьмы существенно увеличивает его прочность и твёрдость. На основе свинца делают антифрикционные сплавы (материалы для дета-

лей, работающих в условиях трения), баббиты, припои. Ещё в Древнем Риме свинец использовали для заливки строительных швов между мраморными блоками. Свинцовые экраны надёжно защищают от радиоактивного излучения. Самым распространённым антидетонатором, улучшающим эксплуатационные свойства бензинов, является органическое соединение свинца — тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Однако использование этой добавки во многих странах в настоящее время запрещено, так как существенно ухудшало экологическую обстановку вблизи крупных автомагистралей. Следует помнить, что все соединения свинца ядовиты. Доказано, что даже свинцовая дробь, испокон веков используемая охотниками, может причинить существенный ущерб окружающей среде. Скапливаясь на дне водоёмов, она постепенно окисляется, попадает в пищевую цепь и накапливается в дичи. Так на стол охотника могут попасть утки, мясо которых отравлено свинцом.

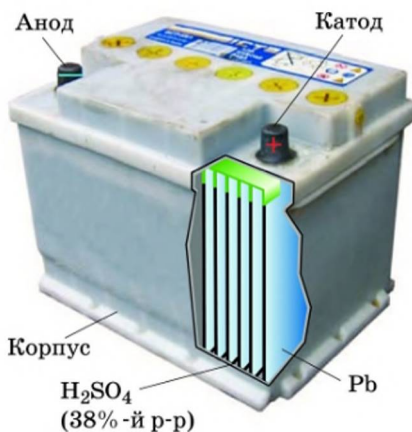


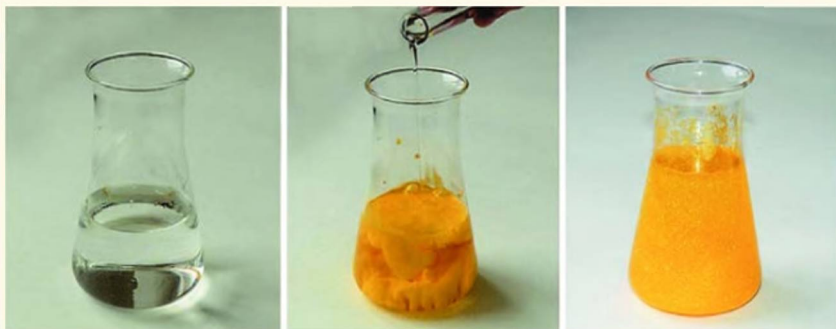
Рис. 94. Свинцовый аккумулятор

Лабораторный опыт 19. Свойства олова, свинца и их соединений

1. Поместите гранулу олова в сухую пробирку и внесите её в пламя спиртовки. Что вы наблюдаете? Когда пробирка остынет, налейте в неё соляную кислоту. Сделайте вывод о химической активности олова.

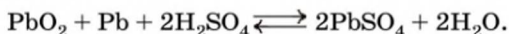
2. Рассмотрите выданные вам образцы олова, свинца, их природных минералов и соединений, полученных химическим путём. Опишите их свойства, отметьте области применения.

3. В две пробирки налейте раствор нитрата или ацетата свинца. В одну из них добавьте раствор хлорида натрия, а в другую — иодида натрия. Что вы наблюдаете? Какой цвет имеют выпавшие осадки? Нагрейте пробирки с осадками до кипения. Что вы наблюдаете? Дождитесь, когда растворы в пробирках остынут. Что называют «золотым дождём»?



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите строение электронной оболочки атома олова. Какие электроны являются валентными?
2. Подготовьте рассказ о применении олова, свинца и их сплавов.
3. В каком направлении усиливаются металлические свойства химических элементов в главной подгруппе IV группы? Ответ мотивируйте.
4. Рассчитайте массу олова, полученного из 604 кг оксида олова(IV), если выход продукта реакции составляет 95% от теоретически возможного.
5. Свинцовый аккумулятор состоит из пластин свинца, опущенных в раствор серной кислоты. В основе его действия лежит обратимая реакция



Разрядка аккумулятора происходит самопроизвольно, а зарядка — под действием внешнего источника тока. На основании свойств соединений свинца определите, на какой схеме пред-

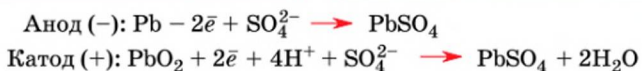
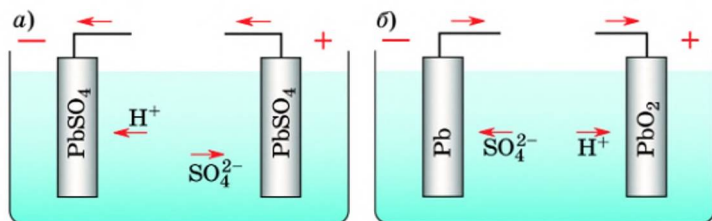


Рис. 95. Схемы, иллюстрирующие разрядку (а) и зарядку аккумулятора (б)

ставлен процесс зарядки аккумулятора, а на какой — процесс разрядки (рис. 95).

6. Объясните, почему свинец активно использовали в древности, а в настоящее время его производство год от года сокращается.
7. Что называют жёстью, белой жёстью, припоем, баббитом, мас-сикотом, свинцовым глётом, суриком, «свинцовым сахаром»?
8. Почему этилированный бензин, т. е. бензин, содержащий тет-раэтилсвинец, наносит вред здоровью человека?
9. Оксид элемента А массой 4,35 г (содержание элемента А в окси-де 81,6%) полностью прореагировал с алюминием массой 1,8 г. При реакции выделилось большое количество теплоты. Про-дукты реакции растворили в 10%-й соляной кислоте, при этом выделение газа не наблюдали. В растворе обнаружено единст-венное вещество — хлорид алюминия. Определите состав окси-да. Напишите уравнения реакций.
10. Серебристо-белое лёгкое вещество А бурно реагирует с тёмно-серым простым веществом с образованием порошка В. При рас-творении его в избытке щёлочи и пропускании через образо-вавшийся раствор газа С выпадает белый осадок, растворимый как в кислотах, так и в щелочах. Назовите неизвестные веще-ства. Напишите уравнения реакций.

§ 38 Общая характеристика
переходных металлов

Как вы уже знаете, в побочных подгруппах расположены *переходные элементы*, в атомах которых происходит заполнение внутренних электронных слоёв. В зависимости от вида орбитали, на которую попадает очередной электрон, различают *d*- и *f*-элементы. Орбитали *d*- и *f*-электронов имеют более сложную форму, чем *p*-орбитали. Некоторые из них напоминают четырёхлепестковый цветок или две *p*-орбитали, перпендикулярные друг другу (рис. 96).

В короткопериодном варианте Периодической системы *d*-элементы образуют побочные подгруппы, т. е. вертикальные столбцы, в которых элементы чередуются с элементами главных подгрупп. Так, в I группу, наряду с подгруппой щелочных металлов, входят медь, серебро и золото, образующие побочную подгруппу (подгруппу меди). Медь, серебро и золото — *d*-элементы, т. е. в их атомах достраивается электрона-

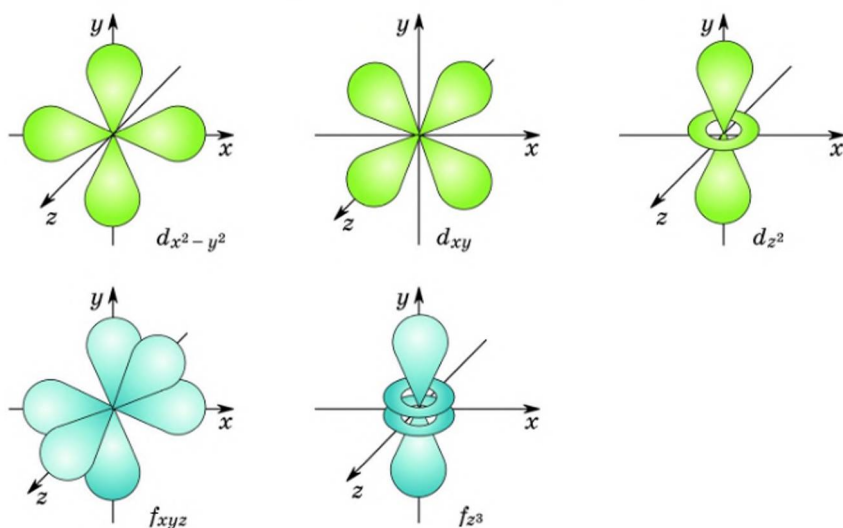


Рис. 96. Форма некоторых *d*- и *f*-орбиталей

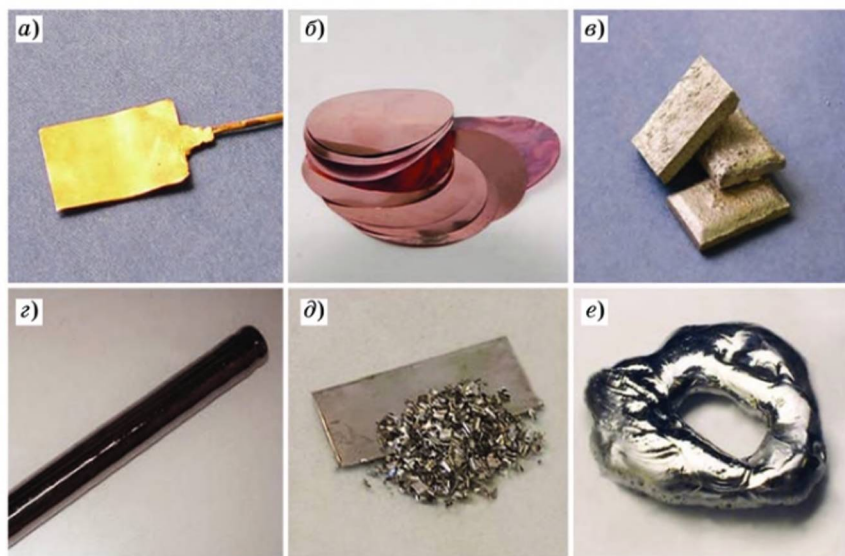


Рис. 97. Переходные металлы: *а* — золото; *б* — медь; *в* — железо; *г* — молибден; *д* — никель; *е* — рений

ми *d*-подуровень предвнешнего слоя. Элементы побочных подгрупп входят в состав только больших периодов (рис. 97). Переходные элементы 4-го периода (скандий — цинк), в атомах которых застраивается электронами *3d*-подуровень, называют *3d*-металлами (или металлами *3d*-ряда). Аналогично, элементы от иттрия до кадмия — это *4d*-металлы, а от лантана до ртути — *5d*-металлы.

Число валентных электронов, которые атом может использовать для образования химических связей, равно номеру группы Периодической системы, в которой расположен элемент. В атомах элементов главных подгрупп валентными являются лишь электроны внешнего уровня, а в атомах переходных элементов — также *d*-электроны предвнешнего слоя.

В ряду переходных элементов с увеличением порядкового номера число электронов на внешнем уровне атома, как правило, остаётся постоянным (равным двум), а изменяется лишь число электронов предвнешнего слоя. Напомним, что распределение электронов по подуровням в атомах элементов записывают в виде электронной конфигурации. Чтобы её составить, необходимо знать максимальную ёмкость каждого подуровня (для *s*-подуровня она равна двум, для *p*-подуровня — шести, для *d*-подуровня — десяти, для *f*-подуровня

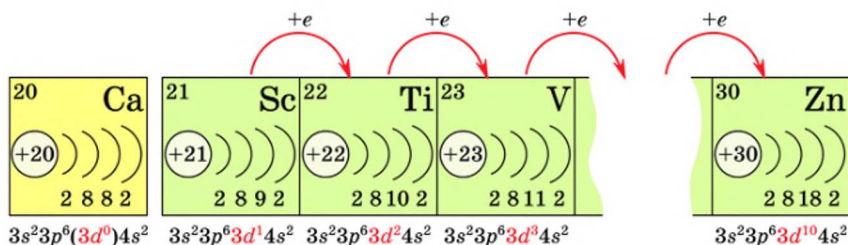
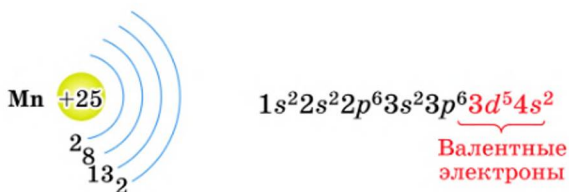


Рис. 98. Заполнение 3d-подуровня электронами

четырнадцать) и последовательность заполнения подуровней электронами. Для составления электронной конфигурации атома переходного элемента следует подсчитать число d -электронов, находящихся на предвнешнем уровне. Это легче всего сделать, мысленно пройдя от начала соответствующего d -ряда до той клеточки, в которой находится данный элемент; в атоме каждого d -элемента прибавляется по одному d -электрону (рис. 98). Затем следует прибавить к найденному числу d -электронов восемь, что соответствует ранее заполненным s - и p -подуровням предвнешнего уровня. На внешнем уровне в атомах большинства переходных элементов расположено по два электрона.

В качестве примера рассмотрим атом марганца. Марганец расположен в 4-м периоде, т. е. электроны в атоме находятся на четырёх энергетических уровнях: на первом — два, на втором — восемь (как вы помните, это соответствует завершённым уровням, т. е. их предельной ёмкости), на третьем — тринадцать (восемь плюс пять d -электронов), на четвёртом — два.



В атомах элементов, расположенных в конце каждого d -ряда — цинка, кадмия и ртути, — d -подуровень завершён и обладает повышенной устойчивостью. В их атомах валентными являются лишь внешние s -электроны, поэтому эти элементы в настоящее время принято рассматривать отдельно от переходных.

В атомах элементов 5-го и 6-го периодов также происходит заполнение f -подуровня. Элементы, в атомах которых заполняется $4f$ -подуровень, в Периодической системе расположены после лантана, поэтому их называют *лантаноидами*. $5f$ -Подуровень заполняется в атомах элементов, следующих за актинием, — *актиноидов*. Лантаноиды и актиноиды формально входят в побочную подгруппу III группы Периодической системы, но в Периодической таблице для удобства их помещают внизу. Обратите внимание, что заполнение $5d$ -подуровня начинается в атоме лантана (конфигурация валентных электронов $5d^1 6s^2$), а затем временно прекращается: в атоме следующего за лантаном элемента церия электрон идёт на $4f$ -орбиталь ($4f^1 5d^1 6s^2$), затем происходит заполнение $4f$ -подуровня, и лишь после того, как он будет завершён в атоме лютеция ($4f^{14} 5d^1 6s^2$), в атоме гафния электроны идут на $5d$ -орбитали ($4f^{14} 5d^2 6s^2$). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае переходных элементов 7-го периода.

Известно, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью, поэтому в атоме хрома электрону с s -подуровня оказывается выгоднее перейти на d -орбиталь:



Такой переход условно называют *проскоком электрона*. Он реализуется также в атомах меди, серебра, золота и некоторых других элементов. В атоме палладия с s - на d -подуровень переходят сразу два электрона.

Атомы переходных металлов способны проявлять различные степени окисления. Особенно это характерно для элементов середины каждого d -ряда. Так, ванадий существует в водных растворах в степенях окисления от +2 до +5, хром — от +2 до +6, марганец имеет максимальную степень окисления +7 (табл. 9). По мере заполнения d -подуровня электронами его устойчивость возрастает, поэтому для элементов конца $3d$ -ряда, начиная с кобальта, преобладает степень окисления +2: её образование связано с потерей внешних s -электронов. Соли большинства переходных металлов имеют яркую окраску, вызванную переходами электронов с одной d -орбитали на другую. Это отличает их от солей металлов главных подгрупп (рис. 99).

Наличие частично заполненного d -подуровня приводит к тому, что переходные металлы по свойствам значительно отличаются от металлов главных подгрупп. Так, вследствие

Некоторые свойства переходных

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Порядковый номер	21	22	23	24	25
Электронная конфигурация валентных электронов	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$
Характерные степени окисления	0, +3	0, +3, +4	0, +2, +3, +4, +5	0, +2, +3, +6	0, +2, +3, +4, +6, +7
Температура плавления, °C	1541	1668	1900	1875	1245

частичного перекрывания *d*-орбиталей металлическая связь в простых веществах становится более прочной. Этим можно объяснить высокую твёрдость переходных металлов, их тугоплавкость. Металлы главных подгрупп, напротив, характеризуются мягкостью, им свойственны низкие температуры плавления. Так, натрий легко режется ножом, а плавится при 98 °C — ниже температуры кипения воды. Переходный металл хром настолько твёрд, что способен царапать стекло, а его температура плавления приближается к 2000 °C. Твёрдость и тугоплавкость особенно характерны для металлов середины *4d*- и *5d*-рядов — ниобия, тантала, молибдена и вольфрама. Из тонкой вольфрамовой проволоки делают нити накаливания в электролампах. При прохождении тока ме-

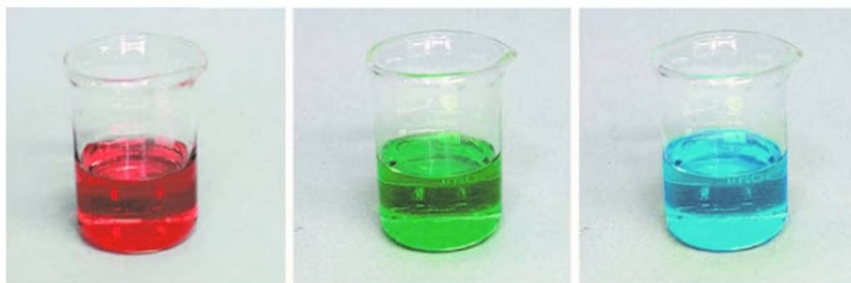


Рис. 99. Растворы солей переходных металлов — кобальта(II), никеля(II), меди(II)

металлов 4-го периода

Fe	Co	Ni	Cu	Zn
26	27	28	29	30
$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
0, +2, +3, +6	0, +2, +3	0, +2	0, +1, +2	0, +2
1539	1492	1455	1083	420

талл раскаляется и светится ярким пламенем, при этом не плавясь и практически не испаряясь.

Для металлов, образованных переходными элементами пятого, шестого и седьмого периодов, характерна низкая химическая активность. Они не реагируют с растворами кислот-неокислителей, не подвергаются коррозии. Особенно устойчивы к окислению *благородные металлы*. Так называют серебро, золото и шесть платиновых металлов — рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину. Многие из них используются в ювелирном деле (рис. 100).

Металлы побочных подгрупп находят широкое применение в технике. Так, титан незаменим в авиастроении, ванадий и молибден используют в качестве добавок в специальные сорта особо прочных и твердых сталей, цирконий применяют в ядерной технике, золото — в электронике. Тонкое покрытие из хрома или никеля надёжно защищает изделие от коррозии.

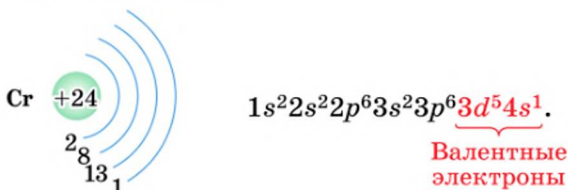


Рис. 100. Серебро, золото и сплав золота с платиной в склянках, заполненных водой

1. Какие элементы называют переходными?
2. Где в Периодической системе расположены d -, f -элементы?
3. Перечислите элементы, входящие: а) в побочную подгруппу II группы; б) в побочную подгруппу VI группы; в) в $3d$ -ряд.
4. Изобразите электронное строение атомов титана, никеля, цинка.
5. При ионизации атомов переходных металлов сначала отрываются электроны с внешнего уровня, а затем — с d -подуровня предвнешнего уровня. С учётом этого составьте электронные конфигурации атома марганца и ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} .
6. Частицы, содержащие одинаковое число электронов, называют изоэлектронными. Приведите примеры частиц (атомов или ионов), изоэлектронных: а) атому аргона; б) иону Mn^{2+} .
7. Атом какого элемента имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$? Изобразите распределение электронов в данном атоме по энергетическим уровням. Определите максимальную степень окисления элемента в соединениях.
8. Атом элемента имеет следующую электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$. Укажите: а) валентные электроны; б) к какому семейству (s , p , d , f) относится элемент; в) название элемента и его символ; г) положение элемента в Периодической системе; д) формулу высшего оксида; е) электронную конфигурацию трёхзарядного положительного иона этого элемента.
9. В атоме меди происходит проскок электрона, так же как это наблюдается в атоме хрома. Изобразите этот процесс. Какую электронную конфигурацию имеет атом меди?
10. Охарактеризуйте физические свойства переходных металлов.
11. Сравните металлы главных подгрупп и переходные металлы по следующим признакам: а) электронная конфигурация атомов; б) разнообразие степеней окисления; в) окраска солей; г) физические свойства простых веществ.

§ 39 Хром

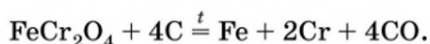
Химический элемент хром расположен в 4-м периоде, побочной подгруппе VI группы Периодической системы. Атом хрома имеет строение:



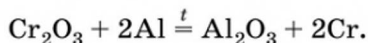
Подобно другим элементам VI группы, в соединениях хром проявляет максимальную степень окисления +6, однако наиболее устойчив в более низкой степени окисления +3.

Хром был обнаружен в природном минерале в конце XVIII в. Тогда же были получены его соли, яркая и разнообразная окраска которых и объясняет данное элементу название. Оно происходит от греческого слова *chroma* — «цвет, краска».

В природе хром встречается преимущественно в виде двойного оксида — *хромистого железняка* FeCr_2O_4 , переработкой которого и получают металл. При восстановлении хромистого железняка углём в электрических дуговых печах образуется феррохром — сплав железа и хрома:



Содержание хрома в нём может достигать 70%. Феррохром используют для производства хромированной стали. Металл, не содержащий железа, получают восстановлением оксида алюминием:



Наиболее чистый хром (рис. 101) получают электролизом растворов.

Хром — довольно тяжёлый серебристо-белый тугоплавкий (т. пл. 1875 °С) металл, обладающий высокой твёрдостью. Чистый хром пластичен, однако даже незначительные примеси кислорода, азота и углерода делают его хрупким. Такой металл при ударе молотком легко раскалывается. Значительное влияние даже ничтожного количества примесей на физические свойства характерно и для большинства других переходных металлов.

При комнатной температуре хром малоактивен. В отличие от железа, он не тускнеет даже при хранении на влажном воздухе и в воде. Лишь раскалённый до высокой температуры хром сгорает в кислороде с образованием тёмно-зелёного порошка оксида хрома(III) Cr_2O_3 . При нагревании выше 600 °С хром реагирует с хлором и бромом, также образуя соединения хрома(III).



Рис. 101. Хром

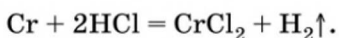


Рис. 102. Получение хлорида хрома(II) взаимодействием хрома с соляной кислотой под слоем бензина

Если кусок металла на некоторое время поместить в азотную кислоту, никаких видимых изменений не произойдёт. Внесём образец, выдержанный в азотной кислоте, в соляную кислоту. Реакция не протекает! Обработка металла азотной кислотой привела к тому, что поверхность металла стала химически неактивной. Такой процесс называют *пассивацией*. Атомы кислорода препятствуют взаимодействию металла с ионами, содержащимися в растворе кислоты. Защитный слой на поверхности хрома или хромированной стали можно нарушить, поцарапав изделие или поместив его в горячую 30%-ю азотную кислоту с добавкой дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Хром находит широкое применение в технике. Большие количества его идут на производство специальных сортов сталей. Сталь, содержащая более 13% хрома, не подвергается коррозии при хранении на воздухе. Из нержавеющей стали изготавливают столовые приборы, детали бытовой техники, водопроводные краны, дверные ручки. С целью защиты от коррозии металлические изделия хромируют — покрывают тонким слоем металла. Тонкий слой хрома, нанесённый поверх слоёв меди и никеля, придаёт изделиям красивый голубоватый блеск. Сплавы хрома с никелем (нихромы), а также с алюминием и железом (хромали) используют для изготовления нагревательных элементов печей.

Хотя в электрохимическом ряду напряжений металлов хром расположен левее водорода, он не окисляется на влажном воздухе благодаря образованию на поверхности тонкой прозрачной плёнки оксида. С кислотами-неокислителями хром взаимодействует, образуя красивые ярко-синие растворы солей хрома(II) (рис. 102), устойчивые лишь в отсутствие кислорода воздуха:



При комнатной температуре хром не реагирует с концентрированными растворами серной и азотной кислот.

1. Дайте характеристику химического элемента хрома.
2. Изобразите электронную конфигурацию иона Cr^{3+} . Какой частице он изоэлектронен?
3. Определите массу хрома, который можно получить из 1 кг хромовой охры Cr_2O_3 , содержащей 10% примесей.
4. Охарактеризуйте физические свойства хрома. По каким признакам хромированную сталь можно отличить от нехромированной?
5. Расскажите о химических свойствах хрома.
6. Напишите уравнения реакций хрома с кислородом, хлором, серой, аммиаком, зная, что во всех случаях образуются соединения трёхвалентного хрома.
7. Для восстановления хрома из оксида хрома(III) вместо алюминия можно использовать кремний. Напишите уравнение реакции.

§ 40

Соединения хрома.

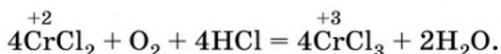
Зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств от степени окисления металла

Подобно многим другим переходным металлам, хром образует несколько рядов соединений, отвечающих различным степеням окисления (рис. 103).



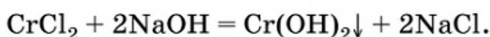
Рис. 103. Соединения хрома: а — хромовый ангидрид CrO_3 ; б — хромат натрия Na_2CrO_4 ; гидраты хлорида хрома: в — $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; г — $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ярко-синие растворы солей хрома(II), образующиеся при растворении металла в разбавленных кислотах в атмосфере азота или под слоем бензина (см. рис. 102), на воздухе мгновенно окисляются до соединений хрома(III), что сопровождается изменением окраски на фиолетовую или зелёную:



Это свидетельствует о том, что хром в степени окисления +2 — сильный восстановитель.

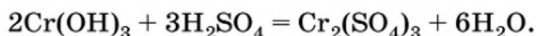
При действии на соли хрома(II) растворами щелочей выпадает жёлтый осадок гидроксида хрома(II), не реагирующий с избытком щёлочи, т. е. проявляющий основные свойства:



Соответствующий ему оксид CrO также является основным.

Одно из важнейших соединений хрома(III) — оксид Cr_2O_3 — представляет собой тёмно-зелёный порошок, нерастворимый в воде. В природе он встречается в виде минерала хромовой охры. На основе этого вещества изготавливают полировальные пасты.

Оксид и гидроксид хрома(III) реагируют как с кислотами, так и с щелочами, что доказывает их амфотерность. При растворении гидроксида хрома(III) в кислотах образуются соли хрома(III), окрашенные в зелёный или в фиолетовый цвет:

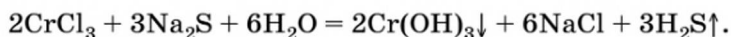


Отличие в окраске зависит от состава внутренней координационной сферы, в которую наряду с молекулами воды могут входить и анионы, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ — зелёный (см. рис. 103, в, г).

Из фиолетового раствора, полученного добавлением к раствору сульфата хрома(III) сульфата калия, на холоде кристаллизуются тёмно-фиолетовые октаэдрические кристаллы *хромокалиевых квасцов* $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — двойного сульфата хрома-калия. Раньше квасцы использовали для выделки кож. При действии на раствор хромокалиевых квасцов ортофосфата аммония выпадает зелёный осадок фосфата хрома(III) CrPO_4 .

Соли хрома(III) и слабых кислот — сероводородной, угольной, сернистой, кремниевой — не удаётся выделить из водных растворов вследствие полного необратимого гидролиза. Так, если к зелёному раствору хлорида хрома(III) прилить

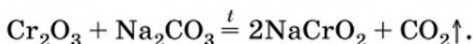
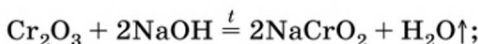
раствор сульфида натрия, выделяется сероводород и выпадает серо-зелёный осадок гидроксида хрома(III):



При растворении гидроксида хрома(III) в щелочах образуются изумрудно-зелёные растворы гидроксохроматов (III):

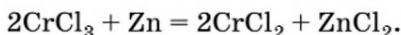


Сплавлением оксида хрома(III) с щелочами или карбонатами щелочных металлов получают хромиты (хроматы (III)) другого состава, например NaCrO_2 :

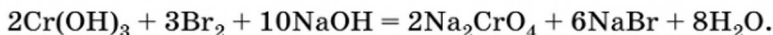


При действии кислот хромиты разрушаются, превращаясь сначала в гидроксид, а затем в соль хрома(III).

Степень окисления +3 для хрома наиболее устойчива, поэтому хром(III) может быть восстановлен до хрома(II) лишь под действием сильных восстановителей:

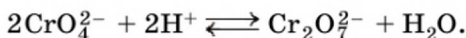


Сильные окислители, например пероксид водорода или бром в щелочной среде, переводят соединения хрома(III) в соединения хрома(VI):



О протекании реакции свидетельствует появление жёлтого окрашивания раствора. Хроматы (хроматы(VI)) — это соли хромовой кислоты H_2CrO_4 , существующей лишь в разбавленных водных растворах.

Хроматы устойчивы в щелочной среде, а при подкислении переходят в оранжевые дихроматы, соли двуххромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

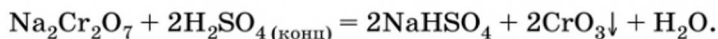


Хромат

Дихромат

Реакция обратима, поэтому при добавлении щёлочи жёлтая окраска хромата восстанавливается (рис. 104).

Добавление к раствору дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ концентрированной серной кислоты приводит к выделению ярко-красного осадка хромового ангидрида CrO_3 :



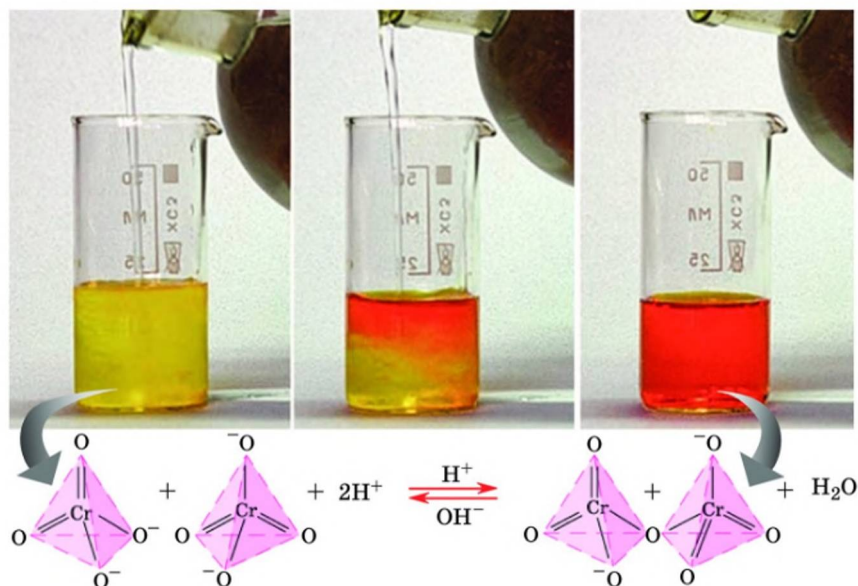
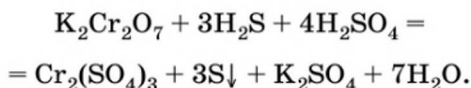


Рис. 104. Взаимные переходы хроматов и дихроматов

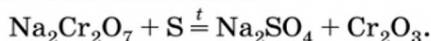
Это вещество (см. рис. 103, а) является кислотным оксидом: с водой оно образует раствор хромовой кислоты, а с избытком щёлочи — хроматы.

Соединения хрома(VI) — сильные окислители. Хромовый ангидрид воспламеняет этиловый спирт, легко окисляет другие органические вещества. Раствор дихромата калия в крепкой серной кислоте называют *хромовой смесью*. Её часто применяют в химических лабораториях для мытья посуды. Благодаря входящему в её состав дихромату хромовая смесь проявляет сильные окислительные свойства. Убедимся в этом на опыте. Пропустим через хромовую смесь сероводород. Оранжевая окраска раствора быстро сменяется на тёмно-зелёную, раствор мутнеет — выпадает осадок серы:



Хромовая смесь окисляет и органические вещества, например мельчайшие частички жира, оседающие на поверхности стекла. В лабораториях хромовую смесь готовят и хранят в фарфоровых стаканах. Для обезжиривания посуду обрабатывают небольшим количеством хромовой смеси, которую после использования выливают назад в стакан.

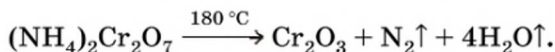
Дихроматы проявляют окислительные свойства не только в растворах, но и в твёрдом виде. Так, при спекании с серой или углём они восстанавливаются:



Эти реакции используют для получения оксида хрома(III).

Хроматы и дихроматы некоторых металлов применяют в качестве жёлтых, красных и оранжевых пигментов.

Хроматы щелочных металлов плавятся без разложения, а дихроматы при высокой температуре превращаются в хроматы. Особенно эффектно протекает разложение дихромата аммония:



Реакция начинается от прикосновения к соли раскалённой стеклянной палочки. Выделяющиеся при разложении газы подхватывают мелкие частички образующегося оксида хрома(III) и разбрасывают их в стороны, подобно вулканическому пеплу. Разлагающаяся соль напоминает кратер вулкана, из которого вырываются языки пламени. При проведении опыта необходимо соблюдать меры предосторожности — мельчайшие частички оксида хрома(III) ядовиты.

Изучение химии соединений хрома в различных степенях окисления (схема 2) позволяет проследить закономерности изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду Cr(II)—Cr(III)—Cr(VI). Оксид и гидроксид хрома(II) обладают основными свойствами, соединения хрома(III) — амфотерными, а хрома(VI) — кислотными. Соединения хрома(II) — типичные восстановители, а соединения хрома в высшей степени окисления — типичные окислители. Для соединений хрома(III) окислительно-восстановительные свойства нехарактерны.

СХЕМА 2

Соединения хрома

Степень окисления хрома	+2	+3	+6
Оксид	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Гидроксид	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃	H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇

Кислотные и окислительные свойства возрастают

Основны́е и восстановительные свойства возрастают

Восстановительные свойства хрома(II) ярче всего проявляются в щелочной среде, а окислительные свойства хрома(VI) — в кислотной.

Все соединения хрома, особенно в высшей степени окисления, ядовиты.

Лабораторный опыт 20. Свойства соединений хрома

1. К раствору хлорида хрома(III) прилейте раствор аммиака. Что наблюдаете? Выпавший осадок разделите на две части, к одной из них добавьте раствор щёлочи, а к другой — кислоты. Что происходит? Какими свойствами обладает гидроксид хрома(III)?

2. К изумрудно-зелёному раствору хромата(III), полученному в предыдущем опыте, добавьте бромную воду или пероксид водорода. Нагрейте раствор. Если окраска раствора при этом не стала жёлтой, прибавьте дополнительное количество окислителя. Напишите уравнение реакции.

3. К раствору дихромата калия добавьте гидроксид калия. Как изменилась окраска? Чем это вызвано? К полученному раствору добавьте серной кислоты до восстановления жёлтой окраски. В какой среде устойчивы хроматы, дихроматы?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения хрома(III) вам известны? Приведите примеры веществ и опишите их свойства.
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов хрома с ростом степени окисления?
3. Какое из соединений хрома — оксид хрома(III), хромат натрия, хромовый ангидрид, хлорид хрома(II) — является наиболее сильным окислителем; восстановителем?
4. Гидроксид хрома(II) — более сильный восстановитель, чем соли хрома(II). Например, он вытесняет водород из воды, превращаясь в гидроксид хрома(III). Напишите уравнение реакции.
5. Что химики называют хромовой смесью и для чего её используют? Как изменяется её окраска при длительном использовании?
6. Какая соль кристаллизуется из раствора, полученного после пропускания сероводорода через хромовую смесь и удаления осадка серы?
7. Объясните, почему при взаимодействии хрома с хлором образуется хлорид хрома(III), а при взаимодействии хрома с хлороводородом — хлорид хрома(II).
8. Что происходит при подкислении раствора хромата калия серной кислотой? А при взаимодействии раствора дихромата калия с щёлочью?

9. При обработке дихромата калия горячей концентрированной соляной кислотой выделяется жёлто-зелёный удушливый газ, а раствор окрашивается в зелёный цвет. Объясните, что происходит, и напишите уравнение реакции.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам превращений:
 а) $\text{Cr} \longrightarrow \text{CrCl}_2 \longrightarrow \text{CrCl}_3 \longrightarrow \text{Cr(OH)}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{CrCl}_3 \longrightarrow \text{Cr(NO}_3)_3 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Cr};$
 б) $\text{K}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{KCrO}_2 \longrightarrow \text{Cr(OH)}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{CrO}_3 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3.$
11. Гидроксид хрома(III) можно получить действием на раствор сульфата хрома(III) растворами гидроксида натрия, карбоната натрия, сульфида натрия, аммиака и сульфита натрия. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.
12. Определите массу оксида хрома(III), который может быть получен из 16,2 г хромата натрия.
13. Какую навеску дихромата калия необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?
14. Как переводится с греческого языка название хрома? Приведите примеры соединений хрома различной окраски.
15. Почему для осаждения гидроксида хрома(III) нежелательно использовать концентрированный раствор гидроксида натрия?
16. Составьте формулы следующих веществ и определите степени окисления элементов: сульфат хрома(II), оксид хрома(VI), дихромат кальция, хромат кальция, хромит кальция, сульфат хрома(III), хлорид гексааквахрома(III).

§ 41 Марганец

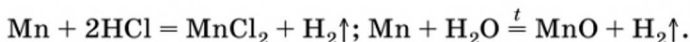
Среди переходных металлов 4-го периода лишь марганец проявляет степени окисления от 0 до +7. В природе он встречается главным образом в виде пиролюзита MnO_2 . Марганец — важный микроэлемент, его соединения играют большую роль в обмене веществ. В организме человека содержится в среднем 0,012 г марганца. Из продуктов питания особенно богаты им чай, свёкла, морковь, картофель.

Марганец — металл серо-стального цвета со слабым красноватым оттенком (рис. 105). На воздухе он



Рис. 105. Марганец

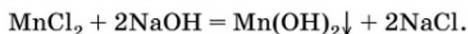
окисляется с поверхности, превращаясь в оксид Mn_2O_3 или оксигидроксид MnOOH , легко вытесняет водород из разбавленных кислот, реагирует с перегретым водяным паром:



В промышленности марганец получают металлотермически — восстановлением оксидов алюминием, а также электролизом растворов солей. Ферромарганец — железомарганцевый сплав, содержащий 70—80% марганца, выплавляют в доменной печи из смеси железной и марганцевой руд.

Значительные количества марганца используются при производстве стали в качестве восстановителя и легирующей добавки, увеличивающей твёрдость материала. Сталь, содержащая от 7 до 20% марганца, обладает исключительной твёрдостью. Высокую прочность и коррозионную стойкость имеют марганцево-медные сплавы. Из них делают лопатки турбин, винты самолётов.

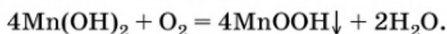
Соли марганца(II), например хлорид, бромид, сульфат, ацетат, имеют красивый нежно-розовый цвет. При действии щелочей на растворы солей марганца(II) образуется бледно-розовый осадок гидроксида марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



Оксид и гидроксид марганца(II) проявляют основные свойства:



Соединения марганца(II) являются восстановителями. Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ на воздухе быстро окисляется, превращаясь в бурый оксигидроксид марганца(III):



Марганец в степени окисления +3 образует устойчивые оксид, гидроксид, фторид и комплексные соединения. Среди соединений марганца(IV) наиболее известен *пирролюзит* MnO_2 , который может быть получен окислением гидроксида марганца(II) бромной водой. При увеличении степени окисления марганца, так же как и хрома, основные свойства оксидов и гидроксидов сменяются кислотными, а восстановительные — окислительными. Оксид марганца MnO_2 амфотерен.

Высший оксид марганца Mn_2O_7 представляет собой крайне неустойчивую летучую вязкую зелёно-фиолетовую жидкость, взаимодействующую с водой с образованием марганцевой кислоты HMnO_4 . Марганцевый ангидрид — сильный окислитель. При соприкосновении с ним многие органиче-

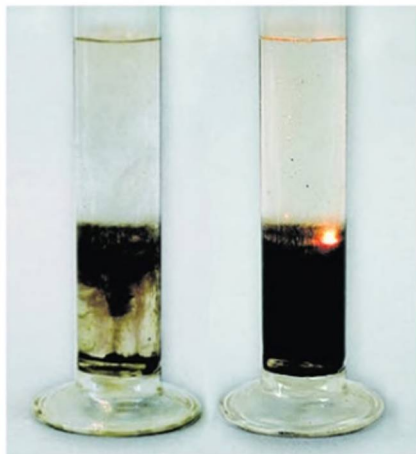


Рис. 106. Взаимодействие перманганата калия со спиртом и серной кислотой



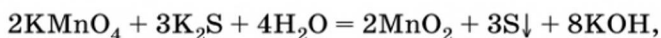
Рис. 107. Хлорид марганца(II) и перманганат калия

ские вещества (бумага, эфир, спирт) воспламеняются. Очень эффектно протекает взаимодействие марганцевого ангидрида со спиртом. В толстостенный цилиндр нальём концентрированную серную кислоту, а поверх неё — такой же объём спирта, стараясь не смешивать оба слоя. После этого бросим в цилиндр несколько кристаллов перманганата калия. Через некоторое время на границе спирта и серной кислоты начнётся бурная реакция: появятся яркие вспышки, сопровождаемые сильным треском. Это образующийся марганцевый ангидрид окисляет спирт до углекислого газа (рис. 106).

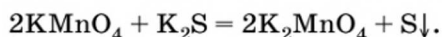
Из солей марганцевой кислоты — перманганатов — наиболее известен перманганат калия KMnO_4 (рис. 107), обычно называемый в быту марганцовкой. Он представляет собой тёмно-фиолетовые, почти чёрные кристаллы, при растворении в воде образующие ярко окрашенный раствор фиолетового цвета. При нагревании до 210°C он разлагается на мanganат(VI) калия K_2MnO_4 , оксид марганца(IV) MnO_2 и кислород. Перманганат калия — сильный окислитель, так как содержит марганец в высшей степени окисления +7. Наиболее сильно он проявляет окислительные свойства в кислой среде, восстанавливаясь до бесцветных растворов солей марганца(II):



В нейтральной и слабощелочной средах продуктом восстановления перманганата является коричневый оксид марганца(IV):



а в сильнощелочной — зелёный манганат калия:



В растворы солей, имеющие сильнощелочную реакцию среды вследствие гидролиза, дополнительно вводить щёлочь не требуется.

Осторожно действуя пероксидом водорода или формиатом натрия на слабые растворы перманганата калия в сильнощелочной среде, удаётся получить неустойчивые синие растворы, содержащие манганат(V) калия K_3MnO_4 .

Получают перманганат калия электролизом или окислением манганата хлором. В лаборатории перманганат калия используют как окислитель, для получения хлора и кислорода, в химическом анализе, а в быту — как дезинфицирующее средство.

Лабораторный опыт 21. Свойства марганца и его соединений

1. Положите в пробирку небольшой кусочек марганца и прилейте к нему кислоту. Что вы наблюдаете? Проведите аналогичный опыт с кусочком стальной проволоки. В каком случае газ выделяется более интенсивно?

2. Ознакомьтесь с внешним видом различных соединений марганца, имеющих в школьном кабинете химии. Запишите в тетрадь их формулы, отметьте окраску, растворимость в воде. Дома укажите области применения.

3. К раствору хлорида марганца прилейте щёлочь до выпадения осадка. Отметьте цвет осадка. Что происходит с ним при хранении на воздухе?

4. В три пробирки налейте раствор перманганата калия. В первую добавьте разбавленный раствор серной кислоты, во вторую — воду, в третью — концентрированный раствор гидроксида натрия (**осторожно!**). Затем в каждую пробирку внесите по несколько кристалликов сульфата натрия. Что вы наблюдаете? Составьте уравнения реакций.

- Охарактеризуйте свойства марганца и области его применения.
- Докажите, что перманганат калия — окислитель. Приведите уравнения реакций. В какой среде окислительная способность перманганата проявляется наиболее сильно?
- При сплавлении пиролюзита с оксидом кальция образуется манганит (манганат(IV)) кальция CaMnO_3 , а при действии соляной кислотой — выделяется хлор и образуется хлорид марганца(II). Какие свойства проявляет пиролюзит в этих реакциях?
- Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия:
 - $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{S} + \dots$;
 - $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \xrightarrow{t} \text{O}_2 + \dots$;
 - $\text{KMnO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Br}_2 + \dots$;
 - $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + \dots$;
 - пропен + $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \dots$;
 - бутен-2 + $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \dots$;
 - стирол + $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \dots$.

Помните, что восстановление перманганата калия в зависимости от кислотности среды приводит к различным продуктам.
- Рассмотрите реакцию термического разложения перманганата калия как окислительно-восстановительную. Назовите окислитель и восстановитель.
- Водный раствор перманганата калия имеет нейтральную реакцию среды. Какой вывод о силе марганцевой кислоты вы можете сделать?
- В каком из природных минералов — MnO_2 (пиролюзит) или MnCO_3 (марганцевый шпат) — больше массовая доля марганца? Ответ подтвердите расчётами.
- Предложите способ получения оксида марганца(IV) из перманганата калия, не используя других реактивов, кроме воды. Приведите уравнение реакции.
- Напишите уравнения реакций по следующим схемам:
 - $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn} \longrightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{MnCl}_2$;
 - $\text{Mn} \longrightarrow \text{MnCl}_2 \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{MnSO}_4 \longrightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;
 - $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{MnBr}_2 \longrightarrow \text{Y} \longrightarrow \text{MnO} \longrightarrow \text{Mn}$.
- После нагревания 28,44 г перманганата калия образовалось 27,16 г твёрдой смеси. Какой максимальный объём хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-й соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл) при нагревании? Какой объём кислоты будет при этом израсходован?

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. 1. Растворите в воде несколько кристалликов перманганата калия. Какую окраску имеет раствор? Насыпьте в раствор ложку кальцинированной соды, нагрейте его, а затем добавьте несколько крупинок сахарного песка. Что вы наблюдаете? Какое вещество выпадает в осадок? 2. Изучите действие на раствор перманганата калия различных веществ: этилового спирта, лимонной кислоты, глюкозы. 3. При попадании кристалликов перманганата калия на влажную кожу на ней остаются коричневые пятна оксида марганца(IV). Если это произошло, обработайте влажную кожу лимонной или аскорбиновой кислотой. Так же можно очистить и другие поверхности (раковина, склянка), соприкасавшиеся с раствором перманганата. 4. Окраска раствора перманганата калия исчезает в присутствии восстановителей, которыми является большинство органических веществ. На этом основано использование перманганата калия для оценки качества питьевой воды в полевых условиях и для её обеззараживания. Если при растворении в воде кристаллика перманганата калия образуются коричневые хлопья оксида марганца(IV), значит, в воде присутствуют восстановители. Чистая вода окрашивается солью в бледно-розовый цвет. Используйте этот метод для оценки качества различных природных вод. 5. Положите на керамическую плитку несколько кристалликов перманганата калия и капните на них одну (не больше!) каплю глицерина. Что вы наблюдаете? Помните, что перманганат калия — сильный окислитель. Недопустимо смешивать твёрдую соль с восстановителями — порошками активных металлов, углём и т. д.!

§ 42 Железо как химический элемент

Химический элемент железо Fe находится в 4-м периоде, побочной подгруппе VIII группы Периодической системы. Атом железа содержит восемь валентных электронов, однако в соединениях железо обычно проявляет степени окисления +2 и +3, редко +6.

Железо после алюминия — самый распространённый металл в природе. Считают, что внутреннее ядро Земли целиком состоит из железа с примесью никеля и серы, а возможно, и других элементов. В верхних слоях земной коры железо присутствует в виде оксидов Fe_2O_3 (*гематит*, красный железняк) и Fe_3O_4 (*магнетит*, магнитный железняк), гидратированного оксида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (*лимонит*, бурый железняк), карбоната FeCO_3 (*сидерит*, шпатовый железняк), сульфида FeS (*пирротин*, магнитный колчедан), дисульфида FeS_2 (*пирит*, серный или железный колчедан).

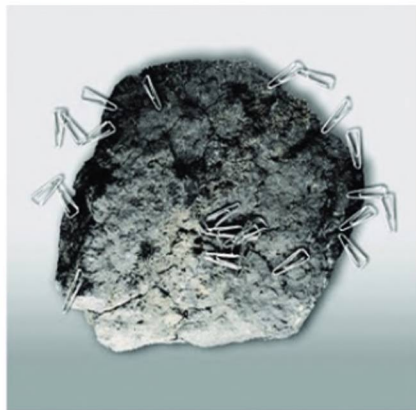


Рис. 108. Магнитный железняк притягивает канцелярские скрепки, сделанные из стали



Рис. 109. Скалы из магнитного железняка вытягивают гвозди из корабля, который идёт ко дну. Старинная гравюра

Формула магнетита Fe_3O_4 на первый взгляд не согласуется с представлениями о валентности. Строение этого соединения удалось объяснить после определения структуры минерала MgAl_2O_4 , называемого *шпинелью*. В нём ионы кислорода O^{2-} образуют кубическую гранецентрированную решётку, а между ними, в пустотах, размещаются два типа катионов — двухзарядные Mg^{2+} и трёхзарядные Al^{3+} . Так же построен и магнетит, в котором вместо ионов магния присутствуют ионы Fe^{2+} , а вместо ионов алюминия — ионы Fe^{3+} . Таким образом, формулу этого вещества правильнее записывать в виде $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$.

По внешнему виду магнетит напоминает самородное железо — он тёмный, с металлическим блеском, притягивается магнитом и сам легко намагничивается (рис. 108). Уже в древности люди знали об этом свойстве камня и использовали его для изготовления стрелок компасов. В арабской космографии XIII в. рассказывается о том, что корабли, приближающиеся к магнитной горе, «устремляются к ней, как птицы, и захватываются магнитом. Железо следует за этим камнем благодаря силе, которую вложил в него Бог. Она не прекращается, когда железо притянуто» (рис. 109).

На производство железа идут исключительно железняки, а серный колчедан для этого не употребляется. Крупные месторождения железных руд в России сосредоточены в районе Курска (Курская магнитная аномалия), на Урале (горы Высо-

кая, Магнитная, Благодать), на юге Западной Сибири. Значительные количества железа присутствуют в различных силикатах, составляющих горные породы. При выветривании они разрушаются, и в виде гидратированного оксида железа попадает в глину и почву. Именно примеси соединений железа придают речному песку и глинам жёлто-коричневый цвет.

Очень редко железо встречается в виде самородков, попадающих на Землю с метеоритами. В каменном веке метеоритное железо ценилось намного дороже, чем золото, так как его можно было непосредственно использовать для производства оружия и орудий труда. Освоение способа получения железа из железной руды послужило началом железного века.

Железо — один из важнейших микроэлементов. В организме человека в среднем содержится 4,2 г железа в виде соединений. Более половины этой массы приходится на гемоглобин крови, состоящий из белка глобина и гема — комплексного соединения железа. Именно атом железа обуславливает красную окраску гемоглобина, а следовательно, и крови. Зелёный цвет растений объясняется наличием в их листьях хлорофилла, который по строению напоминает гемоглобин, но вместо железа содержит магний. Хотя в хлорофилле нет железа, доказано, что его отсутствие в почве вызывает пожелтение листьев или даже полное их обесцвечивание: при недостатке железа растения теряют способность вырабатывать хлорофилл. Если такой лист смочить раствором соли железа, его зелёный цвет быстро восстанавливается.

Лабораторный опыт 22. Изучение минералов железа

Рассмотрите выданные вам образцы железосодержащих минералов. Запишите в тетрадь их названия, формулы, отметьте их цвет. Пользуясь шкалой Мооса, оцените их твёрдость. Какие из этих веществ используют в качестве пигментов?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите строение атома железа. Напишите электронные конфигурации атома железа и ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} .
2. Какой из железняков наиболее богат железом?
3. В одном из оксидов железа массовая доля этого элемента составляет 70%. Определите его формулу.
4. Пирит представляет собой соль дисульфана H_2S_2 , являющегося аналогом пероксида водорода. Определите валентность и степень окисления серы в дисульфани. Укажите степени окисления элементов в формуле пирита.

§ 43 Железо — простое вещество

Предметы и изделия из железа и его сплавов — стали и чугуна — известны каждому. Гвозди, шурупы, инструменты, дверные замки, строительная арматура, корпуса автомобилей и вагонов, рельсы, опоры линий электропередачи и многие другие окружающие нас предметы состоят из железа. Железо — серебристо-белый, ковкий и пластичный, тугоплавкий (т. пл. 1539°C , т. кип. 2870°C) металл. В отличие от большинства других веществ, железо обладает *ферромагнетизмом*, т. е. притягивается магнитом. Ферромагнитные свойства вызваны наличием в структуре металла отдельных зон — доменов, магнитные моменты которых под действием внешнего магнитного поля ориентируются в одну и ту же сторону. Интересно, что при нагревании до 769°C ферромагнитные свойства металла исчезают, но при охлаждении появляются вновь.

При комнатной температуре железо образует кубическую объёмно-центрированную решётку, в которой каждый атом имеет восемь ближайших соседей, расположенных в вершинах куба ($\alpha\text{-Fe}$). При нагревании до 910°C кристаллическая решётка металла перестраивается, превращаясь в более плотную — кубическую гранецентрированную ($\gamma\text{-Fe}$). В $\gamma\text{-Fe}$ каждый атом металла имеет 12 ближайших соседей. При температуре 1400°C вновь становится устойчивой модификация с объёмно-центрированной решёткой ($\delta\text{-Fe}$), которая сохраняется вплоть до температуры плавления. При охлаждении расплавленного металла наблюдаются обратные переходы $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ (рис. 110). Способность вещества

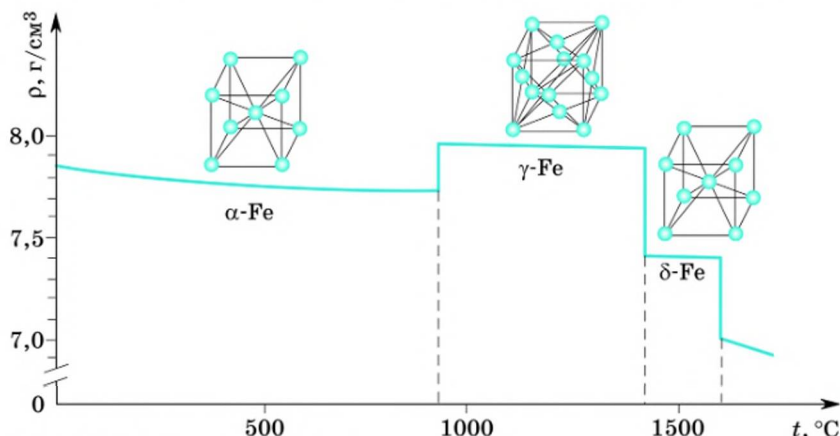
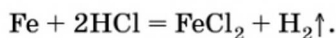


Рис. 110. Изменение плотности и типа кристаллической структуры железа при нагревании

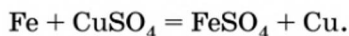
образовывать несколько кристаллических модификаций, различающихся способом упаковки атомов или молекул, как вы знаете, называют полиморфизмом. Полиморфные модификации одного и того же вещества обладают различными свойствами. Так, α -железо способно растворить лишь около 2% углерода, а растворимость углерода в γ -модификации значительно выше. Способностью углерода и некоторых других веществ растворяться в твёрдом железе объясняется тот факт, что очень чистый металл получить необычайно трудно. В то же время даже незначительное содержание примесей сильно изменяет свойства металла, например увеличивает его твёрдость.

Железо — металл средней химической активности. На влажном воздухе оно окисляется, покрываясь коричневым слоем гидратированного оксида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — ржавчины. В отличие от оксида алюминия, образующего на поверхности металла тонкий, но очень плотный слой, ржавчина имеет рыхлую структуру, которая не способна защитить металл от дальнейшего воздействия среды. Более того, имея пористую поверхность, частицы ржавчины притягивают из воздуха водяной пар, тем самым ускоряя процесс окисления. Коррозия железа приносит значительные убытки. Более полувека назад академик А. Е. Ферсман писал: «Окисление обесценивает почти столько же железа, сколько его добывается за этот срок, так что накопление железа не может побороть его распыление». В настоящее время за счёт использования нержавеющей сталей процент коррозии снизился, но всё равно ещё велик.

Железо легко растворяется в разбавленных кислотах:

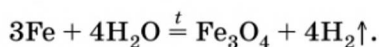


Холодные концентрированные растворы кислот-окислителей — серной и азотной — пассивируют его. Из водных растворов солей железо вытесняет менее активные металлы:



При этом, как и в случае растворения железа в кислотах, образуются соли двухвалентного железа.

При температуре белого каления железо реагирует с водой. Пропуская перегретый водяной пар через раскалённый на жаровне чугунный пушечный ствол, Лавуазье получил водород:



В кислороде железо сгорает с образованием чёрного порошка железной окалины — оксида железа(II, III) Fe_3O_4 , имеющего тот же состав, что и природный минерал магнитный железняк. Искры, возникающие при заточке стальных ножей или резке стальных листов ацетилено-кислородным пламенем, также представляют собой раскалённые частицы железной окалины. При взаимодействии железа с хлором образуется хлорид железа(III) FeCl_3 коричневого цвета, а реакция железа с более слабым окислителем — серой приводит к образованию сульфида железа FeS чёрного цвета.

Чистое железо — мягкий металл, что ограничивает его применение в технике. Большинство предметов, которые мы считаем железными, на самом деле состоят не из чистого металла, а из сплавов на его основе — чугуна и стали. Общий метод получения железа заключается в восстановлении его оксидов. При использовании в качестве восстановителя углерода или угарного газа чистый металл получить не удаётся, так как углерод частично растворяется в расплавленном железе. Так получают чугун, а из него — сталь. Для получения чистого железа, свободного от углерода, оксиды восстанавливают водородом или проводят электролиз водных растворов солей.

Лабораторный опыт 23. Свойства железа

В две пробирки поместите по небольшому кусочку железной (стальной) проволоки. В одну пробирку налейте соляную кислоту, в другую — раствор соли меди(II) или серебра. Что вы наблюдаете? Если выданный вам образец железа содержал большое количество растворённого углерода, после окончания реакции с соляной кислотой на дне пробирки останется чёрный осадок. Это уголь.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Опишите физические свойства железа.
2. Как влияет содержание примеси углерода на твёрдость железа?
3. Очень чистое железо, не содержащее примесей, практически не подвержено коррозии и медленно растворяется в кислотах. В то же время металл технической чистоты гораздо более активен. Чем это можно объяснить?
4. Вспомните, что называют коррозией. Какие меры борьбы с коррозией железа вам известны? Заполните пропуски в таблице 10.

Способы защиты железных изделий от коррозии

Название метода	Суть метода	Механизм защиты от коррозии
Покраска	Покрытие поверхности металла слоем краски	Краска защищает поверхность металла от контакта с кислородом и влагой воздуха, тем самым препятствуя его окислению
Лужение	Покрытие оловом поверхности металла	
Оцинковывание	Покрытие цинком	
Хромирование	Покрытие хромом	
Протекторная защита		
Азотирование	Поверхностное насыщение азотом. Изделие нагревают в атмосфере аммиака при 600 °С	На поверхности образуется плёнка нитрида Fe_2N , что повышает твёрдость материала и его устойчивость к коррозии
Алитирование	Покрытие алюминием и его оксидом. Изделие нагревают в инертной атмосфере с порошком алюминия	Алюминий, испаряясь, покрывает поверхность металла тонким слоем. При нагревании алитированной стали на воздухе алюминий сгорает, покрывая изделие плотной плёнкой оксида

- Почему раствор сульфата меди(II) нельзя хранить в железных вёдрах?
- Объясните, почему железо реагирует с 20%-м раствором серной кислоты с выделением водорода и образованием сульфата железа(II), а с горячей 70%-й серной кислотой с образованием сульфата железа(III), выделением сернистого газа и воды. Напишите уравнения реакций.
- Определите массу сульфида железа(II), полученного из 22,4 г железа и 9,6 г серы.
- Какой объём водорода (н. у.) можно получить, имея в распоряжении 168 г железа и неограниченное количество воды?
- При действии избытка соляной кислоты на сплав железа с медью выделилось 224 мл газа (н. у.). Вычислите массу сплава, если известно, что железа в нём содержалось 20% по массе.

§ 44 Соединения железа

Железо образует два ряда соединений, соответствующих степеням окисления металла +2 и +3 (рис. 111). Соединения железа(II) могут быть получены при взаимодействии металла с разбавленными кислотами — соляной и серной. При охлаждении раствора, полученного растворением железа в серной кислоте, выделяются красивые зеленовато-голубые кристаллы семиводного сульфата железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — *железного купороса* (рис. 112). На воздухе они постепенно желтеют и рассыпаются в порошок, окисляясь до соли трёхвалентного железа:



В Средние века прокаливанием железного купороса получали серную кислоту (отсюда её название «купоросное масло»). В настоящее время железный купорос используют для получения пигментов (охры, сиены, железного сурика), в качестве консерванта древесины. При хранении в инертной атмосфере соль постепенно выветривается. Более устойчив к окислению и выветриванию двойной сульфат железа(II)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, называемый *солью Мора* (см. рис. 111) по имени учёного, впервые применившего его в химическом анализе. Двойные сульфаты одно- и двухзарядных катионов, подобно соли Мора содержащие шесть молекул кристаллизационной воды, часто имеют одно и то же строение (они *изоструктурны*). Их называют *шенитами*.

Белый осадок гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, образующихся при действии на соли железа(II) растворов щелочей, на воздухе мгновенно зеленеет, образуя так называемую зелёную ржавчину — смешанный гидроксид железа(II) и (III), который лишь через некоторое время приобретает характерный для $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ржавый цвет.

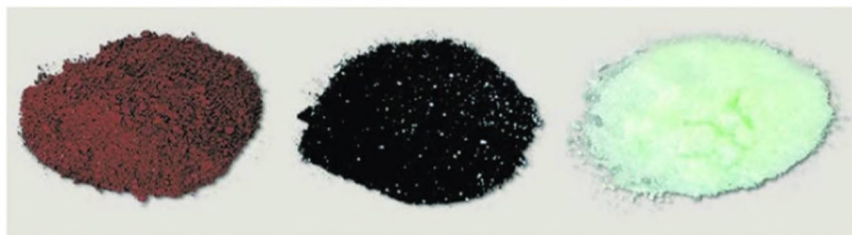


Рис. 111. Соединения железа: оксид железа(III), оксид железа(II) и соль Мора

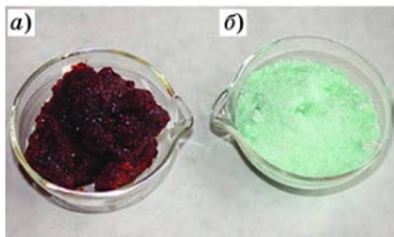
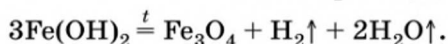


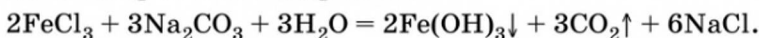
Рис. 112. Хлорное железо (а) и железный купорос (б)

Оксид и гидроксид железа(II) обладают основными свойствами. Чёрный порошок оксида железа FeO , называемого также вюститом (см. рис. 111), не удаётся получить простым обезвоживанием гидроксида железа(II): отщепление воды сопровождается внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией:



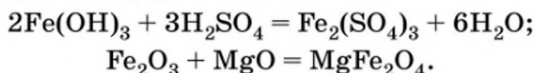
Оксид железа (II) получают восстановлением оксида железа(III) или магнетита водородом.

Соли железа(III) образуют жёлто-коричневые растворы, цвет которых обусловлен образованием при их гидролизе коллоидного раствора гидроксида железа(III). Многие из них, например хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хлорное железо) (см. рис. 112), сильно гигроскопичны и при хранении в неплотно закрытых склянках отсыревают. Соли железа(III) и некоторых слабых кислот, например сернистой и угольной, не могут быть выделены из водных растворов по причине полного необратимого гидролиза:



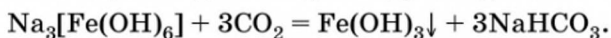
О протекании реакции судят по выделению газа и образованию коричневого осадка гидроксида железа(III).

Оксид и гидроксид железа(III) проявляют слабоамфотерные свойства с преобладанием основных. Так, при растворении гидроксида железа(III) в кислотах образуются соли железа(III), а при сплавлении оксида с оксидами активных металлов — ферриты (ферраты(III)):

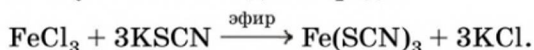


Ферриты двухвалентных металлов состава MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) подобно оксиду железа Fe_3O_4 имеют структуру шпинели. Их применяют в радиоэлектронике, вычислительной технике.

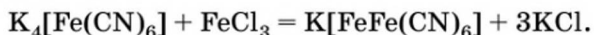
В концентрированных растворах щелочей гидроксид железа(III) медленно растворяется, образуя гидроксоферраты(III), например $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$. При пропускании углекислого газа они разлагаются, выпадает осадок гидроксида железа(III):



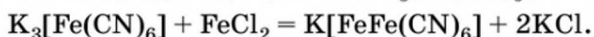
Ионы железа легко обнаружить в растворе с помощью качественных реакций (рис. 113). Если к раствору соли железа(III) прибавить разбавленный раствор роданида калия KCNS , то образуется интенсивно-красное окрашивание, вызванное образованием роданидного комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$. Сам роданид железа(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ в водных растворах неустойчив, его получают в неводной среде:



Другим реактивом на ионы Fe^{3+} служит комплексное соединение гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, часто называемый также *жёлтой кровяной солью*. Такое странное на первый взгляд название связано с тем, что раньше эту соль получали нагреванием крови животных с поташом и железными опилками. С солями железа(III) она даёт синий коллоидный раствор берлинской лазури:



Аналогичное синее окрашивание можно получить при взаимодействии ионов Fe^{2+} с раствором *красной кровяной соли* — гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Таким образом, красная кровяная соль служит реактивом на соли двухвалентного железа. При более высоких концентрациях из растворов выделяется нерастворимая в воде форма берлинской лазури состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Именно это вещество долгое время использовали при крашении тканей. **При работе с кровяными солями следует помнить об их токсичности.** При действии на жёлтую кровяную соль концентрированной серной кислоты выделяется угарный газ, а разбавленной серной кислоты — циановодород.

Степень окисления +3 для железа наиболее устойчива, поэтому соединения железа(III) могут быть восстановлены только под действием сильных восстановителей, таких как водород в момент выделения, иодоводород и сероводород. Эти реакции проводят в кислой среде:

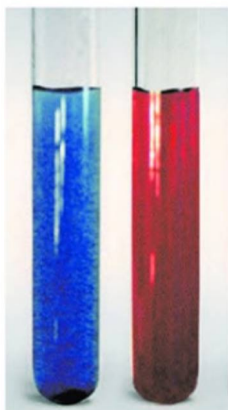
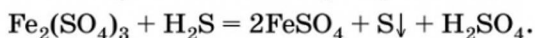
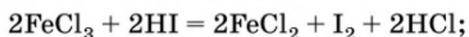


Рис. 113. Качественные реакции на ионы Fe^{3+}

1. В какой степени окисления железо наиболее устойчиво? Приведите примеры соединений.
2. Заполните таблицу 11.

Таблица 11

Соединения железа

Степень окисления железа	Формула оксида	Формула гидроксида	Кислотно-основный характер свойств оксида и гидроксида	Примеры соединений, в которых железо входит в состав	
				катиона	аниона
+2					
+3					

3. В трёх пробирках без этикеток находятся порошки оксида железа(III), оксида железа(II) и оксида меди(II). Как распознать содержимое каждой пробирки при помощи всего одного реактива? Напишите уравнения реакций.
4. Для травления плат в электронике используют раствор хлорного железа (хлорида железа(III)). Этот реактив растворяет медь, переводя её в хлорид:

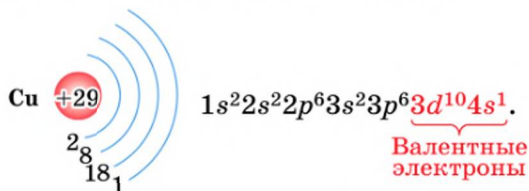
$$\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2.$$

Рассмотрите эту реакцию как окислительно-восстановительную. Расставьте коэффициенты. Назовите окислитель и восстановитель.
5. Какая соль сильнее гидролизуется — хлорид железа(II) или хлорид железа(III)? Для ответа на вопрос вспомните, как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов с ростом степени окисления металла.
6. При действии на раствор неизвестной соли раствором хлорида бария выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах, а при действии раствором роданида калия наблюдается красное окрашивание. Назовите соль.
7. Напишите уравнения реакций: а) окисления сульфата железа(II) в сульфат железа(III) концентрированной серной кислотой; б) окисления хлорида железа(II) в хлорид железа(III) хлором.
8. Предложите способ получения соли Мора из железа.
9. Некоторые подземные воды содержат железо в форме растворимого гидрокарбоната железа(II). При попадании на поверхность эта соль окисляется кислородом воздуха и гидролизуется до гидроксида железа(III), образующего ржавые пятна. Напишите уравнения реакций.
10. Железный купорос, хранившийся на воздухе, даёт красное окрашивание с раствором роданида калия. Чем это вызвано?
11. Что называют ржавчиной; зелёной ржавчиной?

12. Железный купорос получают, действуя на раствор сульфата меди(II) железом. Сколько железного купороса можно получить из 12,6 г железа, если выход продукта реакции 90%?
13. При сливании растворов хлорида железа(III) и карбоната натрия наблюдается выделение газа, не поддерживающего горение. Напишите уравнение реакции.
14. Напишите уравнения реакций, соответствующие схемам превращений:
 а) $\text{Fe} \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3$;
 б) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$;
 в) $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaFeO}_2$.
15. Твёрдый продукт, полученный при обжиге сульфида железа(II) на воздухе, сплавляли с содой, а затем обрабатывали водой. Какое вещество выпало в осадок? Напишите уравнения всех реакций.
16. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
 $\text{FeS} \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow \text{FeS}$.
 Определите неизвестные вещества. Рассмотрите два случая:
 а) все реакции — обменные;
 б) все реакции — окислительно-восстановительные.

§ 45 Медь

Наряду с железом медь — один из важнейших переходных металлов. Она расположена в 4-м периоде, побочной подгруппе I группы. В отличие от большинства *d*-элементов, в атоме меди на внешнем уровне расположен всего один электрон, а третий энергетический уровень завершён:



Однако, вступая в химические реакции, атом меди, подобно атомам других переходных металлов, способен отдавать не только внешний электрон, но и *d*-электрон предвнешнего слоя. Таким образом, степень окисления меди может превышать номер группы: во многих соединениях она равна +2.

Медь входит в число жизненно важных микроэлементов. Она участвует в процессах фотосинтеза и усвоения растениями азота, способствует синтезу сахара, белков, крахмала, витаминов.



Рис. 114. Основные карбонаты меди:

а — малахит

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$;

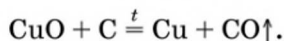
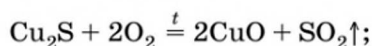
б — азурит

$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Ваза из малахита (*в*)

Медь — один из семи металлов, известных с глубокой древности. Знакомство человечества с медью относится к более ранней эпохе, чем с железом. По некоторым археологическим данным, медь была хорошо известна египтянам ещё за 4000 лет до н. э. В древности металл привозили с острова Кипр, откуда и происходит латинское название элемента — *cuprum*. С древних времён и до наших дней широкое применение находят медьсодержащие сплавы — бронзы и латуни.

В природе медь встречается в основном в виде сульфидов (халькопирит CuFeS_2 , ковеллин CuS , халькозин Cu_2S), хотя известны и другие минералы, например *малахит* $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и *азурит* $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ — основные карбонаты меди(II) (рис. 114). В процессе получения металла концентрат сульфидной руды сначала окисляют кислородом воздуха до оксида, который затем восстанавливают углём или природным газом:



Для производства электрических проводов требуется чистая медь, так как даже незначительные примеси железа и цинка уменьшают её электропроводность. Медь, используемую в электротехнике, очищают рафинированием. Для этого медный слиток помещают в гальваническую ванну с раствором сульфата меди(II) (рис. 115). Катодом служит графитовый стержень, а анодом — медь. При пропускании электрического тока медный анод растворяется, а на катоде оседает чистая медь. Содержащиеся в меди примеси остаются в растворе, часть из них — анодный шлам — оседает

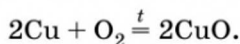


Рис. 115. Очистка меди гальваническим рафинированием: а — схема электролизёра; б — медные аноды перед погружением в гальваническую ванну

на дне электролитической ванны. Анодный шлам служит важным источником благородных металлов.

Простое вещество медь — металл (т. пл. 1083°C) оранжево-красного («медного») цвета, мягкий и пластичный, обладающий высокой электро- и теплопроводностью. В свежем изломе медь выглядит розовой, в очень тонких слоях на просвет кажется зеленовато-голубой. По электропроводности медь занимает второе место среди всех металлов после серебра.

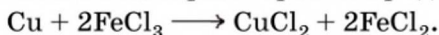
При комнатной температуре медь устойчива на воздухе, хотя при длительном хранении медные изделия покрываются зелёным налётом, состоящим из основного карбоната и основного сульфата меди(II). При нагревании на воздухе металл покрывается чёрной плёнкой оксида меди(II):



Медь достаточно легко вступает в реакции с галогенами, серой, селеном. А вот с водородом, углеродом и азотом она не взаимодействует даже при высокой температуре.

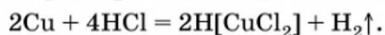
В электрохимическом ряду напряжений металлов медь расположена правее водорода. Кислоты, не обладающие окислительными свойствами, на неё не действуют, зато она легко растворяется в кислотах-окислителях — концентрированной серной и азотной.

Медь легко окисляется и раствором хлорида железа(III):



Эту реакцию используют в электротехнике для травления плат.

Заметим, что концентрированные галогеноводородные кислоты — соляная, бромоводородная и иодоводородная — без доступа воздуха способны реагировать с медью с выделением водорода:



Реакция меди с соляной кислотой протекает настолько медленно, что это практически незаметно. Скорость взаимодействия меди с иодоводородной кислотой существенно выше. На первый взгляд кажется, что факт растворения меди в кислотах-неокислителях противоречит положению металла в ряду напряжений. Однако следует помнить, что этот ряд составлен лишь применительно к разбавленным водным растворам, в которых ионы металла присутствуют в виде гидратированных катионов, например Cu^{2+} , Fe^{3+} и т. д. В концентрированных растворах галогеноводородных кислот медь находится в форме галогенидных комплексов: $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuI}_2]^-$. За счёт того что эти комплексы имеют высокую устойчивость, равновесие реакции меди с кислотами смещается вправо.

Оксид меди(II) — основной оксид. При растворении его в кислотах образуются соли, водные растворы которых окрашены в сине-голубой цвет. Из солей меди наиболее известен *медный купорос* — пятиводный сульфат меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 116). Это кристаллическое вещество синего цвета, образующееся при действии серной кислоты на оксид и гидроксид меди(II), при растворении меди в концентрированной серной кислоте.

Медный купорос применяют при крашении тканей, для протравливания семян, консервирования древесины, в качестве пестицида. Бордоская жидкость, образующаяся при добавлении раствора медного купороса к известковому молоку, используется для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

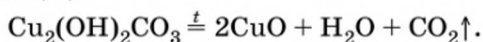
Действием щелочей на растворы солей меди(II) можно получить синий осадок гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это слабый электролит, хотя по силе он и превосходит гидроксиды трёхвалентных металлов — алюминия, хрома, железа. Так, при действии на раствор сульфата меди(II) раствором карбоната натрия гидролиз происхо-



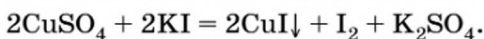
Рис. 116. Кристаллы медного купороса

дит не полностью. Продуктом реакции является основной карбонат меди(II), выпадающий из раствора в виде бледно-голубого осадка $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При хранении он теряет воду, приобретая зелёный цвет. Тривиальное название этого вещества — малахит — происхо-

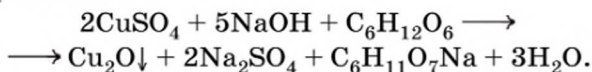
дит от названия растения мальва, окраска листьев которого сходна с цветом соли. В природе встречаются крупные кристаллы малахита, содержащие тёмно- и светло-зелёные слои (см. рис. 114). Малахит нерастворим в воде, но реагирует с сильными кислотами. При нагревании до 200 °С он разлагается с выделением углекислого газа и воды, превращаясь в чёрный оксид меди(II):



Восстановление медного купороса сернистым газом в присутствии хлорида натрия приводит к образованию белого осадка хлорида меди(I) CuCl . Если вместо хлорида натрия взять его иодид, то необходимость в сернистом газе отпадает, так как медь восстанавливается под действием иодид-ионов:



Действием щёлочи на галогениды меди(I) можно получить мелкий жёлтый осадок оксида Cu_2O . Со временем кристаллы этого вещества укрупняются, что приводит к изменению окраски — она становится красной. Оксид меди(I) удобно получать восстановлением солей меди(II) в щелочной среде при помощи веществ, содержащих альдегидную группу, например глюкозы:



Лабораторный опыт 24. Свойства меди, её сплавов и соединений

1. Ознакомьтесь с минералами меди, отметьте их окраску, исследуйте твёрдость. Их формулы и названия запишите в тетрадь.

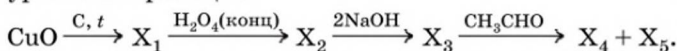
2. Рассмотрите выданные вам образцы меди и медных сплавов. Отметьте их цвет, запишите состав сплавов в тетрадь. Укажите области их применения.

3. К раствору сульфата меди(II) добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия. Образующийся сначала голубой осадок основной соли в избытке щёлочи переходит в синий гидроксид меди(II). Нагрейте пробирку с гидроксидом меди(II) в пламени спиртовки. Чем вызвано изменение окраски?

4. Нагрейте на пламени спиртовки сухую пробирку с несколькими кристаллами медного купороса. Что вы наблюдаете? Как изменяется окраска вещества? Когда пробирка остынет, добавьте в неё несколько капель воды. Объясните наблюдаемое явление.

1. Дайте характеристику меди как химического элемента.
2. В I группу, наряду с медью, серебром и золотом, входят щелочные металлы, отличающиеся высокой химической активностью. Сравните электронные конфигурации атомов меди и калия. Чем вызвано резкое различие в химических свойствах этих двух металлов?
3. Расскажите о получении и применении меди.
4. Что называют электролитическим рафинированием?
5. Напишите уравнения реакций электролиза растворов: а) хлорида меди(II) с инертными электродами; б) хлорида меди(II) с медным анодом; в) сульфата меди(II) с инертными электродами.
6. Перечислите важнейшие медные сплавы и расскажите об их применении.
7. Медный купорос имеет синий цвет. При нагревании он становится серым, а при попадании в воду синяя окраска восстанавливается. Объясните эти явления.
8. Безводный сульфат меди(II) используют для удаления воды из спирта (такой процесс называют абсолютированием). На чём основано абсолютирование?
9. При пропускании сероводорода через раствор сульфата меди(II) выпадает чёрный осадок сульфида меди(II). Напишите уравнение реакции. Как меняется кислотность раствора по мере пропускания сероводорода? Сделайте вывод о растворимости сульфида меди(II) в растворах кислот. Можно ли таким образом получить осадок сульфида железа(II)?
10. Предложите способ получения сульфата меди(II) из меди.
11. Какой объём сернистого газа (н. у.) можно получить при обжиге 1 т сульфида меди(II), содержащего 10% пустой породы?
12. Какие два вещества вступили в реакцию, если в результате неё образовались медь, углекислый газ, азот и вода? Приведите три варианта ответа.
13. Смесь меди и нитрата меди(II) прокалили на воздухе. Масса твёрдого вещества при этом не изменилась. Определите массовые доли компонентов в исходной смеси.
14. Определите валентность и степень окисления меди в перечисленных комплексных ионах: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
15. Для растворения одного и того же образца меди необходимо 100 г 98%-го раствора серной кислоты или 200 г концентрированной азотной кислоты. Рассчитайте концентрацию азотной кислоты.
16. Напишите уравнения реакций, соответствующие схемам:
 а) $\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuO} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$;
 б) $\text{Cu}^0 \longrightarrow \text{Cu}^{+2} \longrightarrow \text{Cu}^{+2} \longrightarrow \text{Cu}^{+1} \longrightarrow \text{Cu}^0$;
 в) $\text{CuO} \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{CuCl} \longrightarrow \text{Y} \longrightarrow \text{CuCl}_2 \longrightarrow \text{Z} \longrightarrow \text{CuO}$.

17. Расшифруйте схему превращений. Напишите соответствующие уравнения реакций:



18. В колбу с горячим раствором 90%-й серной кислоты внесли смесь меди и оксида железа(II). После полного растворения смеси в кислоте масса раствора в колбе увеличилась на 12 г. Точно такую же навеску исходной смеси внесли в другую колбу с горячим раствором 90%-й азотной кислоты. После полного растворения смеси масса раствора в колбе увеличилась на 5 г. Определите массу навески исходной смеси.

§ 46 Серебро

Серебро по праву можно назвать самым светлым из металлов, его холодный блеск издревле ассоциировался со светом Луны (рис. 117).

Чистое серебро (т. пл. 961 °С) представляет собой мягкий и ковкий металл, легко прокатывающийся в фольгу и вытягивающийся в проволоку, прекрасный проводник тепла и электричества. В ювелирном деле обычно используют металл 875-й пробы, содержащий лишь 87,5% серебра — такой сплав сохраняет окраску металла, но обладает большей твердостью. В расплавленном серебре хорошо растворимы некоторые газы, например кислород (1 объем серебра при 1000 °С поглощает до 20 объемов кислорода), поэтому при охлаждении жидкий металл вскипает и может разбрызгиваться.

С химической точки зрения серебро достаточно инертно, оно не реагирует с кислородом, устойчиво в растворах кислот и щелочей. В отличие от золота и платиновых металлов, серебро легко растворяется в азотной кислоте:

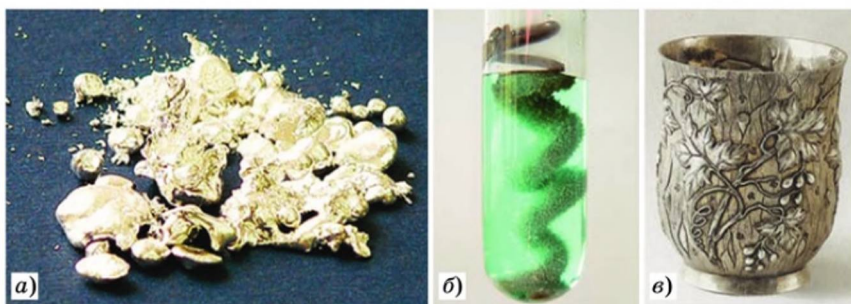
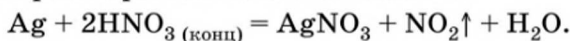
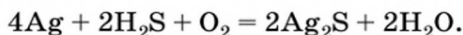


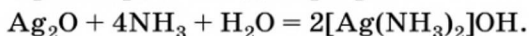
Рис. 117. Серебро: *а* — слитки; *б* — вытеснение серебра медью из раствора соли; *в* — чарка из серебра

При длительном хранении на воздухе серебро чернеет, вступая в реакцию с содержащимся в нём в небольших количествах сероводородом:



Оксид серебра(I) получают действием на растворы солей серебра едких щелочей. Он выделяется в виде коричневого осадка. Это основной оксид, ему соответствует неустойчивый гидроксид AgOH — основание средней силы.

Осадок оксида серебра(I) легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием бесцветного раствора гидроксида диамминсеребра(I), который иногда называют «аммиачным раствором оксида серебра»:



Этот раствор применяют для определения альдегидной группы (реакция «серебряного зеркала»).

Соли серебра, образованные сильными кислотами, в водных растворах практически не гидролизуются. Среди них наибольшее значение имеет *ляпис* — нитрат серебра AgNO_3 . При 20 °С в 100 г воды растворяется 223 г соли, а при 100 °С — 770 г. При нагревании до 300 °С соль разлагается на серебро, оксид азота(IV) и кислород. Ляпис обладает прижигающим и дезинфицирующим действием и до недавнего времени находил применение в медицине. Ионы серебра даже при крайне низком содержании их в растворе способны убивать болезнетворные бактерии. Именно с этим связано целебное действие воды, в которую были погружены серебряные предметы.

Серебро идёт на производство зеркал, аккумуляторов, изготовление монет, зубных пломб, столовой посуды, электрических контактов, серебрение медных проводов, используется при производстве транзисторов, микросхем и других деталей для радиоэлектроники.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите электронную конфигурацию атома серебра, зная, что на внешнем энергетическом уровне содержится один валентный электрон.
2. Расскажите о свойствах серебра.
3. Почему расплавленное на воздухе серебро при охлаждении «плюётся»?
4. При обработке 90,8 г серебряно-цинкового сплава избытком соляной кислоты выделилось 8,96 л водорода (н. у.). Определите состав сплава в процентах по массе.
5. Серебряные изделия при хранении на воздухе с повышенным содержанием влаги темнеют. Чем это вызвано?

6. Как из нитрата серебра получить серебро, оксид серебра, сульфат серебра, сульфид серебра? Напишите уравнения реакций.
7. Какие из перечисленных соединений вступают в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, также называемого реактивом Толленса? Приведите уравнения реакций: сероводород, глюкоза, этанол, ацетон, формальдегид, фенилацетилен, стирол.
8. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой щёлочью образуется осадок бурого цвета, а иодидом натрия — осадок жёлтого цвета. Напишите уравнения реакций.
9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно разделить смесь серебра и золота и выделить каждый металл в чистом виде.
10. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:
 а) $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}$;
 б) $\text{Ag} \longrightarrow \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOAg} \longrightarrow \text{Ag}$;
 в) $\text{Ag} \xrightarrow{\text{HNO}_3(\text{конц})} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}} \text{X}_4 + \text{X}_5$.
 осадок
11. При растворении 45 г сплава серебра с медью в разбавленной азотной кислоте выделилось 7,84 л (н. у.) оксида азота(II). Рассчитайте количества металлов (в моль) в сплаве.

§ 47 Золото

Золото входит в число наиболее известных металлов. Сверкающие на солнце жёлтые крупинки этого металла были обнаружены людьми на песчаном дне рек и ручьёв ещё в глубокой древности. Как оно оказалось там? Мелкие кристаллы золота вкраплены в некоторые горные породы, например в кварц или гранит. Выветриваясь под действием воды и воздуха, кристаллики металла вместе с песком и глиной уносятся водой, оседают на дно. Из золотоносного песка золото намывают, используя как физические (рис. 118), так

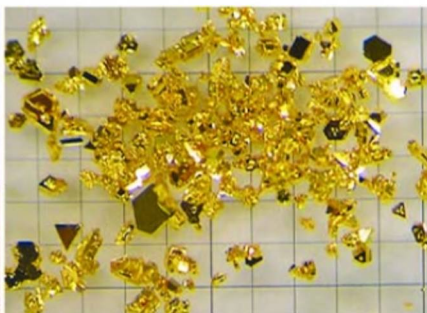
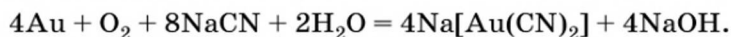
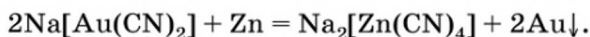


Рис. 118. Плавающая драга на золотом прииске и кристаллы золота, полученные электролизом

и химические методы. В Средневековье для извлечения золота руду дробили и перемешивали с ртутью. Ртуть смачивала и частично растворяла золото с образованием амальгамы. Её отделяли от пустой породы и нагревали. При этом ртуть испарялась, а золото выделялось в виде кристаллов. В настоящее время на смену ртутному методу пришёл цианидный. Он основан на способности золота реагировать на воздухе с водным раствором цианида натрия с образованием устойчивого комплексного соединения:



Так удаётся всё золото, содержащееся в породе, отделить от большинства других металлов. Для выделения золота раствор, содержащий комплексную соль, обрабатывают цинковой пылью:



Более активный цинк вытесняет золото, которое оседает на дне.

Содержание золота в земной коре учёные оценивают в 15 000 т — это не так мало! Если бы всё это количество удалось перевести в слитки, цена на металл резко упала бы. Однако золото в природе сильно рассеяно, т. е. оно распространено всюду, но в незначительном количестве. Так, в морской воде содержание этого металла составляет пять миллиардных долей — однако с учётом всех запасов солёной воды на планете это складывается в огромное число. Есть золото и в каменном угле — на 1 т золы, полученной при сжигании такого угля, приходится до 1 г драгоценного металла.

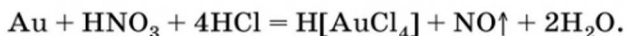
Издревле золото служило символом богатства и роскоши, из-за него происходили войны. Алхимики считали его царём металлов и отождествляли с солнцем. Особое отношение людей к этому металлу вызвано его благородностью. Золото, по словам М. В. Ломоносова, «чрез свой изрядный жёлтый цвет и блестящую светлость от прочих металлов отлично». Это один из наиболее тяжёлых металлов, встречающихся в природе, — куб с ребром 80 см весит тонну! Золото плавится при температуре 1063 °С, что на 100 °С выше, чем температура плавления серебра. Чистое золото настолько мягко, что царапается ногтём, это препятствует использованию чистого металла в ювелирном деле. Для придания золоту большей твёрдости его сплавляют с медью, серебром или другими металлами. В зависимости от природы металла сплав приобретает тот или иной цвет — от почти серебристого (так называемое белое золото содержит никель или палладий) до красноватого



Рис. 119. Изделия из сплавов на основе золота

(содержит медь) и зеленоватого (содержит кадмий). В последние десятилетия ювелирами получены сплавы золота разнообразных цветовых оттенков (рис. 119) — от красного (50% Cu, 50% Au) до синего (25% Fe, 75% Au), фиолетового (20% Al, 80% Au) и даже чёрного (25% Co, 75% Au). Синюю, фиолетовую и чёрную окраску сплаву придаёт тонкая (менее 6 мкм) плёнка оксида, образующаяся при обжиге изделия. Ювелиры выражают содержание золота в сплаве в виде пробы, показывающей массу золота в 1 кг сплава. Например, металл наиболее распространённой 585-й пробы содержит 58,5% золота. Золото легко обрабатывается: из золотого слитка массой 1 г можно вытянуть проволоку длиной 2 км.

Золото химически инертно — оно не окисляется кислородом, не растворяется даже в концентрированных серной и азотной кислотах. При нагревании оно взаимодействует с хлором, образуя хлорид золота AuCl_3 , вступает в реакцию с «царской водкой»:



При охлаждении из раствора выделяются жёлтые кристаллы гидрата золотохлороводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Подействовав на неё щёлочью, удаётся осадить гидроксид золота(III) $\text{Au}(\text{OH})_3$. Он амфотерен, но кислотные свойства у него преобладают, поэтому это вещество часто называют *золотой кислотой*. Взаимодействуя с кислотами или щелочами, золотая кислота образует комплексы, например $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Соли катиона Au^{3+} неустойчивы, многие из них до сих пор не получены. Высокая электропроводность золота обуславливает его использование в электротехнике, космическом машиностроении, а красивый внешний вид и устойчивость на воздухе — для изготовления драгоценностей.

1. Почему золото служит символом богатства? Обоснуйте свой ответ.
2. Используется ли чистое золото в ювелирном деле? Почему?
3. Что ювелиры называют пробой?
4. Какие способы выделения золота из золотоносной породы вам известны?
5. Назовите комплексные соединения золота.
6. Охарактеризуйте химические свойства золота.
7. Как из золота можно получить оксид золота(III)? Напишите уравнения реакций.
8. Сколько атомов золота содержится в кольце массой 5 г, выполненном из золота 585-й пробы?
9. Предложите химический способ выделения золота из сплава с медью и серебром.
10. Соединения золота(III) — сильные окислители. Напишите уравнение реакции между хлоридом золота(III) и перекисью водорода.

§ 48

Цинк

Цинк расположен в побочной подгруппе II группы Периодической системы. Атом цинка содержит два валентных электрона. Отдавая их, он переходит в устойчивый катион Zn^{2+} . Процесс окисления не сопровождается потерей электронов предвнешнего слоя: как в атоме цинка, так и в ионе Zn^{2+} *d*-подуровень полностью заполнен. Таким образом, цинк лишь формально можно включать в число переходных элементов.

Сплав цинка с медью — *латунь* — был известен ещё древним грекам и египтянам. Есть данные, что цинк был впервые получен в Средние века, однако достоверно известно, что в чистом виде металл удалось выделить только в XVIII в. В 1746 г. был разработан способ получения цинка сильным

прокаливанием смеси его оксида с углём без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах. При этом цинк переходил в пар, который оседал на стенках сосуда. В природе металл встречается преимущественно в виде сульфида цинка ZnS — *цинковой обманки*, названной так из-за того, что минерал часто имеет различную окраску.

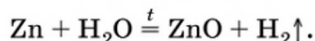
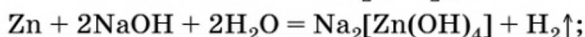
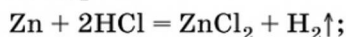
Цинк — серебристо-белый металл (т. пл. $420^\circ C$) с едва заметным голубоватым оттенком (рис. 120).



Рис. 120. Цинк

В холодном состоянии он хрупок, но при 100—150 °С весьма пластичен и легко прокатывается в листы и фольгу толщиной около сотых долей миллиметра. При нагревании на воздухе порошок цинка сгорает с образованием оксида цинка ZnO, в атмосфере хлора образует хлорид цинка ZnCl₂.

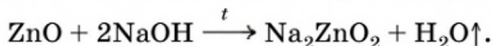
Цинк обладает высокой химической активностью, вытесняет водород из растворов кислот и щелочей, реагирует с водяным паром:



Оксид и гидроксид цинка амфотерны. При растворении их в кислотах образуются соли цинка, а в щелочах — гидроксоцинкаты:



В результате сплавления оксида цинка с щелочами или карбонатами активных металлов получают цинкаты:



Таким образом, в щелочной среде ионы цинка присутствуют в виде гидроксокомплексов, в средах, близких к нейтральным, осаждается гидроксид, а в кислотных растворах содержатся ионы Zn²⁺ и продукты их гидролиза (рис. 121).

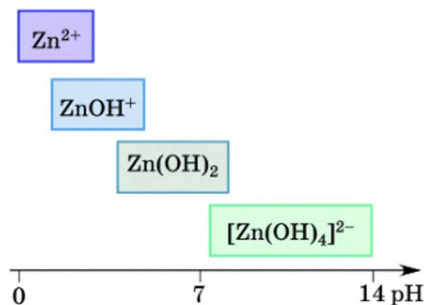


Рис. 121. Формы существования соединений цинка(II) в водных растворах в зависимости от pH среды

Лабораторный опыт 25.

Свойства цинка и его соединений

1. Ознакомьтесь с природными минералами цинка, образцами металла и оцинкованного железа, имеющимися в школьном кабинете химии. Отметьте внешний вид металла, исследуйте его твёрдость.

2. В две пробирки положите по одной грануле цинка. В одну из них прилейте соляную кислоту, в другую — раствор гидроксида натрия. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

3. К раствору соли цинка прибавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до выпадения белого осадка гидроксида цинка. Полученный осадок разделите на три части. К первой прилейте соляную кислоту, ко второй — раствор гидроксида натрия, к третьей — раствор аммиака. Чем вызвано растворение осадка в каждом случае?

Цинк получают восстановлением оксида углём или электролизом раствора сульфата цинка. Этот металл входит в состав латуни и некоторых других важных сплавов, из него изготавливают патроны электроламп и корпуса некоторых гальванических элементов. Тонким слоем цинка покрывают стальные листы с целью защиты их от коррозии (оцинкованное железо).

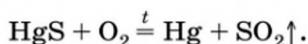
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как доказать, что оксид и гидроксид цинка амфотерны?
2. Сравните свойства соединений цинка и алюминия, цинка и кальция.
3. Расскажите о применении цинка.
4. Раствор хлорида цинка, так называемую травлёную кислоту, используют для травления металлов. Чем объясняются его кислотные свойства? Напишите уравнение реакции.
5. Почему оцинкованное ведро не ржавеет?
6. Гидроксид цинка растворили в избытке щёлочи. При пропускании через полученный раствор углекислого газа образовался осадок основного карбоната цинка $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Напишите уравнения реакций.
7. Предложите способ получения цинка из карбоната цинка.
8. Объясните, почему особо чистый цинк взаимодействует с кислотами гораздо медленнее, чем металл технической чистоты, содержащий примесь свинца и других металлов.
9. Цинк, будучи переходным элементом, легко образует комплексные соединения с аммиаком — аммиакаты, например $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Назовите эту соль. Предложите способ очистки гидроксида алюминия от примеси гидроксида цинка.
10. Как осуществить следующие превращения:
 $\text{Zn} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$?
Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.
11. В раствор азотной кислоты внесли кусочек цинка. После полного растворения металла к полученному раствору добавили щёлочь и раствор нагрели до полного прекращения выделения газа. Выделившийся газ может полностью восстановить 28,8 г оксида меди (II). Рассчитайте массу цинка.

§ 49 Ртуть

Каждому известна ртуть — столбик этой металлической жидкости в термометре показывает нам температуру тела. Химический элемент ртуть расположен в 6-м периоде побочной подгруппы II группы Периодической системы. В соединениях он проявляет степени окисления +1 и +2.

Ртуть была известна ещё в древности. В природе она встречается в основном в виде ярко-красного сульфида HgS — *киновари* (рис. 122), используемой в качестве пигмента, а в редких случаях — в виде простого вещества. Металл получают обжигом киновари:



Ртуть — тяжёлая серебристо-белая жидкость с металлическим блеском (рис. 123), не смачиваемая водой (т. пл. -39°C , т. кип. 357°C). Слабое взаимодействие между атомами ртути характеризуется низкой энергией кристаллической решётки, поэтому ртуть имеет низкие температуры плавления и кипения. Это единственный металл, жидкий при комнатной температуре. Пролитая ртуть летуча — она быстро испаряет-

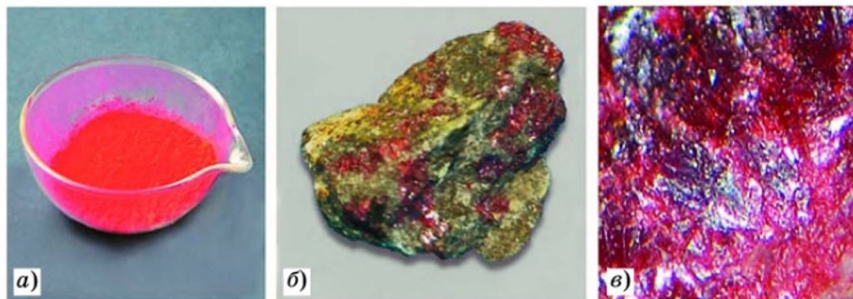


Рис. 122. Порошок сульфида ртути (а) и кристаллы киновари (б, в)

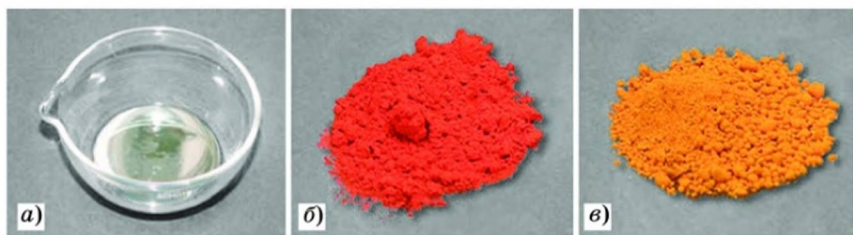


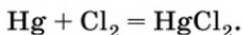
Рис. 123. Ртуть (а) и оксид ртути(II) — красная (б) и жёлтая (в) модификации

ся. Пары ртути бесцветны. Ртуть хорошо смачивает некоторые металлы, например медь и золото. На этом свойстве основан применявшийся раньше способ отделения золота от пустой породы, а также способ сбора пролитой ртути при помощи медных совочков и медной пластинки, которые обладают способностью притягивать и удерживать небольшие капельки металла.

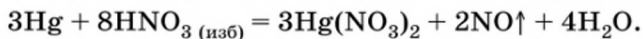
С большинством металлов ртуть образует сплавы — *амальгамы*. Они могут представлять собой раствор металла в ртути или содержать химические соединения двух и более металлов. В зависимости от содержания ртути амальгама является жидкой (при большей доле ртути) или твёрдой (при большей доле другого металла). Смеси ртути с оловом, серебром и другими металлами образуют быстро затвердевающие амальгамы, которые раньше применяли при пломбировании зубов (амальгамные пломбы). Пломбу изготавливали, добавляя к серебряному сплаву ртуть и тщательно растирая смесь. Ртуть, входящая в состав пломбы, неопасна, так как содержится в виде интерметаллидов и не может быть усвоена организмом.

Ртуть используется в термометрах, газоразрядных люминесцентных (дневного света) и ртутных (кварцевых) лампах, в электролизёрах, в ртутно-цинковых гальванических элементах. Пары ртути очень ядовиты. При угрозе отравления пролитой ртутью жители крупных городов могут обратиться в службу спасения. До прибытия специалистов нужно покинуть помещение, в которое попала ртуть, организовав его проветривание. В связи с высокой токсичностью и проблемами загрязнения окружающей среды мировое производство ртути год от года сокращается.

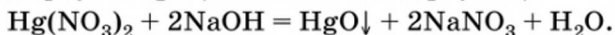
Ртуть — малоактивный металл, в ряду напряжений она расположена правее водорода. При нагревании на воздухе она превращается в оксид ртути(II) HgO , который при 600°C вновь разлагается на ртуть и кислород. При комнатной температуре ртуть вступает в реакцию с серой, образуя сульфид ртути HgS , что иногда используют для сбора пролитой ртути. При взаимодействии с галогенами ртуть превращается в галогениды:



Ртуть не вытесняет водород из разбавленных кислот, но с кислотами-окислителями образует соли. При избытке кислоты окислителя образуются соли двухвалентной ртути:



При действии на них щёлочи выпадает ярко-жёлтый осадок оксида ртути HgO («жёлтый оксид ртути»):



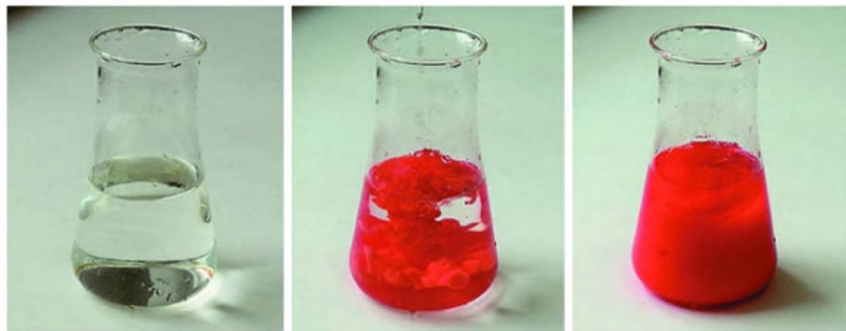


Рис. 124. Осаждение иодида ртути(II)

Крупнокристаллическая форма этого соединения, образующаяся при нагревании ртути на воздухе, имеет оранжево-красный цвет («красный оксид ртути»). Среди солей ртути наиболее известна *сулема* — хлорид ртути(II) HgCl_2 . Это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. В присутствии иодид-ионов из раствора сулемы выпадает ярко-красный осадок иодида ртути(II) HgI_2 (рис. 124). При нагревании соль возгоняется, чем и объясняется её название, происходящее от слова «сублимат», т. е. вещество, образовавшееся при возгонке. В отличие от большинства солей, сулема — слабый электролит: её водный раствор плохо проводит электрический ток, так как содержит значительное количество недиссоциированных молекул HgCl_2 . Сулема ядовита! Её используют в качестве катализатора, протравы для семян, она находит применение при консервировании зоологических препаратов, так как образует с белками нерастворимые соединения, не подверженные гниению. По этой же причине противопоказано при отравлении сулемой служить яичный белок — необходимо сразу же выпить сырое яйцо.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему ртуть правильнее рассматривать отдельно от переходных металлов?
2. Расскажите о физических свойствах ртути. Как объяснить тот факт, что при комнатной температуре ртуть — жидкость?
3. Амальгама натрия состоит главным образом из интерметаллида NaHg_2 , который обладает теми же свойствами, что и металлический натрий, но вступает в реакции менее энергично. Напишите уравнение реакции амальгамы натрия с водой.
4. Что называют киноварью, сулемой, амальгамами?
5. Сулему получают взаимодействием оксида ртути(II) с соляной кислотой. Напишите уравнение реакции.
6. Как можно собрать пролитую ртуть?
7. Для обезвреживания ртути её засыпают серой. Какая реакция лежит в основе этого?

Завершив изучение химических свойств неорганических и органических соединений, мы обратимся к основам теоретической химии, которая объясняет и предсказывает свойства веществ, в первую очередь их строение и реакционную способность.

§ 50

Ядро атома. Ядерные реакции

Вам хорошо знакомы понятия «атом» и «молекула». Как вы знаете, вещества молекулярного строения состоят из молекул, а молекулы — из атомов. Вещества немолекулярного строения молекул не содержат. Они напрямую составлены из атомов или ионов. Каждый вид атомов, характеризующийся определённым зарядом ядра, называют химическим элементом. К 2014 г. достоверно известно 118 элементов.

Напомним коротко элементарные сведения о строении атомных ядер. *Ядро* — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена основная часть его массы. Радиус ядра примерно равен 10^{-13} см, что в 100 тыс. раз меньше радиуса атома. Ядро состоит из элементарных частиц двух типов: *протонов* (их число обозначается Z) и *нейтронов* (их число обозначается N). Протон обладает массой 1,0073 а. е. м. и зарядом +1 (за единицу электрического заряда принимается заряд электрона). Масса нейтрона равна 1,0087 а. е. м., а заряд равен 0. Общее число протонов и нейтронов в ядре называют массовым числом A :

$$A = Z + N.$$

Заряд ядра равен числу протонов Z и совпадает с атомным (порядковым) номером элемента в Периодической системе (закон Г. Мозли, 1913).

Различные виды ядер, отличающиеся друг от друга зарядом или массовым числом, имеют общее название — *нуклиды*. В обозначении нуклидов порядковый номер элемента пишут слева внизу от символа нуклида, а массовое число ядра — слева сверху: A_ZX (например, ${}^{16}_8\text{O}$). Эту форму записи распространяют и на элементарные частицы: электрон по сравнению с протоном имеет ничтожно малую массу, поэтому

ему приписывают массовое число 0: ${}^0_{-1}e$. Нейтрон и протон обозначают соответственно 1_0n и 1_1p .

Нуклиды с одинаковым Z , но разными A и N называют *изотопами*. Химические свойства различных изотопов одного и того же элемента идентичны, некоторые физические свойства незначительно различаются.

Масса ядра всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, его образующих. Разницу между этими величинами называют *дефектом массы*:

$$\Delta m = Zm(p) + Nm(n) - m(\text{ядра}).$$

При образовании ядра из протонов и нейтронов часть массы превращается в энергию, которую называют *энергией связи ядра*. Эта энергия связана с дефектом массы соотношением Эйнштейна:

$$E = \Delta mc^2,$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света.

В химических реакциях ядра атомов не изменяются. Превращения одних ядер в другие называют *ядерными реакциями*. Эти реакции бывают двух типов: *самопроизвольные* (радиоактивный распад) и *искусственные*.

Все ядра подразделяют на стабильные и радиоактивные. Стабильные нуклиды (${}^{16}\text{O}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{19}\text{F}$ и др.) не подвергаются радиоактивному распаду, поэтому они живут вечно. Большинство природных элементов состоит из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Из всех элементов наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов). В редких случаях, например у алюминия или фосфора, в природе встречается только один стабильный изотоп.

Радиоактивных нуклидов значительно больше, чем стабильных (рис. 125). Все они неустойчивы и самопроизвольно, с разной скоростью распадаются, испуская частицы определённого типа и превращаясь в другие нуклиды. Среди всех видов радиоактив-

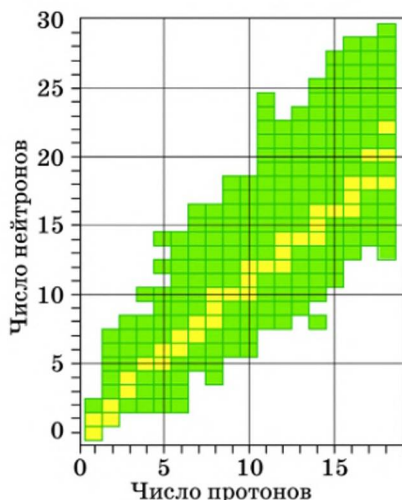
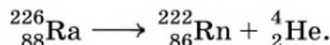
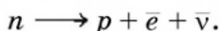


Рис. 125. Изотопы первых 18 элементов. Жёлтым цветом обозначены стабильные нуклиды

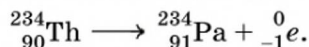
ного распада наиболее распространённые α - и β -распад. При α -распаде ядро испускает α -частицу (ядро атома гелия ${}^4\text{He}$), массовое число уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например:



В результате β -распада нейтрон в ядре превращается в протон, ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино:



При β -распаде массовое число изотопа не изменяется, а заряд ядра увеличивается на 1, например:



При γ -распаде возбуждённое ядро испускает электромагнитное излучение очень высокой энергии (γ -излучение) и переходит в невозбуждённое состояние. Состав ядра при этом не меняется.

Существуют и другие виды радиоактивного распада.

Три вида радиоактивного излучения — α , β и γ сильно отличаются друг от друга по энергии и проникающей способности. Наименьшей энергией обладают α -частицы, их поток не может проникнуть даже через лист бумаги. Для защиты от β -частиц необходима металлическая пластина толщиной в несколько миллиметров. Самой большой проникающей способностью обладает γ -излучение. Оно легко проходит через тонкие стены. Благодаря очень высокой энергии γ -излучение губительно действует на человеческий организм, разрушая молекулы биологически активных веществ. Для защиты от γ -излучения используют бетонные плиты толщиной несколько метров или толстые пластины свинца, хорошо поглощающего γ -частицы.

В реакциях радиоактивного распада, как и во всех ядерных реакциях, не выполняется закон сохранения массы: масса распадающегося ядра не равна сумме масс образующихся частиц. Часть массы может превращаться в энергию. Закон сохранения энергии выполняется во всех ядерных реакциях, это один из наиболее общих законов природы.

Изменения массы в ядерных реакциях обычно очень малы по сравнению с массами протона и нейтрона. Общее число протонов и нейтронов не изменяется, поэтому можно говорить о сохранении массового числа A . В уравнениях ядерных реакций сумма верхних индексов в обозначениях ядер и элементарных частиц остаётся неизменной, как и сумма нижних индексов, что отражает сохранение заряда.

Скорости распада радиоактивных ядер сильно различаются у разных нуклидов и не зависят от внешних условий, таких, например, как температура и давление. Скорость всех реакций радиоактивного распада прямо пропорциональна массе распадающегося вещества. Для таких реакций зависимость массы вещества от времени $m(t)$ имеет вид:

$$m(t) = m(0)e^{-kt},$$

где $m(0)$ — масса в начальный момент времени, $e = 2,72$ — основание натуральных логарифмов, k — постоянная распада, которая характеризует его скорость: чем больше k , тем быстрее распадается вещество.

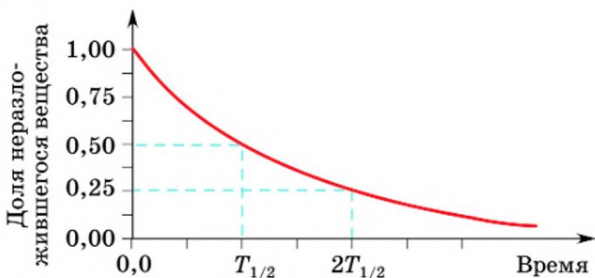


Рис. 126. Зависимость массы радиоактивного вещества от времени. За время $T_{1/2}$ распадается половина от исходного количества вещества, за время $2T_{1/2}$ — три четверти (половина + половина от оставшейся половины) и т. д.

В реакциях радиоактивного распада за одинаковые промежутки времени разлагаются равные доли вещества. Время, за которое самопроизвольно распадается половина исходного количества, называют *периодом полураспада* $T_{1/2}$ (рис. 126). Он связан с постоянной распада k соотношением:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

С помощью периода полураспада зависимость массы радиоактивного вещества от времени можно представить в виде:

$$m(t) = m(0) \left(\frac{1}{2} \right)^{t/T_{1/2}}.$$

Для разных нуклидов период полураспада может составлять от 10^{-10} с до 10^{10} лет. Например, для урана-238 $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет, этот изотоп распадается медленно. Для радия-226 $T_{1/2} = 1600$ лет, поэтому активность радия больше, чем урана. Чем меньше $T_{1/2}$, тем быстрее протекает радиоактивный распад.

Радиоактивные изотопы широко используют в различных областях науки и техники. С их помощью определяют утечку жидких и газообразных веществ из водопроводов и трубопроводов. Для этого в контролируемую жидкость или газ добавляют короткоживущие изотопы. Резкое увеличение уровня излучения на поверхности указывает место утечки жидкости.

Радионуклиды применяют в медицине. Ионизирующее излучение способно разрушать живые ткани. Ткани злокачественных опухолей более чувствительны к облучению, чем здоровые ткани. Это позволяет лечить онкологические заболевания γ -излучением (радиационная терапия), которое получают обычно с помощью кобальта-60.

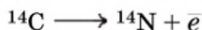
В *методе меченых атомов* радиоактивные изотопы позволяют проследить за перемещением лекарства в организме. Так, пациенту с большой щитовидной железой вводят препарат радиоактивного йода-131, а затем наблюдают за прохождением йода по его организму. Поскольку период полураспада йода-131 всего 8 дней, то его радиоактивность быстро уменьшается и он не наносит вреда больному.

Метод меченых атомов удобно использовать и для определения механизмов химических реакций. Так, с помощью меченого атома ^{18}O удалось показать, что кислород при фотосинтезе выделяется из воды, а не из углекислого газа.

Ещё одно применение радиоактивных нуклидов связано с определением возраста геологических объектов (*геохронология*). Один из наиболее распространённых методов — радиоуглеродный — основан на измерении содержания тяжёлого углерода ^{14}C . Этот радиоактивный нуклид непрерывно образуется в верхних слоях земной атмосферы при бомбардировке атомов азота нейтронами, входящими в состав космических лучей:



В форме оксида углерода(IV) тяжёлый углерод поглощается всеми растениями в процессе фотосинтеза, а также попадает в организм животных, питающихся этими растениями. Там он распадается, испуская β -частицы:



с периодом полураспада 5715 лет.

Содержание углерода-14 в живых тканях постоянно, так как убыль тяжёлого углерода за счёт радиоактивного распада компенсируется его непрерывным поступлением в организм из окружающей среды. Когда организм погибает, поглощение им тяжёлого углерода прекращается, а уже имеющийся ^{14}C распадается. Измеряя содержание радиоактивного углерода в исследуемом образце (путём подсчёта числа β -распадов в единицу времени), можно определить его возраст.

Преобразования ядер могут происходить не только самопроизвольно, но и при их бомбардировке другими ядрами или элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом в 1919 г. при бомбардировке ядер азота α -частицами:



С помощью ядерных реакций были синтезированы техний, франций, астат, а также все элементы с порядковыми номерами выше 93. Элемент с наибольшим известным порядковым номером 118 впервые был получен в 2002 г. в Дубне (Россия) в количестве всего одного ядра. В эксперименте, который длился четыре месяца, мишень, содержащую ядра калифорния ^{249}Cf , непрерывно бомбардировали ядрами кальция ^{48}Ca . Полученный изотоп 118-го элемента в течение всего нескольких миллисекунд испытал три последовательных α -распада и превратился в более устойчивое ядро 112-го элемента.

Выделяют два основных типа ядерных реакций: деление и синтез. При делении тяжёлые ядра расщепляются на более лёгкие под действием нейтронов. Например, при облучении медленными нейтронами ядра урана-235 распадаются на ядра криптона и бария (рис. 127):



При этом выделяются несколько нейтронов, которые, в свою очередь, вызывают деление других ядер и т. д. В результате число нейтронов после каждого акта деления увеличивается в несколько раз, и начинается цепная реакция, которая приводит к выделению большого количества энергии. На реакциях деления ядер работают все атомные электростанции.

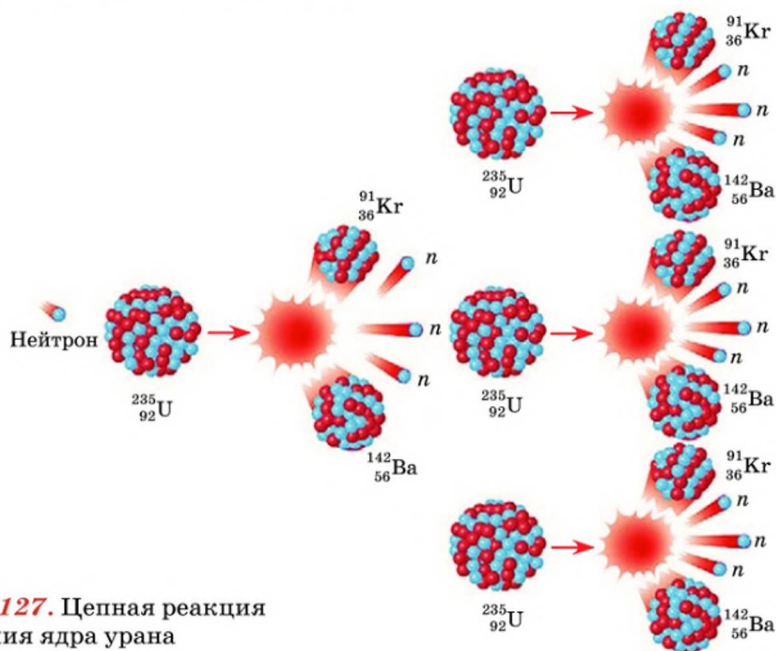
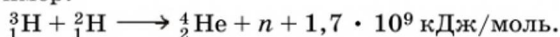


Рис. 127. Цепная реакция деления ядра урана

Ядерный синтез — реакция слияния лёгких ядер в более тяжёлые, сопровождающаяся выделением огромного количества энергии, например:



Ядерный синтез — основной источник энергии Солнца и других звёзд.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Приведите по одному примеру нуклидов, в которых: а) протонов больше, чем нейтронов; б) число протонов и нейтронов одинаково; в) протонов в 1,5 раза меньше, чем нейтронов.
- Напишите уравнения ядерных реакций, происходящих при синтезе и распаде ядер 118-го элемента.
- Составьте полные уравнения искусственных ядерных реакций:
а) ${}^{14}_7\text{N} + n \longrightarrow ?_?^? \text{C} + p$;
б) ${}^{15}_7\text{N} + {}^{249}_{98}\text{Cf} \longrightarrow ?_?^? \text{Db} + 3n$,
заменив знаки вопроса необходимыми числами.
- Элементы с порядковыми номерами 114—116 были открыты в Дубне в результате следующих реакций:
 $?? + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{288}_{114}\text{Fl} + 4n$;
 ${}^{243}_{95}\text{Am} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{287}_{115}\text{Mc} + ?$;
 ${}^{248}_{96}\text{Pu} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow ?_{116}^? \text{Lv} + 4n$.
Составьте полные уравнения ядерных реакций, заменив знаки вопроса соответствующими числами или символами химических элементов.
- При археологических раскопках были найдены останки, содержание ${}^{14}\text{C}$ в которых составляет 25% от нормального. Каков возраст останков?
- Природный уран представляет собой смесь изотопов ${}^{238}\text{U}$ (99,3%, $T_{1/2} = 4,5$ млрд лет) и ${}^{235}\text{U}$ (0,7%, $T_{1/2} = 700$ млн лет). Считая, что при рождении Земли исходное число атомов обоих изотопов урана было одинаковым (${}^{235}\text{U} : {}^{238}\text{U} = 1 : 1$), оцените возраст Земли.
- В результате серии последовательных радиоактивных распадов уран-235 превращается в свинец-207. Сколько α - и β -распадов включает эта серия ядерных превращений?

§ 51 Элементарные понятия квантовой механики

Химические и физические свойства веществ зависят от их строения. Современная теория строения атомов и молекул основывается на *квантовой механике*, которая специально предназначена для описания свойств микроскопических объ-

ектов. Квантовая механика — это раздел физики, изучающий законы движения микрочастиц.

Слово «квант» обозначает «скачок». Одно из отличий квантовой механики от классической, описывающей движение макроскопических объектов, состоит в том, что некоторые физические величины в квантовой механике изменяются не непрерывно, а скачком, т. е. могут принимать лишь дискретные значения. Среди таких величин наибольшее значение имеет энергия. Уровни энергии атомов и молекул можно измерить экспериментально. По закону сохранения энергии при переходе с одного энергетического уровня на другой возможно поглощение или испускание светового излучения (рис. 128), если энергия кванта света равна разности между этими уровнями:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1,$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, ν — частота света. При переходе с более низкого на более высокий уровень свет поглощается, в обратном переходе — испускается. Если энергия уровней дана в расчёте на 1 моль молекул, то и квантов света тоже должен быть 1 моль:

$$N_A h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — постоянная Авогадро).

Длина волны света λ связана с его частотой: $\lambda = c/\nu$, где $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с — скорость света. Таким образом, при переходе с одного уровня энергии на другой испускается или поглощается свет длиной волны:

$$\lambda = \frac{hcN_A}{\Delta E}.$$

Измеряя длины волн различных переходов, можно определить уровни энергии в изучаемой системе. На этом основаны спектроскопические методы определения строения вещества.

Микроскопические объекты, изучаемые квантовой механикой, такие как электрон, имеют двойственную — корпускулярно-волновую — природу. В зависимости от того, какие эксперименты с ними проводятся, они могут вести себя и как частица, и как волна. Например, как частица электрон обла-

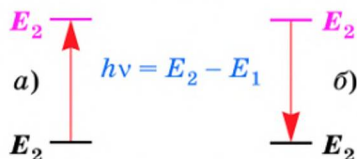


Рис. 128. Поглощение (а) и испускание (б) света при переходах между энергетическими уровнями

дает определённой массой и зарядом; в то же время движущийся электрон проявляет волновые свойства и характеризуется способностью к дифракции.

Электрон может проявлять свойства частицы или волны в зависимости от того, какие эксперименты с ним проводят. Между корпускулярными и волновыми свойствами электрона существует связь, которую количественно выражает *соотношение де Бройля*:

$$\lambda = h/p,$$

где λ — длина волны электрона, $p = mv$ — его импульс, т. е. произведение массы на скорость, h — постоянная Планка.

Другое важное свойство электрона связано с его микроскопичностью. Представим себе, что мы хотим определить положение электрона. Для этого необходимо чем-то на него подействовать, так как любое измерение требует взаимодействия с измеряемым объектом. Например, для измерения глубины океана надо послать в сторону дна звуковой сигнал и измерить время, через которое сигнал отразится от дна и вернётся обратно. Точно так же для определения положения электрона надо послать в его сторону какой-то сигнал и посмотреть, как изменится этот сигнал после действия на электрон.

Принципиальная разница между электроном и морским дном состоит в том, что положение морского дна не изменяется от того, что мы на него подействовали, т. е. измерение является «невозмущающим». В то же время электрон настолько мал, что измерить его скорость или положение и при этом не изменить его свойства невозможно. Чем точнее мы производим измерение, связанное с электроном, тем сильнее наше воздействие на него и тем сильнее свойства электрона меняются после измерения.

Это свойство присуще не только электрону, но и другим микрочастицам. Оно выражается *принципом неопределённости Гейзенберга*: у квантовых объектов невозможно одновременно точно измерить координату и импульс. Чем точнее мы измеряем импульс, тем больше неопределённость в координате, и наоборот. Математическим выражением этого принципа служит соотношение Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где Δx — погрешность измерения координаты, Δp — погрешность измерения импульса, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка с чертой.

Чем легче частица, тем в большей степени она проявляет квантово-механические свойства. Это видно из соотношения Гейзенберга, если в нём неопределённость импульса заменить на неопределённость скорости:

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2m}.$$

Невозможность точно измерить и координату, и скорость означает, что движение микрочастиц нельзя описывать с помощью траекторий, т. е. линий, показывающих точное положение частицы в любой момент времени. Но если очень точно измерить координату электрона в некоторый момент, то после этого измерения в следующий момент он может оказаться где угодно.

Взамен траекторий, на которых базируется классическое описание движения, квантовая механика позволяет рассчитать вероятность того или иного события, например обнаружения частицы в некоторой области.

Рассмотрим пример. Пусть квантовая механика предсказывает, что вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома равна 90%. Возьмём 1000 совершенно одинаковых атомов и измерим положение электрона в них. Примерно в 900 атомах мы обнаружим электрон вблизи ядра, а в 100 атомах его там не будет, хотя все атомы неотличимы друг от друга. Это основное отличие квантовой механики от классической. Классическая механика позволяет делать точные предсказания, а квантовая механика — только с некоторой вероятностью.

Вероятность любого состояния микроскопической системы можно рассчитать, если известна её волновая функция $\Psi(x)$, где x обозначает координаты системы. Квадрат модуля этой функции $|\Psi(x)|^2$ пропорционален вероятности нахождения системы в точке x . Энергия и волновая функция вместе дают максимально полное, в рамках квантовой механики, описание микросистем, таких как атомы или молекулы. Для этого требуется решить уравнение Шрёдингера для волновой функции. Вы научитесь это делать, когда станете студентами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие две формулы из этого параграфа кажутся вам наиболее важными?
2. Перечислите основные отличия квантовой механики от классической.

3. У какой из частиц — протона или электрона — больше выражены квантовые свойства? Почему?
4. Оцените минимальную неопределённость скорости электрона в атоме водорода. *Указание.* Если неизвестна область локализации электрона в атоме, то неопределённость его координаты можно принять равной радиусу атома.
5. Не проводя вычислений, расположите следующие частицы в порядке увеличения минимальной неопределённости их скорости, $\Delta v_{\text{мин}}$:
 - а) электрон в молекуле H_2 ;
 - б) атом водорода в молекуле H_2 ;
 - в) протон в ядре атома углерода;
 - г) молекула H_2 в нанотрубке;
 - д) молекула O_2 в комнате шириной 5 м.

§ 52 Электронные конфигурации атомов

Одно из важнейших приложений квантовой механики в химии — описание электронного строения атомов. Вы уже знакомы с такими понятиями, как «электронная конфигурация», «энергетический уровень». Теперь мы введём эти понятия более строго, на основе квантовой механики. Рассмотрим электронное строение атомов, начиная с простейшего — атома водорода.

Единственный электрон атома водорода движется вокруг ядра с зарядом $+1$, которое считают неподвижным. ***Состояние электрона в атоме водорода описывают волновой функцией, которую называют орбиталью.***

Каждая орбиталь характеризуется тремя квантовыми числами — n (главным), l (орбитальным) и m_l (магнитным), которые подчиняются следующим правилам.

1) *Главное квантовое число n* определяет общую энергию электрона на данной орбитали (номер энергетического уровня). Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty.$$

Главное квантовое число ∞ означает, что электрон удаляется из атома, который превращается в ион. Совокупность всех орбиталей с одним и тем же значением n называют *энергетическим уровнем*. Уровень с номером n содержит n^2 орбиталей, на каждой из которых размещается не более двух электронов.

2) *Орбитальное квантовое число l* характеризует форму орбитали. Оно может принимать любые целые значения от 0 до $n - 1$:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1,$$

всего n разных значений.

Орбитали с $l = 0$ называют s -орбиталями, с $l = 1$ — p -орбиталями, с $l = 2$ — d -орбиталями, с $l = 3$ — f -орбиталями.

Все орбитали с одинаковыми значениями n и l называют *подуровнем*, например $3s$ -подуровень, $4p$ -подуровень и т. д. Подуровень с квантовым числом l содержит $(2l + 1)$ орбиталей.

3) *Магнитное квантовое число* m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве. При заданном числе l оно может принимать любые целые значения от $-l$ до $+l$, включая 0.

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l.$$

Каждая орбиталь представляет собой четырёхмерный объект: три координаты и значение самой функции. Наглядно изобразить такую функцию невозможно, поэтому пользуются различными проекциями.

Волновую функцию электрона в атоме можно представить в виде произведения двух функций — радиальной (зависит от расстояния до ядра) и угловой. Рассмотрим угловые части функции. s -Орбитали от углов не зависят, поэтому угловая часть представляет собой сферу. Произведение угловой и радиальной частей представляют в виде поверхности уровня — поверхности, на которой значение всей волновой функции одно и то же. Привычные для всех сферические изображения s -орбиталей — это и есть поверхности уровня (рис. 129).

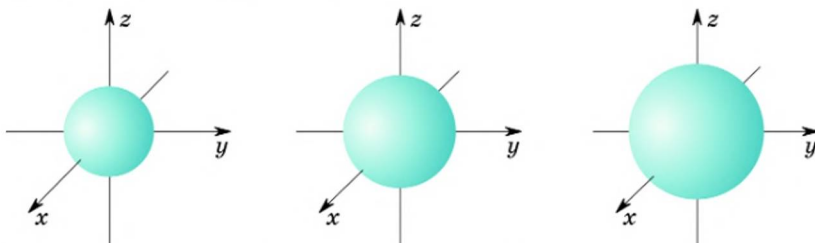


Рис. 129. Поверхности уровня для $1s$ -орбитали. (Где значение функции наибольшее?)

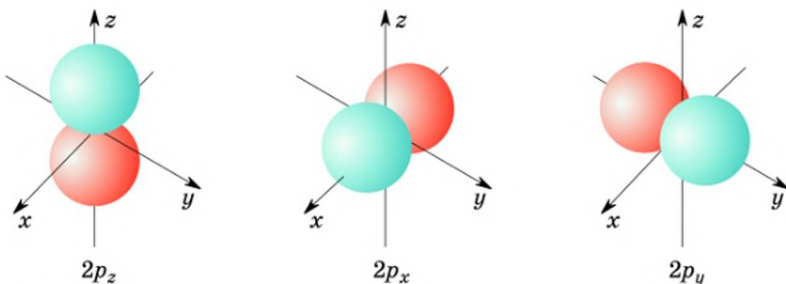


Рис. 130. Поверхности уровня $2p$ -орбиталей

Поверхности уровня для p - и d -орбиталей также имеют знакомый вам вид (рис. 130 и 131). Менее привычны изображения f -орбиталей (рис. 132).

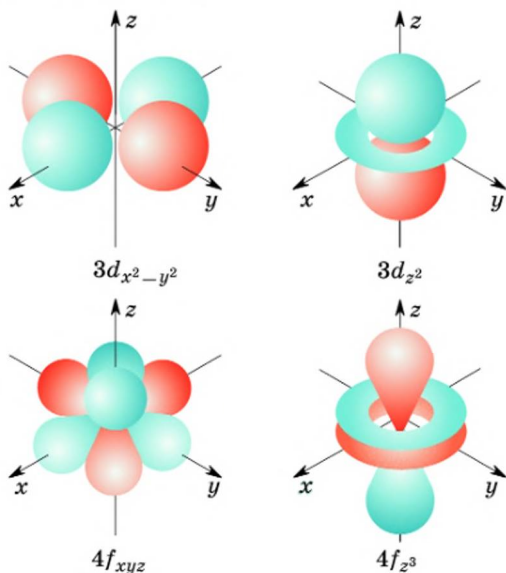


Рис. 131. Поверхности уровня некоторых $3d$ -орбиталей

Рис. 132. Поверхности уровня некоторых $4f$ -орбиталей

Уровни энергии в атоме водорода зависят только от главного квантового числа n :

$$E_{nlm} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ.}$$

Это означает, что энергии $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей одинаковы. Например, энергии низших орбиталей атома водорода:

$$E=0 \text{ —————}$$

.....

<u>3s</u>	<u>3p</u>	<u>3d</u>	...
<u>2s</u>	<u>2p</u>		
<u>1s</u>			

В этом отношении атом водорода уникален: во всех остальных атомах энергии зависят не только от главного, но и от побочного квантового числа l .

В атомах, содержащих больше одного электрона, взаимное отталкивание электронов значительно усложняет описание. При этом классификация электронных орбиталей и уровней энергии по квантовым числам сохраняется.

Состояние электрона в атоме определяется *пятью* квантовыми числами. Квантовые числа n , l и m_l описывают орби-

таль, на которой находится электрон. Ещё два квантовых числа характеризуют собственно электрон.

Спин s — собственный момент импульса электрона. Это чисто квантовое свойство электрона, которое не имеет классических аналогов и не связано с движением в пространстве. Спин всех электронов равен $1/2$.

Магнитное спиновое число m_s — проекция спина на ось z . Она может иметь лишь два значения:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Поскольку спин электрона s — величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о четырёх квантовых числах.

Химические свойства элементов определяются электронной конфигурацией атома, т. е. распределением электронов по орбиталям. Оно строится на трёх базовых принципах.

1. Принцип Паули: *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы.*

Любые два электрона должны различаться хотя бы одним из квантовых чисел — n , l , m_l или m_s . Если два электрона находятся на одной орбитали, то числа n , l и m_l у них одинаковы. Следовательно, электроны должны отличаться проекцией спина: один электрон имеет $m_s = +1/2$, другой — $m_s = -1/2$. Поскольку магнитное спиновое число может принимать только два значения, то на каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

Из принципа Паули следует, что на каждом s -подуровне может быть не больше двух электронов, на p -подуровне (3 орбитали) — шести, на d -подуровне (5 орбиталей) — десяти и на f -подуровне (7 орбиталей) — четырнадцать электронов.

2. Принцип наименьшей энергии определяет последовательность заполнения орбиталей электронами: *в основном состоянии атома каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной.* Основное состояние — это наиболее устойчивое состояние атома, в котором электроны занимают орбитали с наименьшей энергией (рис. 133).

Для того чтобы применять этот принцип, надо знать относительные энергии орбиталей. В многоэлектронных атомах энергия орбиталей увеличивается в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

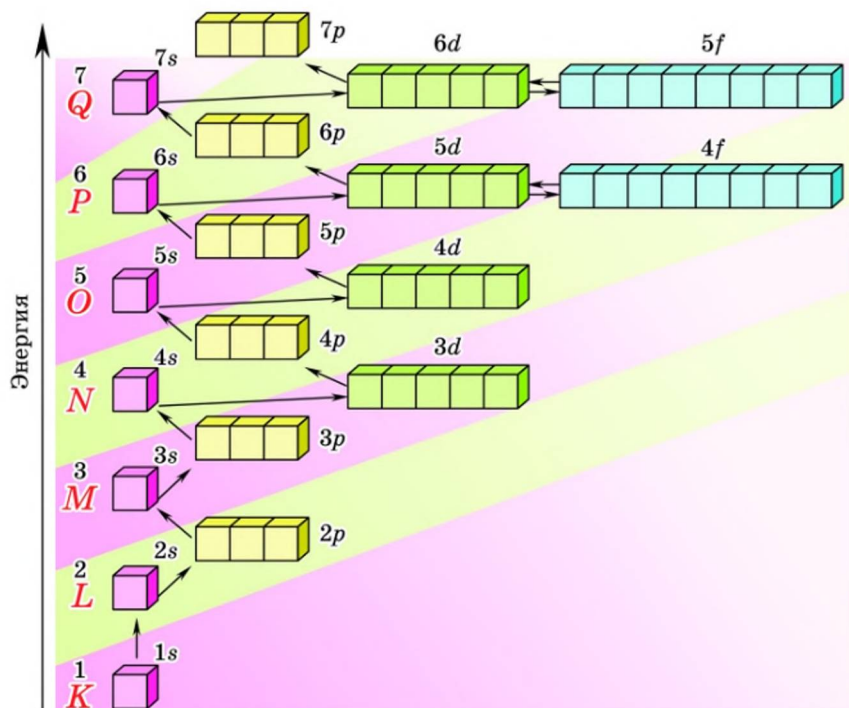


Рис. 133. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

Обратите внимание на то, что в пределах одного энергетического уровня орбитали с разным квантовым числом l , например $2s$ и $2p$, имеют разную энергию. Это происходит из-за отталкивания электронов. В пределах одного подуровня, т. е. при заданных n и l , энергии орбиталей одинаковы, как и в атоме водорода. Например, все пять $3d$ -орбиталей характеризуются одним и тем же значением энергии*.

3. Правило Хунда утверждает, что *в основном состоянии атом имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определённого подуровня*. Например, если на $2p$ -подуровне находятся три электрона, то они должны находиться на трёх разных орбиталях.

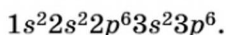


* Это имеет место только в отсутствие внешних электрических и магнитных полей. Если атом (или ион) окружён другими атомами, как, например, в комплексных соединениях, энергии орбиталей в пределах подуровня изменяются.

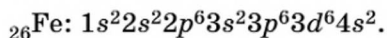
Принцип наименьшей энергии и правило Хунда могут нарушаться в возбуждённых состояниях атома, в этих случаях электроны могут занимать любые существующие орбитали. Принцип Паули справедлив всегда, в любых электронных состояниях.

Электронные конфигурации положительных и отрицательных ионов строят из электронных конфигураций атомов путём удаления электронов с высшей заполненной орбитали или их добавления к низшей вакантной орбитали.

Построим, используя приведённые выше правила, электронные конфигурации основного состояния атома железа и иона Fe^{3+} . Атом железа ($Z = 26$) содержит 26 электронов. Используя принцип наименьшей энергии, заполним электронами пять низших подуровней в порядке увеличения их энергии:

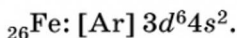


Использовано 18 электронов, что соответствует электронной конфигурации благородного газа аргона. Осталось восемь электронов: два из них занимают $4s$ -подуровень, а шесть — $3d$ -подуровень. Полная электронная конфигурация атома железа имеет вид:



Такой порядок записи отвечает последовательному увеличению энергии орбиталей.

Иногда её записывают в сокращённом виде, обозначая конфигурацию внутренних электронов символом соответствующего благородного газа в квадратных скобках:



В соответствии с правилом Хунда шесть $3d$ -электронов размещены по пяти орбиталям так, что число неспаренных электронов максимально.



Конфигурация иона Fe^{3+} получается из конфигурации атома удалением трёх электронов, имеющих наибольшую энергию и расположенных на высшей заполненной орбитали. У ионов переходных металлов $3d$ -орбиталь имеет более низкую энергию, чем $4s$, поэтому два электрона удаляют с $4s$ -орбитали, а последний — с $3d$. Конфигурация основного состояния иона железа:



Все пять валентных электронов неспарены — каждый располагается на отдельной $3d$ -орбитали.

Зная электронную конфигурацию, можно сделать ряд выводов о химических свойствах элемента: определить, является элемент металлом или неметаллом, установить характерные валентности и степени окисления, предсказать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений элемента в различных степенях окисления.

Из рассмотрения электронных конфигураций атомов наглядно прослеживается периодичность свойств элементов. Число электронов, находящихся на внешнем уровне в атомах элементов, располагающихся в порядке увеличения порядкового номера, периодически повторяется. Электронная конфигурация атома соответствует положению элемента в Периодической системе. Как правило, общее число валентных электронов равно номеру группы в коротком варианте таблицы. Например, сера S ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$) и хром Cr ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$) принадлежат VI группе, сера — главной подгруппе, хром — побочной. Номер периода равен главному квантовому числу валентных электронов: из приведённых выше конфигураций видно, что сера находится в 3-м периоде, а хром — в 4-м.

Химические свойства элементов определяются их электронными конфигурациями. Последовательность заполнения орбиталей задаётся соотношениями между квантовыми числами электронов в атоме, а они определяются решением квантово-механического уравнения Шрёдингера для электрона в атоме. Получается, что законы квантовой механики ответственны за все химические свойства окружающего нас мира. Если бы эти законы были хоть немного другими, то и окружающий мир изменился бы неузнаваемо.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расставьте в порядке увеличения энергии первые 32 орбитали атома гелия.
2. Объясните, почему максимальное число электронов, имеющих главное квантовое число n , равно $2n^2$.
3. Напишите электронные конфигурации следующих элементов: N, Si, Fe, Kr, Te, W.
4. Сколько неспаренных электронов содержат невозбуждённые атомы B, S, As, Cr?
5. Какие общие свойства имеют элементы Mn и Cl, находящиеся в одной группе Периодической системы?
6. Напишите электронную конфигурацию атомов фтора и магния в их первом возбуждённом состоянии.
7. Назовите два элемента, в атомах которых количество пар спаренных электронов равно количеству неспаренных электронов.

8. Электронная конфигурация атома аргона совпадает с электронными конфигурациями ионов нескольких элементов. Назовите четыре таких иона.
9. Атом химического элемента имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Укажите номер периода, номер группы в Периодической системе и максимальную степень окисления элемента.
10. Какие ионы могут иметь следующие электронные конфигурации: а) $1s^2$; б) $[\text{Ar}] 3d^2$; в) $[\text{Ar}] 3d^{10}$; г) $[\text{Kr}] 4d^8$?

§ 53 Ковалентная связь и строение молекул

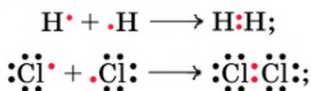
Электронная структура атомов определяет их способность взаимодействовать друг с другом с образованием химических связей. Напомним, что

химическая связь — это взаимодействие атомов, осуществляемое путём обмена электронами или перехода электрона от одного атома к другому.

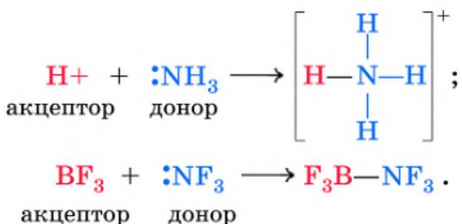
В зависимости от того, каким образом происходит взаимодействие атомов, различают несколько типов химической связи — ковалентная, ионная, водородная, металлическая.

Практически все вещества молекулярного строения образованы ковалентными связями. Ковалентная связь реализуется за счёт формирования общих электронных пар, принадлежащих обоим атомам. Общая пара электронов может быть получена двумя способами:

1) каждый из атомов отдаёт в общее пользование по одному электрону (*обменный механизм*):

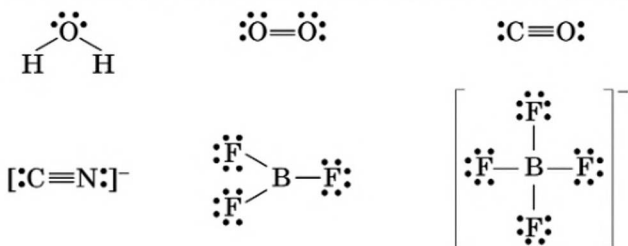


2) один атом отдаёт в общее пользование два электрона, а другой — ни одного (*донорно-акцепторный механизм*):



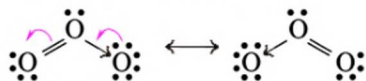
Общие электроны могут быть распределены не только между двумя, но и между несколькими атомами, давая делокализованные связи, как, например, в ароматической системе бензола. Возможно также формирование кратных связей с участием двух или трёх пар электронов. Приведите примеры молекул с двойной и тройной связями. Атомы переходных элементов могут быть соединены друг с другом даже четверной и пятерной связью!

Обобществляя электроны, атом стремится дополнить свою электронную оболочку до восьмиэлектронной, которую имеют благородные газы. Такую восьмиэлектронную оболочку называют октетом. Утверждение о том, что атом стремится приобрести октет, называют правилом октета. Оно было сформулировано американским химиком Г. Льюисом в начале XX в. Модель молекулы, в которой у каждого атома указаны все его валентные электроны, называют Льюисовой структурой.



Каждую общую пару электронов обычно изображают чёрточкой между атомами.

Строение некоторых молекул нельзя описать единственной структурой Льюиса. Например, известно, что молекула озона O_3 симметрична: два из трёх атомов кислорода в ней одинаковы. Поэтому озон представляют с помощью двух структур — их называют резонансными.



При рассмотрении ковалентных связей в молекуле, ионе, кристалле используют понятие «валентность».

Валентность — число ковалентных связей, образованных атомом в соединении.

Под числом связей подразумевают число общих пар электронов. В структурной формуле соединения, где химические связи изображены чёрточками, число чёрточек, отходящих от данного атома, равно его валентности. Например, атом

кислорода в молекулах оксидов углерода CO и CO_2 имеет валентность III и II соответственно, а атом углерода — валентность III и IV соответственно:



Понятие «валентность» в той формулировке, которая дана выше, применимо только к соединениям с ковалентными связями или к молекулам в газовой фазе.

Химическая связь образуется между атомами только в том случае, если энергия молекулы меньше, чем энергия атомов, из которых она состоит. В двухатомных молекулах зависимость энергии молекулы от расстояния между ядрами атомов изображают энергетическими кривыми (рис. 134). При больших расстояниях атомы не взаимодействуют друг с другом, поэтому все энергетические кривые стремятся к пределам, соответствующим энергии изолированных атомов. При малых расстояниях определяющим является взаимное отталкивание ядер, которое увеличивает энергию и препятствует сближению ядер.

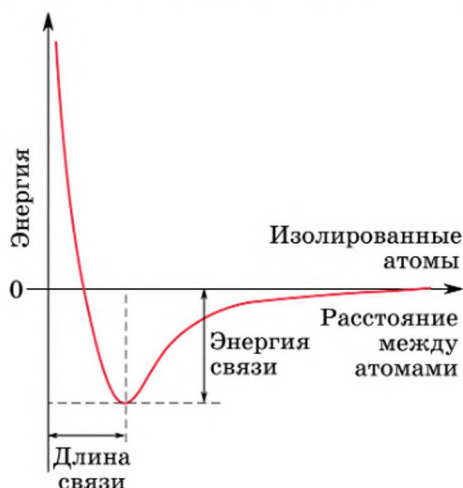


Рис. 134. Зависимость энергии молекулы H_2 от расстояния между ядрами атомов водорода. Минимум энергии достигается при равновесном расстоянии между ядрами

Молекула наиболее устойчива в той области, где её энергия минимальна: соответствующее **расстояние между ядрами называют длиной связи**. Как правило, длина связи составляет 0,1—0,3 нм. Самая маленькая длина связи в молекуле H_2 (0,074 нм).

Половину длины связи в двухатомной молекуле простого вещества называют ковалентным радиусом атома. Наименьший ковалентный радиус — у атома водорода, он равен 0,037 нм.

Разницу между энергией атомов при больших расстояниях и энергией молекулы в минимуме энергетической кривой называют *энергией химической связи*:

$$E_{\text{св}} = E(\infty) - E_{\text{min}}.$$

Чем больше энергия связи, тем труднее разорвать молекулу на атомы и тем прочнее химическая связь. Энергия одинарных ковалентных связей составляет обычно 150—350 кДж/моль, двойные и тройные связи значительно прочнее. Наибольшая энергия связи в молекуле CO — 1076 кДж/моль.

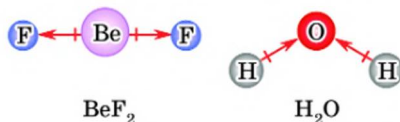
Кроме энергии, ковалентные связи в молекулах характеризуют полярностью, которая показывает степень смещения общей электронной пары к одному из атомов.

Полярность оценивают с помощью дипольного момента $\vec{\mu}$. Это векторная величина; длина вектора равна произведению длины связи l (т. е. расстояния между ядрами атомов) на значение частичного заряда q , который образуется на атомах при смещении связи к одному из них:

$$|\vec{\mu}| = l \cdot q.$$

Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. Чем больше разность электроотрицательностей двух атомов, тем выше дипольный момент и тем полярнее связь.

При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают *дипольный момент молекулы*. Молекулы с отличным от нуля дипольным моментом называют *полярными*. Например, молекула BeF_2 неполярна, а молекула H_2O полярна.

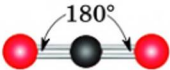
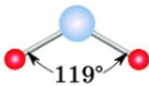
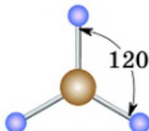
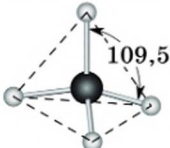
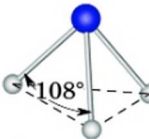
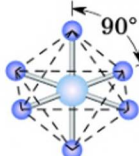


В обеих молекулах каждая химическая связь полярна, т. е. электронная пара смещена к одному из атомов (показано стрелками), но в неполярной молекуле центры положительного и отрицательного зарядов совпадают, т. е. дипольные моменты разных связей компенсируют друг друга.

Геометрическая форма молекул определяется длинами связей и валентными углами. *Валентный угол* — это угол между линиями, соединяющими химически связанные атомы. Валентные углы в разных молекулах могут принимать значения в диапазоне от 60 до 180° (табл. 12). Форму многих простых молекул можно предсказать, если считать, что электронные пары, принадлежащие одному атому, максимально удалены друг от друга. При этом учитываются все электронные пары — и те, которые участвуют в образовании связей, и неподелённые. Например, в молекуле CO_2 атом углерода делит с двумя атомами кислорода по две пары

Таблица 12

Валентные углы в молекулах различной формы

Расположение ядер	Пример молекулы	Модель молекулы
Линейное	CO_2	
Угловое	SO_2	
Правильный треугольник	BF_3	
Тетраэдр	CH_4	
Треугольная пирамида	NH_3	
Октаэдр	SF_6	

электронов. Эти пары максимально удалены друг от друга, если угол между связями составляет 180° , т. е. в линейной молекуле.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Сколько электронов содержат следующие частицы: а) H_3O^+ ; б) NCl_3 ? Сколько из них принимают участие в образовании ковалентных связей?

- Изобразите Льюисовы структуры следующих молекул и ионов: HF , NH_3 , NF_3 , CF_4 , Cl_2 , N_2 , OH^- , NO , NO^+ , NO_2^+ , SO_2 . Какие из них не удовлетворяют правилу октета?
- Используя таблицу электроотрицательностей, определите, как изменяется полярность связей в ряду молекул: а) HF , HCl , HBr , HI ; б) NH_3 , PH_3 , AsH_3 .
- Из приведённого ниже списка укажите полярные и неполярные молекулы: CH_3Cl , CCl_4 , CO_2 , SO_2 , NH_3 , BF_3 , SF_6 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.
- Какие из приведённых веществ имеют молекулярное строение: CH_3NO_2 ; H_3PO_4 ; POCl_3 ; HCOONa ; N_2O_4 ; CH_3CHO ; $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$; COCl_2 ; K_2S ? Изобразите структурные формулы этих соединений, определите валентности и степени окисления атомов.
- По данным электронографического эксперимента, межъядерные расстояния в молекуле BI_3 равны: $r(\text{B—I}) = 0,210 \text{ нм}$, $r(\text{I—I}) = 0,364 \text{ нм}$. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле.

§ 54 Ионная связь. Строение ионных кристаллов

Если два атома, взаимодействующие между собой, сильно отличаются по электроотрицательности, происходит полный перенос одного или нескольких электронов от одного к другому и образуются два иона — положительный и отрицательный (рис. 135).

Ионная связь — электростатическое притяжение между ионами, образованными путём полного смещения электронной пары к одному из атомов.

Ионная связь образуется между атомами наиболее активных металлов (I и II группы Периодической системы) и неметаллов (VI и VII группы).

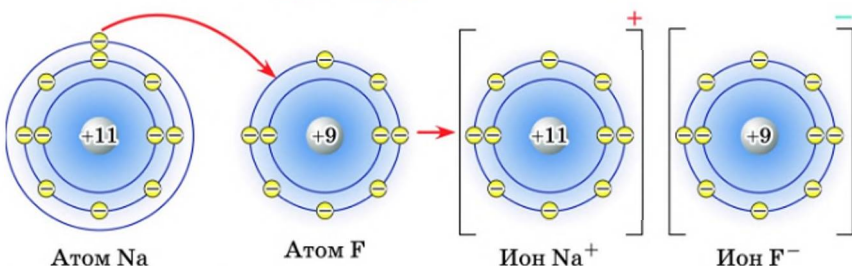
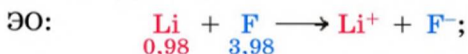


Рис. 135. Образование ионной связи

Под символами элементов в скобках указаны значения электроотрицательностей (ЭО) по шкале Полинга. Условно считается, что связь ионная, если разность ЭО двух атомов превышает 2. Например, фторид алюминия AlF_3 ($\Delta\text{ЭО} = 3,98 - 1,61 = 2,37$) проявляет свойства ионного соединения, тогда как остальные галогениды алюминия имеют больше ковалентный, чем ионный характер. Однако это условно. Чёткой границы между ионной и ковалентной полярной связью не существует.

Различие между ионной и ковалентной связью проявляется в распределении электронной плотности между атомами. В случае ковалентной неполярной связи электронная плотность распределена между обоими атомами симметрично (рис. 136, а), а в случае полярной связи — несимметрично (рис. 136, б). В ионном соединении электронная плотность полностью локализована на отрицательном ионе (рис. 136, в).

Вещества с ионным типом связи представляют собой кристаллы, которые состоят из огромного числа ионов. В этих кристаллах каждый положительный ион окружён несколькими отрицательными, а каждый отрицательный ион — несколькими положительными ионами (рис. 137). В ионных соединениях нет отдельных молекул. В отличие от ковалентной, ионная связь является ненаправленной и ненасыщаемой: каждый ион притягивается ко всем ионам противоположного знака, расположенным на любом расстоянии и в любом направлении. Формула ионного соединения выражает не состав молекулы, а отношение числа положительных и отрицательных ионов.

Поскольку число ионных связей в кристаллических веществах огромно, все ионы в кристалле прочно связаны друг

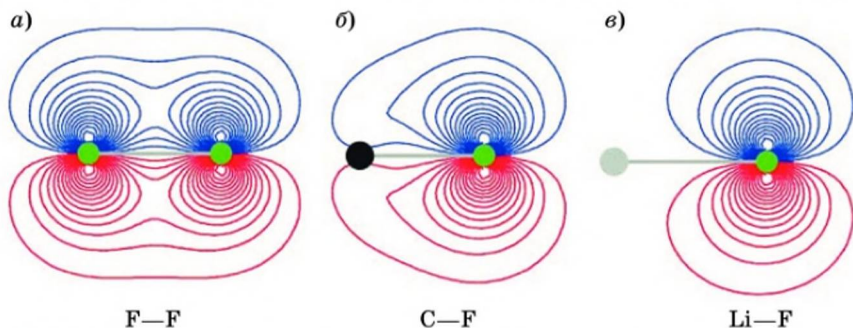


Рис. 136. Сравнение ковалентной (неполярной (а), полярной (б)) и ионной (в) связей. Электронная плотность изображена линиями уровня

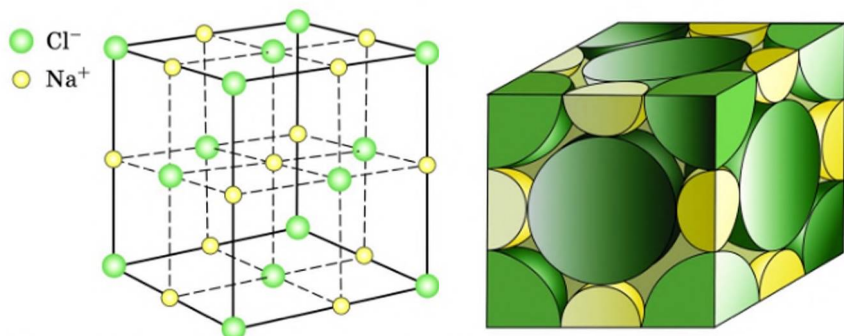


Рис. 137. Элементарная ячейка NaCl

с другом. Неудивительно, что практически все ионные соединения при комнатной температуре находятся в твёрдом состоянии. Многие из них плавятся и кипят лишь при сильном нагревании. Например, температура плавления поваренной соли (хлорида натрия, NaCl) равна 800 °С. Рекордсмен по тугоплавкости среди ионных соединений — оксид магния, MgO, который плавится при 2800 °С и кипит при 3600 °С.

Поскольку ионы в кристаллах неподвижны, ионные вещества в твёрдом состоянии не проводят электрический ток. Однако в расплаве ионы приобретают подвижность, поэтому жидкие вещества с ионным типом связи обладают электрической проводимостью.

Для описания строения ионных кристаллов используют модель, в которой ионы представляют заряженными сферами определённого радиуса. Эти сферы в кристаллах занимают фиксированные положения и формируют *кристаллическую решётку*, состоящую из огромного числа повторяющихся идентичных структурных единиц, называемых *элементарными ячейками*. Существует всего несколько принципиально различных типов элементарных ячеек, из которых мы рассмотрим только два структурных типа — NaCl и CsCl.

В кристаллической решётке NaCl элементарная ячейка имеет форму куба (см. рис. 137). Отрицательные ионы Cl^- расположены в вершинах куба и в серединах всех его граней, а положительные ионы Na^+ — в серединах всех рёбер и в центре куба. Такую упаковку называют *кубической гранецентрированной*.

Число ближайших соседей иона в решётке называют *координационным числом*. В кристалле NaCl каждый ион имеет шесть ближайших соседей противоположного заряда, поэтому координационное число ионов Na^+ и Cl^- равно 6.

Рассчитаем число ионов, содержащихся в элементарной ячейке. Каждая вершина куба в кристалле принадлежит одновременно восьми соседним элементарным ячейкам, поэтому от каждого иона, находящегося в вершине, на долю одной ячейки приходится $1/8$. Аналогично ион, находящийся на ребре куба, даёт вклад в ячейку, равный $1/4$, а на грани — $1/2$.

В элементарной ячейке NaCl восемь ионов Cl^- находятся в вершинах, а шесть — на гранях. Число ионов хлора на одну ячейку:

$$N(\text{Cl}^-) = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4.$$

12 ионов Na^+ находятся на рёбрах куба, а один — в его центре. Число ионов натрия на одну ячейку:

$$N(\text{Na}^+) = 12 \cdot 1/4 + 1 = 4.$$

Таким образом, в каждой элементарной ячейке содержится четыре формульные единицы NaCl. Кристаллическую решётку такого же типа имеют KBr, AgCl, MgO и другие соединения.

Параметры кристаллической решётки, в частности длину ребра элементарной ячейки, определяют методом дифракции рентгеновских лучей. Зная, как расположены ионы в ячейке, можно определить расстояние между центрами ионов и установить радиусы ионов (рис. 138). Измеренные таким образом ионные радиусы элементов главных подгрупп приведены на рисунке 139. Для сравнения указаны ковалентные радиусы нейтральных атомов. Заметьте, что радиусы положительных ионов намного меньше ковалентных радиусов, а радиусы отрицательных ионов — значительно больше их.

Ионные радиусы

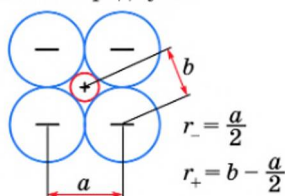


Рис. 138. Определение ионных радиусов

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
<div>Li 152</div> <div>Li⁺</div>	<div>Be 111</div> <div>Be²⁺</div>	<div>B 80</div> <div>B³⁺</div>	<div>C 77</div>	<div>N 75</div> <div>N³⁻ 171</div>	<div>O 73</div> <div>O²⁻ 140</div>	<div>F 71</div> <div>F⁻ 133</div>
<div>Na 186</div> <div>Na⁺</div>	<div>Mg 160</div> <div>Mg²⁺</div>	<div>Al 143</div> <div>Al³⁺</div>	<div>Si 118</div>	<div>P 110</div> <div>P³⁻ 212</div>	<div>S 103</div> <div>S²⁻ 184</div>	<div>Cl 99</div> <div>Cl⁻ 181</div>
<div>K 227</div> <div>K⁺</div>	<div>Ca 197</div> <div>Ca²⁺</div>	<div>Ga 122</div> <div>Ga³⁺</div>	<div>Ge 123</div>	<div>As 125</div> <div>As³⁺</div>	<div>Se 116</div> <div>Se²⁻ 198</div>	<div>Br 114</div> <div>Br⁻ 196</div>

Рис. 139. Радиусы некоторых ионов (в пм, 1 пм = 10⁻¹² м)

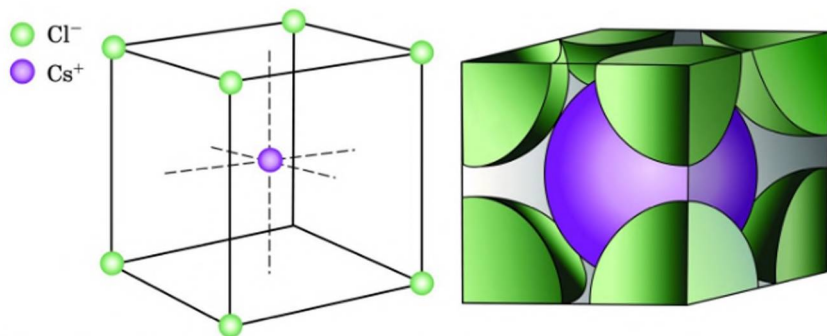
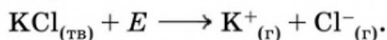


Рис. 140. Элементарная ячейка CsCl

Элементарная ячейка в кристаллах CsCl также имеет форму куба, в котором вершины заняты ионами Cl^- , а в центре расположен ион Cs^+ . Такую упаковку называют *кубической объёмно-центрированной*. Координационное число каждого иона равно 8, на каждую ячейку приходится одна формульная единица CsCl (рис. 140). Такую же кристаллическую структуру имеют CaS, NH_4Cl и некоторые другие соединения.

Устойчивость ионных кристаллов зависит от энергии кристаллической решётки E , т. е. энергии, необходимой для разделения кристалла на ионы и перевода их в газообразное состояние, например:



Большая часть энергии решётки (до 90%) приходится на кулоновское взаимодействие ионов — притяжение и отталкивание. Кроме него существенную роль играет отталкивание электронных оболочек соседних ионов.

Энергии ионных кристаллических решёток очень велики — именно поэтому ионные кристаллы плавятся и испаряются с большим трудом. В то же время решётку легко разрушить в обычных условиях, если использовать полярные растворители. Необходимая для разрушения энергия выделяется при взаимодействии молекул растворителя с ионами — это процесс называют *сольватацией*. Благодаря этому многие ионные соединения хорошо растворимы в воде и других полярных растворителях.

Сопоставляя энергетические эффекты сольватации и разрушения решётки, можно показать, что в ряду однотипных соединений соли с ионами близкого размера, как правило, хуже растворимы в воде, чем те, у которых размеры ионов сильно различаются. Например, в ряду MgSO_4 — CaSO_4 — SrSO_4 — BaSO_4 по мере увеличения радиуса катиона растворимость солей уменьшается.

1. Приведите формулы двух солей, в которых присутствуют как ионные, так и ковалентные связи.
2. Приведите формулы двух соединений — одно состава XY , другое XY_2 , состоящих из ионов с одинаковой электронной конфигурацией.
3. Какие из фторидов элементов 3-го периода имеют ионный характер?
4. Почему в группах с увеличением порядкового номера радиус ионов увеличивается?
5. Почему в периодах с увеличением порядкового номера радиус положительных ионов уменьшается?
6. Почему на рисунке 139 отсутствуют ионы H^+ , C^{4+} ?
7. Что означает термин «элементарная ячейка»?
- 8♦. Плотность твёрдого NaCl равна $2,17 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте длину ребра элементарной ячейки NaCl .
- 9♦. Длина ребра элементарной ячейки CsCl равна $0,411 \text{ нм}$. Рассчитайте плотность твёрдого CsCl .

§ 55

Металлическая связь.

Кристаллические решётки металлов

Все металлы — прекрасные проводники электричества. Это связано с тем, что некоторые электроны в них не принадлежат отдельным атомам, а свободно перемещаются по всему объёму металла. Атомы, предоставившие свои электроны в общее пользование, приобретают положительный заряд — становятся ионами. Эти ионы не могут перемещаться по кристаллу, они образуют кристаллическую решётку.

Металлическая связь — это связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая с помощью свободно движущихся общих электронов.

Подобно ионной, металлическая связь является ненаправленной и ненасыщаемой: все атомы металла взаимодействуют друг с другом посредством общих электронов.

Все твёрдые металлы образуют кристаллические решётки. В отличие от ионных кристаллов, решётки металлов состоят только из положительных ионов, которые приближённо считают сферическими.

Металлический радиус определяют как половину расстояния между ближайшими ядрами атомов (рис. 141). Свободное пространство между сферами в решётке называют *пустотами*. Размер и число пустот играют важную роль, так как при образовании сплавов в них могут помещаться атомы других металлов.

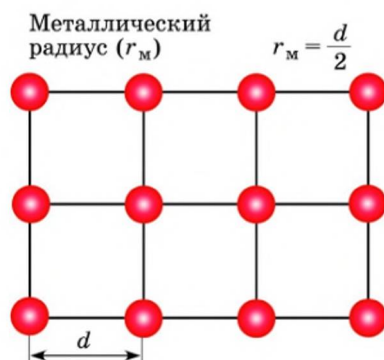


Рис. 141. Определение металлического радиуса

Как и у ионных кристаллов, в кристаллических решётках металлов можно выделить элементарные ячейки. Самая простая решётка у полония: атомы в элементарной ячейке расположены в вершинах куба (рис. 142, а). Такую ячейку

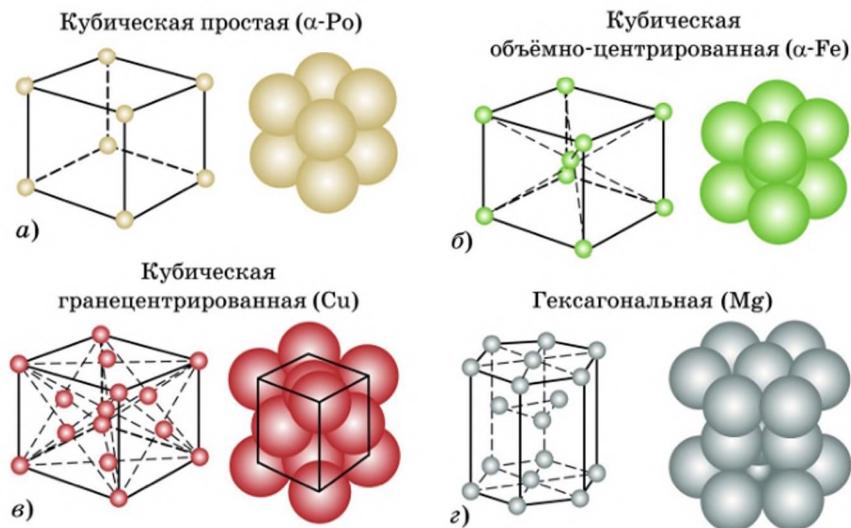


Рис. 142. Типы металлических кристаллических решёток

называют *примитивной кубической*. Пустоты в ней занимают почти половину объёма.

Элементарная ячейка α -железа также имеет форму куба, атомы в ней расположены не только в вершинах, но и в центре куба, поэтому такую решётку называют *кубической объёмно-центрированной* (рис. 142, б). Координационное число железа в ней равно 8, а пустоты занимают 32% объёма. Аналогичное строение имеют щелочные металлы, хром, барий, вольфрам. Максимально плотная упаковка сфер достигается в *кубической гранецентрированной* решётке. В её элементарной ячейке атомы расположены в вершинах куба и центрах граней. В этой решётке объём пустот составляет всего 26% от объёма кристалла, а каждый атом имеет 12 ближайших соседей (рис. 142, в). Такую кристаллическую структуру имеют благородные металлы: медь, серебро, золото, платина, а также кальций, алюминий и другие металлы.

В основе ещё одной плотнейшей упаковки лежит шестиугольник, поэтому её называют *гексагональной* (рис. 142, г). Она характерна для цинка, титана, магния и др.

Многие металлы в зависимости от температуры образуют кристаллические решётки разных типов. ***Существование твёрдых веществ в виде различных кристаллических структур называют полиморфизмом.*** Это явление было открыто в конце XVIII в. на примере карбоната кальция, для которого были обнаружены две разные кристаллические модификации — кальцит и арагонит (рис. 143).

Кальцит широко распространён в природе в виде мрамора, мела и известняка. Из горячих растворов CaCO_3 выделяется в виде арагонита — из него состоят жемчуг и перламутр. Кальцит и арагонит имеют одинаковый химический состав, но разное строение.

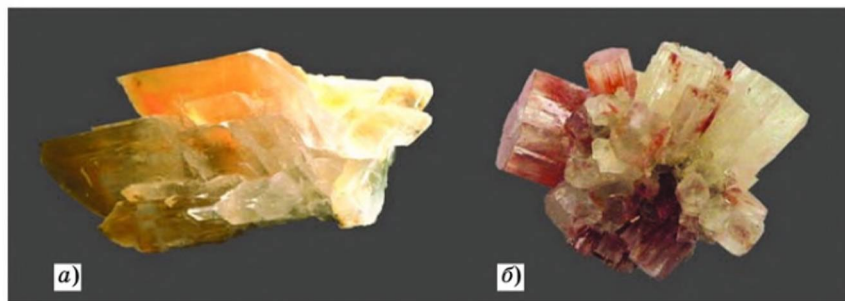


Рис. 143. Две полиморфные модификации карбоната кальция: а — кальцит; б — арагонит

Вода в твёрдом состоянии имеет девять кристаллических модификаций, из которых только одна — обычный лёд — устойчива при нормальных условиях, а остальные — при очень высоких давлениях. Все эти модификации по внешнему виду напоминают обычный лёд, отличаясь от него взаимным расположением молекул H_2O в решётке, а также прочностью связей между молекулами. Они имеют различную плотность и плавятся при разных температурах. Например, один из образцов, полученный при сильном сжатии обычного льда, имеет плотность, в полтора раза превышающую плотность воды. Оказалось, что такой лёд можно сделать горячим — он плавится лишь при температуре около 80°C , превращаясь в жидкость — обычную воду.

Полиморфизм простых веществ называют *аллотропией*. Так, титан образует две аллотропные (полиморфные) модификации: при комнатной температуре устойчива гексагональная плотнейшая структура, а при температурах выше 880°C — кубическая объёмно-центрированная. Чтобы отличать полиморфные структуры друг от друга, к ним добавляют греческие буквы. Структуры, устойчивые при комнатной температуре, обозначают буквой α , например $\alpha\text{-Ti}$ или $\alpha\text{-Fe}$, затем идут β , γ и далее по алфавиту. Полиморфные модификации отличаются друг от друга физическими свойствами — плотностью, теплоёмкостью и т. д.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что общего у металлической и ионной связей и чем они отличаются?
2. Чему равно координационное число атомов в примитивной кубической решётке?
3. Рассчитайте долю объёма пустот от общего объёма в кристаллической решётке полония.
4. Чему равно координационное число атомов в гексагональной плотнейшей структуре? Сколько атомов приходится на одну ячейку в этой структуре?

§ 56

Межмолекулярные взаимодействия

Химические связи основных типов (ковалентная, ионная, металлическая) довольно прочные: их энергия достигает нескольких сотен кДж/моль. Однако строение и свойства многих веществ определяются не только самыми прочными связями, но и более тонкими межмолекулярными взаимо-

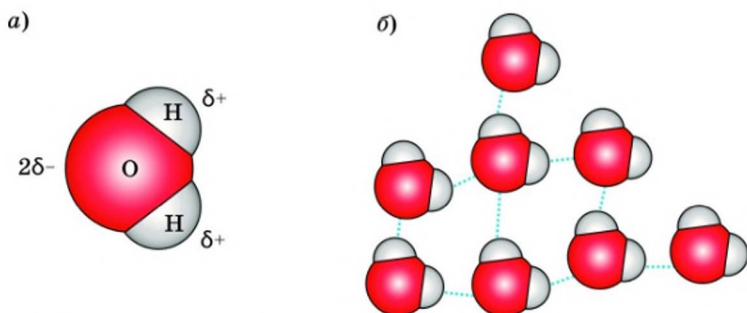


Рис. 144. Полярная молекула воды (а); образование водородных связей между молекулами воды (б)

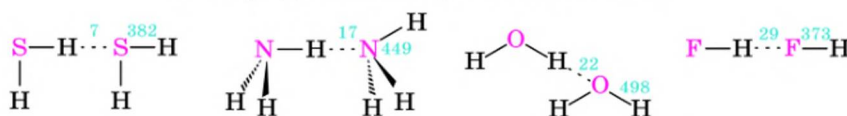
действиями. Эти связи определяют температуры плавления и кипения веществ молекулярного строения, а также некоторые их химические свойства. У твёрдых веществ молекулярного строения водородная и ван-дер-ваальсова связи обеспечивают устойчивость кристаллической решётки и влияют на её свойства — энергию и геометрию.

Водородная связь образуется между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородные связи между молекулами могут образовываться в тех случаях, когда атом водорода внутри полярной молекулы связан с электроотрицательным атомом (фтор, кислород, азот).

В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между молекулами воды. Связи $O-H$ в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда $2\delta^-$ на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд δ^+ и может взаимодействовать с неподелёнными парами электронов атома кислорода соседних молекул воды (рис. 144). Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным, таким, что даже в парах воды присутствуют димеры и тримеры состава $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ и т. д. В растворах же могут возникать длинные цепи ассоциатов $(H_2O)_n$.

Водородную связь схематично изображают точками или пунктиром между атомами. Водородная связь имеет отчасти электростатический, отчасти донорно-акцепторный характер. Энергия водородной связи составляет от 10 до 40 кДж/моль, что во много раз меньше энергии ковалентных

Сравнение энергий водородных и ковалентных связей в гидридах некоторых неметаллов



Цифры указывают значение энергии связи в кДж/моль

связей с участием атома водорода (схема 3). Тем не менее даже относительно непрочные водородные связи сильно влияют на строение, а также физические и химические свойства веществ.

Рассмотрим, например, температуры кипения водородных соединений элементов IV, V, VI и VII групп Периодической системы (рис. 145). На трёх из четырёх кривых обнару-

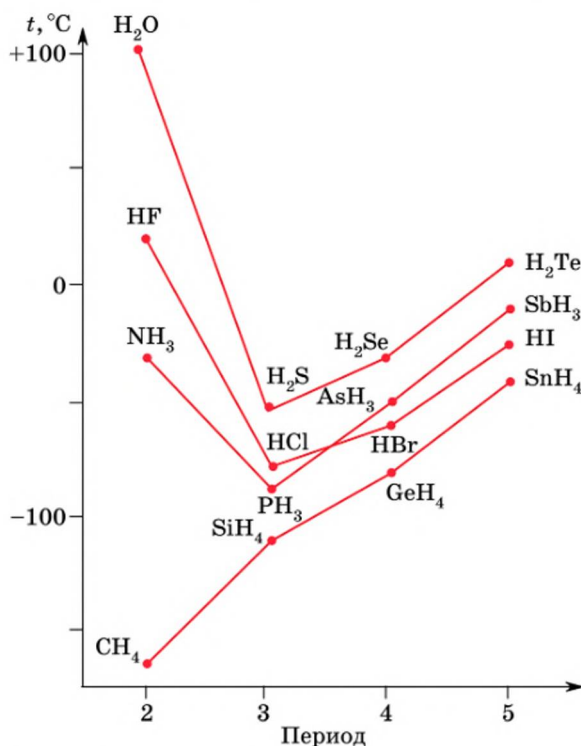


Рис. 145. Влияние водородной связи на температуры кипения гидридов различных элементов

живаются аномально высокие точки кипения для NH_3 , HF и H_2O , которые объясняются образованием водородных связей между молекулами этих веществ. Наиболее прочная водородная связь образуется между молекулами HF (фтор — наиболее электроотрицательный элемент), однако самая высокая температура кипения наблюдается у воды. Объясняется это тем, что число водородных связей в воде больше, чем во фтороводороде.

Ассоциация молекул благодаря водородным связям характерна и для органических соединений, содержащих полярные группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др. Например, для уксусной кислоты возникновение водородной связи может привести к объединению молекул в пары с образованием циклической димерной структуры, и молекулярная масса уксусной кислоты, измеренная по плотности пара, оказывается удвоенной (120 вместо 60).

Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы. Именно внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в формировании вторичной и третичной структур белков. Две спирали ДНК удерживаются вместе с помощью водородных связей между парами оснований.

Ван-дер-ваальсовой связью называют слабое притяжение между молекулами, не связанное с передачей электронов.

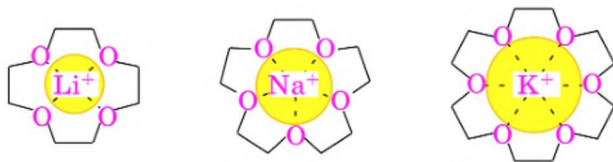
Это притяжение вызвано взаимодействием дипольных моментов молекул — постоянных (у полярных молекул) или наведённых, индуцированных (у неполярных).

Ван-дер-ваальсово притяжение действует между любыми молекулами и атомами, даже между атомами инертных газов. Оно тем сильнее, чем больше полярность молекулы и чем больше размер электронной оболочки. Так, ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами I_2 намного больше, чем аналогичное взаимодействие между молекулами H_2 . В целом, ван-дер-ваальсовы взаимодействия слабее водородной связи, их энергия меньше. Однако именно они вызывают переход газообразных веществ молекулярного строения в жидкое и далее в твёрдое состояние. Так, при охлаждении газообразного хлора образуются кристаллы, составленные из молекул Cl_2 , между которыми имеется дисперсионное взаимодействие. Ван-дер-ваальсовы силы обуславливают и такое важное явление, как адсорбция, т. е. взаимодействие газообразных или жидких веществ с поверхностью твёрдых веществ.

Межмолекулярные взаимодействия помогают объединить отдельные молекулы в сложные ансамбли, называемые *супрамолекулярными структурами*. Изучением химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей занимается новый, бурно развивающийся раздел науки, называемый *супрамолекулярной химией*.

Простейший пример супрамолекулярных структур — это комплексы типа «хозяин—гость».

Хозяином (рецептором) обычно выступает большая органическая молекула с полостью в центре, а гостем — более простая молекула или ион. Например, циклические полиэферы различного размера (краун-эфиры) довольно прочно связывают ионы щелочных металлов.



Для комплексов «хозяин—гость», как и вообще для всех супрамолекулярных структур, характерно наличие не одного, а нескольких связывающих центров у хозяина. В краун-эфирах эту роль выполняют атомы кислорода, обладающие неподелёнными электронными парами.

В супрамолекулярном ансамбле действует *принцип комплементарности*: геометрические структуры и электронные свойства хозяина и гостя взаимно дополняют друг друга. В краун-эфирах это проявляется в том, что диаметр полости должен соответствовать радиусу иона. Ионы большого размера не попадут в полость, а ионы маленького радиуса проскочат через неё и не смогут образовать связи с атомами кислорода.

Комплементарность позволяет хозяину осуществлять селективное связывание гостей строго определённой структуры. Комплексы с большим числом связей между комплементарными хозяином и гостем обладают высокой структурной организацией.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В каких из перечисленных веществ могут образовываться водородные связи: H_2 , CH_4 , CH_3OH , CH_3OCH_3 ?
2. Почему водородная связь в H_2S менее прочная, чем в H_2O ?
3. Можно ли утверждать, что водородная связь обладает направленностью; насыщенностью? Объясните.
4. В каком из нитрофенолов может существовать внутримолекулярная водородная связь? Как она влияет на температуру плавления этого вещества по сравнению с его изомерами?
5. Какие межмолекулярные силы действуют в следующих веществах: а) CH_4 ; б) CH_3I ; в) Cl_4 ; г) CH_3OH ?

6. Какое из двух веществ кипит при более высокой температуре: а) HBr или HI ; б) CF_4 или CCl_4 ; в) бензол или нафталин; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$? Почему? Какие силы действуют между молекулами этих веществ?
7. Объясните, почему температуры плавления и кипения инертных газов увеличиваются при движении вниз по группе.
8. Назовите по два вещества, обладающие следующими свойствами: а) они проводят электричество как в жидком, так и в твёрдом состоянии; б) они проводят электричество в жидком и не проводят в твёрдом состоянии; в) они не проводят электричество ни в жидком, ни в твёрдом состоянии. Укажите тип связи для каждой пары веществ.
9. Энергия диссоциации молекулы Cl_2 на атомы составляет 243 кДж/моль, а энергия возгонки кристаллов Cl_2 — всего 25 кДж/моль. Какой вывод можно сделать на основании этих данных об относительной прочности различных видов химической связи?
10. Изобразите строение молекул $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ и H_6F_6 , устойчивых в газовой фазе.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химиков всегда интересует вопрос о том, пойдёт ли та или иная химическая реакция в нужном направлении. И если пойдёт, то когда она закончится? Каков будет конечный продукт реакции? Какие надо создать условия, чтобы увеличить его выход? Почему вообще одни вещества реагируют друг с другом, а другие нет?

На все эти вопросы отвечает специальная область химии — *физическая химия*. Она использует физические теории и подходы для описания химических реакций и состоит из двух основных разделов — химической термодинамики и химической кинетики. Химическая термодинамика изучает взаимные превращения теплоты и энергии в химических системах и описывает состояние химического равновесия. Термодинамика позволяет судить о том, при каких условиях возможна та или иная реакция, а кинетика — с какой скоростью она пойдёт при этих условиях. Эти два раздела физической химии взаимно дополняют друг друга; вместе они дают полное описание свойств химических реакций и их зависимости от природы реагирующих веществ и внешних условий.

В 9 классе вы ознакомились с некоторыми базовыми понятиями физической химии — теплотой реакции, скоростью реакции, химическим равновесием, а теперь изучите эти вопросы более подробно.

§ 57

Тепловые эффекты химических реакций

Один из главных законов природы — *закон сохранения энергии*. Вещества обладают разным запасом энергии, поэтому в результате превращения одних веществ в другие часть энергии выделяется или поглощается в виде теплоты. *Теплоту*, или *тепловой эффект*, химической реакции обозначают буквой Q и измеряют в единицах энергии, обычно в килоджоулях (кДж).

В ходе *экзотермических реакций* теплота выделяется в окружающую среду потому, что энергия продуктов меньше

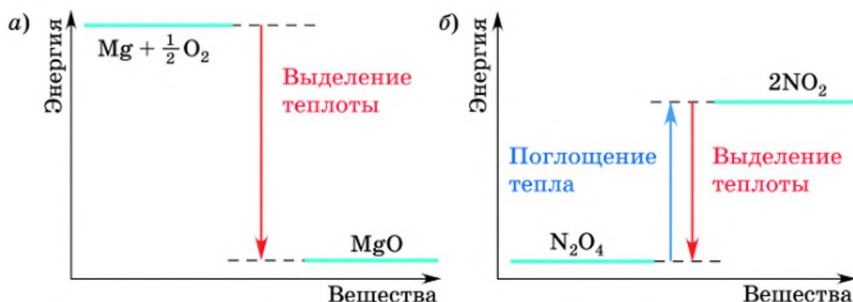


Рис. 146. Энергетические диаграммы реакций: *а* — экзотермическая необратимая реакция $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}$; *б* — эндотермическая обратимая реакция $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

энергии исходных веществ (рис. 146). В этом случае принято считать, что $Q > 0$. К экзотермическим относятся все реакции горения: мы используем теплоту сгорания природного газа, древесины, автомобильного топлива. С выделением теплоты протекают также реакции растворения металлов в кислотах, реакции нейтрализации и множество других.

Для образования продуктов в *эндотермических реакциях* требуется дополнительная энергия, поэтому теплота поглощается из окружающей среды, $Q < 0$. Если реакция обратима и может протекать в противоположных направлениях, то теплоты прямой и обратной реакций равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Эндотермические реакции, как правило, протекают при повышенной температуре.

В химической термодинамике теплоту выражают через термодинамические функции. Если реакция не сопровождается изменением объёма системы, т.е. протекает при постоянном объёме, то тепловой эффект связан с изменением *внутренней энергии* веществ*:

$$\Delta_r U = U(\text{продуктов}) - U(\text{реагентов}).$$

Если теплота выделяется, то $\Delta U < 0$, а если поглощается, то $\Delta U > 0$. Поэтому изменение внутренней энергии ΔU и теплота Q противоположны по знаку: $Q_V = -\Delta U$.

В реакциях, протекающих при постоянном давлении, теплота расходуется не только на изменение внутренней энергии веществ, но и на работу расширения или сжатия газов. Для учёта этой работы вводят другую функцию — *энтальпию*:

$$H = U + pV,$$

где p — давление, V — объём.

* Нижний индекс r от англ. *reaction*.

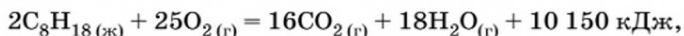
Теплоту реакции выражают через изменение энтальпии:

$$\Delta_r H = H(\text{продуктов}) - H(\text{реагентов}).$$

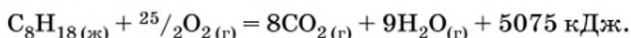
В экзотермических реакциях энтальпия уменьшается, $\Delta_r H < 0$, а в эндотермических — увеличивается, $\Delta_r H > 0$. Изменение энтальпии $\Delta_r H$ и теплота Q_p равны по величине и противоположны по знаку: $Q_p = -\Delta_r H$.

Число экзотермических реакций так велико, что одно время, в первой половине XIX в., химики считали, что только такие реакции могут протекать самопроизвольно. Позднее выяснилось, что возможны и реакции, идущие с поглощением теплоты, и был найден критерий, который позволяет определить, пойдёт реакция или нет. Вы познакомитесь с ним при изучении данной главы.

Тепловой эффект любой реакции прямо пропорционален количеству веществ, в ней участвующих: $Q \sim \nu$. Тепловые эффекты в термохимических уравнениях реакций приведены для таких количеств веществ (в молях), которые равны коэффициентам в уравнении реакции. Например, если уравнение сгорания изооктана — основного компонента бензина — записано в виде:



то оно означает, что 10 150 кДж выделяется при сгорании 2 моль изооктана. Это же уравнение можно записать и в другом, эквивалентном виде, с дробными коэффициентами, но тогда и тепловой эффект будет в 2 раза меньше:



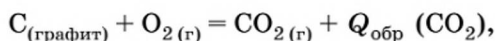
Знание тепловых эффектов необходимо, например, для определения энергетической ценности продуктов питания или расчёта теплового баланса жилого дома, обогреваемого с помощью природного газа. Как же определяют тепловые эффекты химических реакций?

Термодинамика позволяет рассчитать тепловые эффекты любых реакций, даже совершенно невозможных. Например, алмаз при обычных условиях никогда не превращается в графит, однако теплота реакции $\text{C}(\text{алмаз}) = \text{C}(\text{графит})$ известна и составляет 1,9 кДж/моль. Всё дело в том, что для расчёта теплоты реакции достаточно знать энергии реагентов и продуктов и нет необходимости осуществлять саму реакцию.

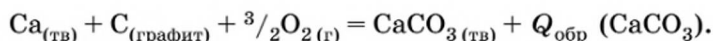
Для практических расчётов необходимо выбрать нулевое значение энергии, т. е. точку отсчёта. В термодинамике за нуль принимают энергию простых веществ. Если для какого-

либо элемента известно несколько простых веществ (например, алмаз и графит для углерода, O_2 и O_3 для кислорода), то за точку отсчёта принимают энергию одного из них — самого устойчивого, т. е. обладающего наименьшей энергией. Каждое простое вещество может существовать в разных агрегатных состояниях, энергии которых различны; для точки отсчёта выбирают наиболее устойчивое при заданной температуре агрегатное состояние (например, при комнатной температуре это газообразный кислород O_2 и твёрдый графит).

Выбрав энергию простых веществ в качестве стандарта, тепловые эффекты реакций выражают через теплоты образования продуктов и реагентов. *Теплотой образования вещества $Q_{\text{обр}}$ называют теплоту реакции, в которой 1 моль вещества образуется из простых веществ.* Например, теплота образования углекислого газа определяется реакцией:



а карбоната кальция — реакцией:



В последней реакции коэффициент перед кислородом дробный, так как расчёт должен вестись на 1 моль $CaCO_3$.

Теплоту образования выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль), она может иметь как положительные, так и отрицательные значения. В соответствии с этим все химические соединения можно разделить на два класса: экзотермические ($Q_{\text{обр}} > 0$) и эндотермические ($Q_{\text{обр}} < 0$). К экзотермическим относятся почти все соединения, содержащие кислород: оксиды (кроме оксидов азота), кислоты, основания, соли. Экзотермические соединения, как правило, устойчивы, имеют низкую энергию, и в реакциях с их участием не может выделиться большое количество теплоты. Эндотермическими являются некоторые углеводороды, оксиды азота, озон. Эти вещества менее устойчивы, чем экзотермические, и обладают большим запасом энергии, которая может выделяться в виде теплоты химических реакций.

Теплоты образования всех веществ определены экспериментально и приведены в химических справочниках. В следующем параграфе мы расскажем, как использовать их для расчёта тепловых эффектов химических реакций.

1. При сгорании 1 моль водорода в кислороде с образованием газовой воды выделяется 242 кДж теплоты. Определите количество теплоты, которая поглощается при разложении 1 моль воды на водород и кислород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.
2. При образовании 40 г жидкого оксида серы(VI) из сернистого газа и кислорода выделилось 85,5 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.
3. Человек в среднем расходует в день 10 МДж энергии. Определите массу глюкозы, которую должен «сжечь» организм, чтобы компенсировать эти энергетические затраты. Термохимическое уравнение реакции окисления глюкозы:

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв}) + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2800 \text{ кДж}.$$
4. Укажите уравнение реакции, теплота которой отвечает теплоте образования оксида азота(II):
 а) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO}$;
 б) $\text{N} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$;
 в) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$;
 г) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.
5. Напишите уравнения реакций, тепловые эффекты которых соответствуют теплотам образования следующих веществ:
 а) $\text{SO}_2(\text{г})$; б) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{тв})$; в) $\text{NO}_2(\text{г})$; г) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$; д) $\text{NaOH}(\text{тв})$; е) $\text{O}_3(\text{г})$; ж) $\text{NH}_3(\text{г})$; з) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$.
6. Объясните, почему почти все соединения кислорода — экзотермические.
7. Попробуйте объяснить, с каким свойством азота связан тот факт, что оксиды азота (кроме высшего оксида N_2O_5) — эндотермические соединения.

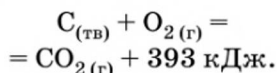
§ 58 Закон Гесса

В основе термохимических расчётов лежит свойство тепловых эффектов, открытое в 1841 г. русским химиком Г. И. Гессом:

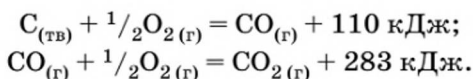
тепловой эффект реакции не зависит от её пути, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.

Это означает, что при образовании какого-либо химического соединения выделяется одно и то же количество теплоты, независимо от того, происходит реакция в одну стадию или в несколько. Это утверждение впоследствии назвали *законом Гесса*.

Рассмотрим в качестве примера реакцию углерода с кислородом. В избытке кислорода углерод сгорает до углекислого газа, при этом выделяется 393 кДж теплоты на каждый моль углерода:



Этот же продукт можно получить в две стадии: сначала окислить углерод в недостатке кислорода до оксида углерода(II), а затем доокислить его до углекислого газа:



Сложим тепловые эффекты двух последовательных реакций: 110 кДж + 283 кДж = 393 кДж. Независимо от того, как происходит реакция — в одну стадию или в две, — результат один и тот же: при полном сгорании одного моля углерода до углекислого газа выделяется 393 кДж теплоты (рис. 147).

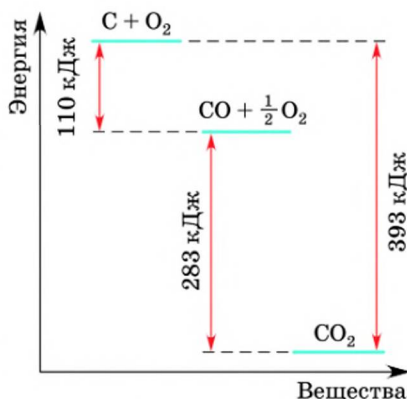


Рис. 147. Тепловой эффект сгорания углерода не зависит от числа промежуточных реакций



Герман Иванович Гесс
(1802—1850)

Русский химик. Родился в Швейцарии. В 1805 г. его родители переехали в Россию, где он и получил образование. В студенческие годы Гесс увлёкся химией, а в 1825 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Изучение химического состава и целебного действия минеральных вод России». Открыл несколько новых минералов, один из которых — теллурид серебра — назван в его честь гесситом. Установил способность мелкоизмельченной платины адсорбировать вещества, катализировать химические реакции. Основные работы Гесса были связаны с термохимией. С 1830 г. преподавал химию. Написанная им книга «Основания чистой химии» стала первым учебником химии в России.



Рис. 148. Тепловой эффект не зависит от пути химической реакции

Закон Гесса можно проиллюстрировать с помощью энергетической кривой химической реакции. Если одна и та же реакция может протекать через разные стадии, то соответствующие энергетические кривые отличаются промежуточными участками (рис. 148); но начальный и конечный участки во всех случаях одинаковы, а именно они и определяют тепловой эффект, который не зависит от промежуточных продуктов.

Пользуясь законом Гесса, можно по известным теплотам одних реакций рассчитать теплоты других реакций.

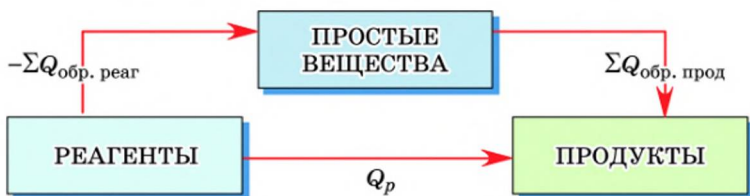
Закон Гесса позволяет выразить теплоту любой химической реакции через теплоты образования продуктов и реагентов. Представим себе любую реакцию превращения реагентов в продукты: допустим, она происходит в одну стадию, при этом теплота реакции составляет Q_p .

Эту же реакцию можно (мысленно) провести в две стадии: сначала «разобрать» все реагенты на простые вещества, а потом из простых веществ «собрать» продукты реакции (схема 4). Первая реакция обратна синтезу всех реагентов из простых веществ, поэтому её теплота равна сумме теплот образования реагентов, взятой с обратным знаком:

$$Q_1 = -\sum Q_{\text{обр. реаг.}}$$

СХЕМА 4

Расчёт теплоты реакции через теплоты образования



Теплота второй реакции равна, по определению, сумме теплот образования продуктов:

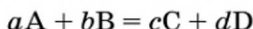
$$Q_2 = \sum Q_{\text{обр. прод.}}$$

Суммарный результат этих двух реакций такой же, как и при одностадийном превращении. Отсюда следует важный вывод.

Теплота химической реакции равна сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$Q_p = \sum Q_{\text{обр. прод.}} - \sum Q_{\text{обр. реаг.}}$$

Если в уравнении реакции есть стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы, их необходимо учитывать при расчёте теплового эффекта. Таким образом, для реакции вида

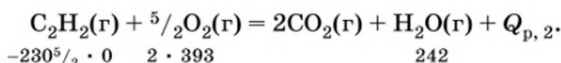
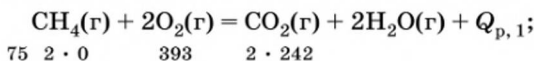


(строчные буквы обозначают коэффициенты, прописные — формулы веществ) тепловой эффект равен:

$$Q_p = cQ_{\text{обр.}}(C) + dQ_{\text{обр.}}(D) - aQ_{\text{обр.}}(A) - bQ_{\text{обр.}}(B).$$

Задача. Рассчитайте, в каком случае выделится больше теплоты — при сгорании одного моля ацетиленов или одного моля метана. Теплоты образования CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равны 75, -230, 393, 242 кДж/моль соответственно.

Решение. Запишем уравнения реакций так, чтобы коэффициенты перед формулами обоих углеводородов были равны единице; под формулами веществ укажем теплоты образования, умноженные на стехиометрические коэффициенты; учтём, что теплота образования кислорода равна 0, так как это простое вещество:



Применим к обеим реакциям закон Гесса:

$$\begin{aligned} Q_{p,1} &= Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 2Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр.}}(\text{CH}_4) - 2Q_{\text{обр.}}(\text{O}_2) = \\ &= 393 + 2 \cdot 242 - 75 = 802 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{p,2} &= 2Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_2) - 5/2 Q_{\text{обр.}}(\text{O}_2) = \\ &= 2 \cdot 393 + 242 - (-230) = 1258 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, при сгорании одного моля ацетилена выделяется в 1,6 раза (1258 / 802) больше теплоты, чем при сгорании такого же количества метана. Отчасти ответ этой задачи можно объяснить тем, что ацетилен — эндотермическое соединение, имеющее отрицательную теплоту образования и поэтому обладающее большим запасом энергии, чем метан. При сгорании эта энергия выделяется в виде теплоты в окружающую среду. Именно поэтому ацетилен, а не метан использовали раньше в сварочных аппаратах для создания высокой температуры.

Интересно, что удельные теплоты сгорания (в расчёте на единицу массы) метана и ацетилена почти одинаковы и составляют около 50 кДж/г:

$$Q_{\text{уд}}(\text{CH}_4) = \frac{Q_1}{M(\text{CH}_4)} = \frac{802 \text{ кДж/моль}}{16 \text{ г/моль}} \approx 50 \text{ кДж/г};$$

$$Q_{\text{уд}}(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{Q_2}{M(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{1258 \text{ кДж/моль}}{26 \text{ г/моль}} \approx 48 \text{ кДж/г}.$$

Такое значение удельной теплоты сгорания характерно для многих углеводородов.

О т в е т. Больше теплоты выделится при сгорании ацетилена.

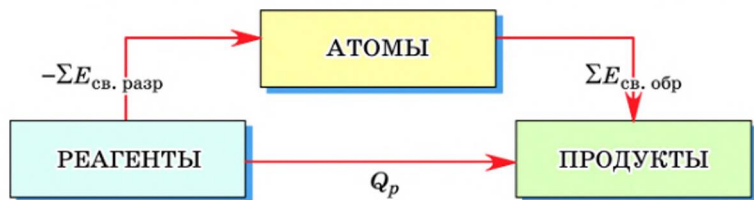
Теплоту реакции можно вычислить не только через теплоты образования, но и через другие характеристики реагентов и продуктов, например энергии связей. Обычно такой подход используют для реакций с участием газообразных веществ. **Энергия связи А—В — это энергия, необходимая для разрыва связи и разведения образующихся частиц А и В на бесконечное расстояние.** Энергии связей всегда положительны. Как и теплоты образования, их выражают в кДж/моль. При разрыве связи энергия поглощается, поэтому теплота реакции равна энергии связи с обратным знаком:

$$AB_{(r)} = A_{(r)} + B_{(r)}, \quad Q_p = -E_{\text{св}}.$$

Для того чтобы выразить теплоту реакции через энергии связей, сначала (мысленно) «разложим» все реагенты на отдельные атомы, а потом из этих атомов «соберём» продукты реакции (схема 5).

СХЕМА 5

Расчёт теплоты реакции через энергии связей



На первой стадии все химические связи в реагентах разрываются, теплота реакции равна сумме энергий всех этих связей:

$$Q_1 = \sum E_{\text{св. разр.}}$$

На второй стадии образуются новые химические связи в продуктах реакции, теплота выделяется; изменение энтальпии равно сумме энергий всех образующихся связей с обратным знаком:

$$Q_2 = -\sum E_{\text{св. обр.}}$$

Сумма теплот этих двух стадий, по закону Гесса, и составляет тепловой эффект реакции превращения реагентов в продукты.

Тепловой эффект химической реакции равен сумме энергий образующихся связей за вычетом суммы энергий разрывающихся связей:

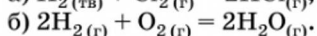
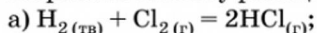
$$Q_p = \sum E_{\text{св. обр.}} - \sum E_{\text{св. разр.}}$$

Разумеется, при расчёте необходимо учитывать число образующихся или разрывающихся связей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Выразите теплоту реакций через теплоты образования веществ:
а) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$;
б) $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})}$;
в) $2\text{Pb}(\text{NO}_3) = 2\text{PbO}_{(\text{тв})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$;
г) $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_6\text{H}_{12(\text{г})}$.
- Напишите уравнение реакции между оксидом железа(III) и алюминием и рассчитайте теплоту этой реакции. Теплоты образования Fe_2O_3 и Al_2O_3 равны 824 и 1676 кДж/моль соответственно.
- При полном сгорании некоторого количества сульфида меди(II) выделилось 265 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом оксида серы(IV). Теплоты образования Cu_2S , CuO и SO_2 равны 79, 156 и 297 кДж/моль соответственно.
- Рассчитайте теплоту превращения графита в алмаз, если известно, что теплоты сгорания графита и алмаза равны 393,5 и 395,4 кДж/моль соответственно.
- Даны теплоты реакций:
а) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$, $Q_p = -180$ кДж/моль;
б) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, $Q_p = 114$ кДж/моль.
Рассчитайте теплоту реакции
 $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.
Определите теплоту образования NO_2 (в кДж/моль).
- Теплота образования жидкой воды из водорода и кислорода равна 286 кДж/моль, а теплота образования газообразной воды из этих же веществ равна 242 кДж/моль. Рассчитайте теплоту испарения воды.

7. Выразите теплоту реакций через энергии связей:



8. Теплота образования аммиака из простых веществ составляет 46 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи N—H в молекуле NH_3 , если энергии связей в молекулах H_2 и N_2 составляют соответственно 436 и 945 кДж/моль.

§ 59 Энтропия. Второй закон термодинамики

Из повседневного опыта вы знаете, что определённая направленность характерна не только для химических реакций, но и для других процессов. Например, сжатый газ расширяется, занимая весь доступный ему объём, а теплота переходит от горячих тел к холодным. Таким образом, в природе существует нечто, что определяет направление *самопроизвольных* процессов, т. е. процессов, которые идут сами по себе.

Долгое время считалось, что самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции, например реакции горения. Действительно, выделение теплоты приводит к нагреванию реагирующих веществ и способствует быстрому завершению реакции. Если учесть, что в экзотермических реакциях энергия веществ уменьшается, можно сформулировать такое правило: химические реакции идут самопроизвольно в сторону уменьшения энергии веществ.

Однако это не так: известны реакции разложения, которые сопровождаются поглощением теплоты и тем не менее протекают самопроизвольно. Значит, уменьшение энергии — не единственная движущая сила химических реакций.

Оказывается, важную роль играет не только значение энергии, но и то, как она распределена между разными частями системы. Например, почти вся энергия может быть сосредоточена в каком-то одном месте, а может, напротив, быть распределена везде равномерно. Из опыта выяснилось, что *самопроизвольные процессы сопровождаются рассеянием энергии, превращением её в менее упорядоченную форму*. Поясним это на простом примере. Если в стакан с горячей водой опустить кусочек льда, то он растает и температура воды в стакане станет одинаковой в каждой точке. Общая энергия системы, состоящей из воды и льда, при этом не изменяется, но изменяется её распределение между разными частями воды — энергия льда рассеивается по всей воде. Обратный процесс, при котором вода в одной части стакана нагреется, а в другой — замёрзнет, сам по себе не происходит,

так как он требует сосредоточения энергии в одном месте и противоречит тенденции её самопроизвольного рассеяния.

Для описания степени беспорядка используют особую физическую величину, которую называют *энтропией* и обозначают буквой S . Чем больше беспорядка в системе, тем выше энтропия. Наибольшей энтропией характеризуются состояния с равномерным распределением всех свойств: энергии, концентрации, давления, температуры и т. д. В этом смысле природа отличается справедливостью: для неё идеальное состояние — когда всё везде одинаково (рис. 149). В направлении такого состояния с наибольшей энтропией и происходят все самопроизвольные процессы.

Это утверждение составляет суть *второго закона термодинамики* — одного из основных законов природы.

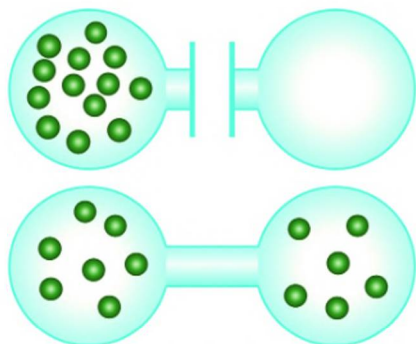


Рис. 149. Чем более равномерно распределение молекул по объёму, тем выше энтропия

В изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только с увеличением энтропии. При обратимых процессах энтропия не изменяется.

Связь между энтропией и беспорядком выражается формулой, предложенной австрийским физиком Людвигом Больцманом (1844—1906):

$$S = k \ln W.$$

В этой формуле k — *константа Больцмана*, связанная с универсальной газовой постоянной соотношением $k = \frac{R}{N_A}$ (N_A — постоянная Авогадро), равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, \ln — натуральный логарифм, а W — число способов реализации данного состояния. Чем больше хаоса в системе, тем больше величина W . Известно, что максимально хаотичное состояние можно реализовать наибольшим числом способов.

Энтропию иногда называют «стрелой времени». Поясним смысл этого названия. Энтропия определяет направление самопроизвольных процессов. Эти процессы идут только в одну сторону и не идут в обратную — они необратимы во времени. Если обратимый процесс заснять на киноплёнку, а потом прокрутить её в обратном

правлении, то он будет выглядеть вполне правдоподобно (таковы многие механические процессы, например движение автомобиля).

В то же время необратимый процесс (например, прыжок в воду с вышки или сгорание спички) при просмотре в обратном направлении будет выглядеть совершенно невероятно. Образно говоря, изменение энтропии позволяет отличать прошлое от будущего, определяя направление времени. Понятие «стрела времени» ввёл в науку знаменитый учёный российского происхождения И. Р. Пригожин, который заложил основы термодинамики необратимых процессов.

Таким образом, энтропия — главная величина, которая позволяет отличить самопроизвольные (необратимые) процессы от обратимых. С энтропией связана и другая важная для современной науки величина — *информация*. Во всех необратимых процессах, в том числе и в химических реакциях, энтропия Вселенной возрастает. Это достигается ценой уменьшения информации. Чем больше энтропия системы, тем меньше информации о ней. Напротив, любые процессы упорядочения и образования структур приводят к появлению



Илья Романович Пригожин
(1917—2003)

Выдающийся физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии 1977 г. Родился в Москве за несколько месяцев до революции. В 1921 г. семья эмигрировала в Германию, а затем переехала в Бельгию, где И. Р. Пригожин и прожил всю свою жизнь. В 1947 г. он опубликовал свою первую монографию по термодинамике необратимых процессов, в которой изложил основы этой науки.

Пригожин создал и развил теорию самоорганизации и показал, что наряду с равновесными структурами в природе существуют и высокоорганизованные структуры, которые возникают в системах, далёких от равновесия, и устойчивы только благодаря обмену энергией и веществом с окружающей средой. Илья Романович обладал глубокими познаниями не только в науке, но и в поэзии, музыке, живописи, литературе, истории, археологии. Он всегда поддерживал тесные связи с российскими учёными и подчёркивал необходимость государственной поддержки науки. И. Р. Пригожин был почётным доктором Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и возглавлял Институт математических исследований сложных систем в МГУ.

информации и уменьшению энтропии и поэтому не могут быть самопроизвольными.

Человечество всегда стремится к созданию нового, не существовавшего ранее: новых идей, произведений литературы и искусства, архитектурных сооружений и т. д. Любая разумная человеческая деятельность приводит к увеличению информации об окружающем мире и уменьшению энтропии. Это противоречит направленности самопроизвольных природных процессов. Можно сказать, что **природа стремится к увеличению энтропии, а человек — к увеличению информации.**

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры самопроизвольных процессов в окружающей жизни, которые сопровождаются увеличением беспорядка. *Подсказка.* Оцените, например, порядок на вашем рабочем столе.
2. Когда больше энтропия класса — на уроке или на перемене?
3. У вас есть выбор: решить задачу или посмотреть телевизор. В каком случае увеличивается энтропия Вселенной, а в каком — информация?

§ 60

Энергия Гиббса и критерии самопроизвольности химических реакций

Возможность необратимого протекания любых процессов, в том числе и химических реакций, определяется энтропией. Рассмотрим некоторые способы оценки этой величины. Энтропия любого вещества увеличивается при нагревании, поскольку при этом усиливается тепловое движение молекул и, следовательно, беспорядок возрастает. При охлаждении вещества энтропия, напротив, уменьшается.

При постоянной температуре изменение энтропии связано с теплообменом: *если система при температуре T получает теплоту Q , то её энтропия возрастает на величину*

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

В частности, энтропия скачкообразно возрастает при изменениях агрегатных состояний вещества, требующих поглощения теплоты, — плавлении (поскольку разрушается упорядоченная кристаллическая решётка) и особенно при испарении (поскольку резко возрастает объём, доступный для движения молекул). Противоположные процессы — конденса-

сация и кристаллизация — приводят к уменьшению энтропии вещества, так как беспорядок в расположении молекул при этом уменьшается. Энтропия имеет размерность в системе СИ — Дж/К, а отнесённая к 1 моль вещества (молярная энтропия) — Дж/(моль · К).

Как оценить изменение энтропии в химической реакции? Наиболее хаотичной формой существования вещества является газ (собственно, само слово «газ» происходит от греческого слова «хаос»), поэтому если химическая реакция протекает с образованием газов из жидкостей и твёрдых тел или одни газы превращаются в другие с увеличением числа молекул, то энтропия химической системы возрастает. Если же число молекул газов в результате реакции сокращается, то энтропия становится меньше. Для точного расчёта изменения энтропии используют справочные данные о молярных энтропиях индивидуальных веществ:

$$\Delta_r S = S_{\text{прод}} - S_{\text{реак}}.$$

При этом молярную энтропию каждого вещества умножают на соответствующие коэффициенты в уравнении реакции.

Выяснив, как рассчитывают и оценивают значения энтропии, попробуем теперь применить второй закон термодинамики к химическим реакциям. В самом общем виде этот закон применим только к полностью изолированным системам, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом. А химические реакции происходят с выделением или поглощением теплоты, и поэтому химические системы изолированными считать нельзя. Применяя второй закон термодинамики к химической реакции, химическую систему объединяют с окружающей средой, т. е. рассматривают всю Вселенную как изолированную систему. Если энтропия Вселенной, которая складывается из энтропии химической системы и окружающей среды, возрастает, то реакция может протекать самопроизвольно, если уменьшается — то реакция невозможна.

Переведём эти слова на язык формул. Для этого рассмотрим реакцию с тепловым эффектом ΔH и изменением энтропии ΔS^* . Окружающая среда получает теплоту $-\Delta H$, и её энтропия изменяется.

$$\Delta S_{\text{окр. ср}} = -\frac{\Delta H}{T}.$$

* Напомним, что $\Delta_r H = -Q_p$ — это тепловой эффект реакций только при постоянном давлении.

В результате необратимой реакции общее изменение энтропии Вселенной должно быть положительным:

$$\Delta S_{\text{Всел}} = \Delta S + \Delta S_{\text{окр. ср}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0,$$

отсюда следует:

$$\Delta H - T\Delta S < 0.$$

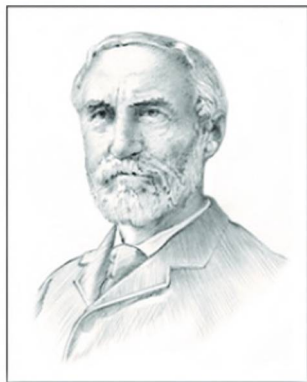
Это и есть *общий критерий необратимости химических реакций*. Правда, в отличие от второго закона термодинамики, он применим не к любым процессам, а только к реакциям, протекающим при постоянных давлении и температуре. Если ввести термодинамическую функцию

$$G = H - TS,$$

которую называют *энергией Гиббса*, то критерий необратимости химических реакций можно записать в виде:

$$\Delta G < 0.$$

Это означает, что в необратимых химических реакциях энергия Гиббса уменьшается. Если же она возрастает, то реакция при данных условиях невозможна. В случае, когда энергия Гиббса не изменяется ($\Delta G = 0$), наступает химическое



Джозайя Уиллард Гиббс
(1839—1903)

Выдающийся американский учёный, один из классиков физической химии. Гиббс родился в небольшом американском городке Нью-Хейвене. В 19 лет он окончил Йельский университет, а через 5 лет защитил диссертацию. Затем он несколько лет обучался в Европе, в ведущих университетах Франции и Германии. Вернувшись в США, Гиббс получил должность профессора в родном Йельском университете. Здесь он провёл всю оставшуюся жизнь и сделал все

свои замечательные работы. Он внёс огромный вклад в классическую термодинамику и заложил основы её статистического обоснования. С его именем связаны многие термодинамические понятия: энергия Гиббса, правило фаз Гиббса, треугольник Гиббса. Гиббс редко публиковал свои результаты. К 40 годам он был избран в Национальную академию наук США и опубликовал всего три статьи, которые произвели революцию в термодинамике. Гиббс был очень приятным человеком: его отличали скромность, приветливость в общении с людьми. Гиббс был настоящим джентльменом, он никогда не спешил и тем не менее никуда не опаздывал.

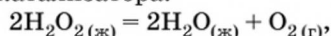
равновесие: одинаково возможны как прямая, так и обратная реакция.

Энергия Гиббса состоит из двух слагаемых: энтальпийного H и энтропийного $-TS$. Именно они определяют, в каком направлении протекают химические реакции. Уменьшение энергии Гиббса возможно при:

1) уменьшении энтальпии, т. е. выделении теплоты в окружающую среду;

2) увеличении энтропии, т. е. возрастании беспорядка.

Если выполняются оба эти условия одновременно, то реакция может происходить самопроизвольно (по-другому говорят — «термодинамически возможна») при любой температуре. Например, пероксид водорода неустойчив, легко разлагается на свету или в присутствии катализатора:



так как при этом выделяется теплота, т. е. уменьшается энтальпия, а энтропия увеличивается вследствие выделения газообразного кислорода.

Обратный процесс — превращение воды и кислорода в пероксид водорода — в обычных условиях невозможен.

Если же выполняется только одно из этих условий, то для того, чтобы узнать, возможна реакция или нет, надо сравнивать значения энтальпийного и энтропийного слагаемых. Например, в любой эндотермической реакции теплота поглощается, а энтальпия возрастает: $\Delta H > 0$. Такая реакция возможна только при большом увеличении энтропии или при высокой температуре, когда $T\Delta S > \Delta H$. Если же энтропия в реакции уменьшается ($\Delta S < 0$), то тогда должно выделяться много теплоты: $\Delta H < 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Все условия, при которых химические реакции могут протекать самопроизвольно, перечислены в таблице 13.

Таблица 13

**Условия, при которых химические реакции
могут протекать самопроизвольно**

Теплота	Энтропия	Условия	Пример
Выделяется, $\Delta H < 0$	Увеличивается, $\Delta S > 0$	При любой температуре	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Выделяется, $\Delta H < 0$	Уменьшается, $\Delta S < 0$	При низкой температуре, когда $ \Delta H > T \Delta S $	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
Поглощается, $\Delta H > 0$	Увеличивается, $\Delta S > 0$	При высокой температуре, когда $T\Delta S > \Delta H$	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

И теплота, и энтропия зависят от условий проведения реакции: температуры, давления, растворителя, концентрации раствора и т. д. Химическая термодинамика позволяет для любой химической реакции подобрать такие условия, которые будут благоприятствовать её протеканию. Например, из таблицы 13 видно, что эндотермические реакции могут протекать только при повышенной температуре. Выбор оптимальных условий особенно важен для технологических процессов.

Необходимо иметь в виду, что термодинамика не отвечает на вопрос о том, пойдёт ли реакция в действительности, а определяет только, возможна ли она в принципе. Многие термодинамически разрешённые процессы протекают настолько медленно, что кажется, будто они вообще не идут. Значит ли это, что термодинамические расчёты бесполезны? Конечно, нет! Если какая-либо реакция разрешена, хотя практически и не идёт из-за низкой скорости, то можно попытаться каким-то образом ускорить эту реакцию, например подобрать подходящий катализатор. Если же реакция термодинамически запрещена, то не поможет никакой катализатор и надо создать другие условия проведения процесса.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Укажите процессы, которые приводят к увеличению энтропии:
 - $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$;
 - $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
 - $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$;
 - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.
- Появление жизни на Земле сопровождалось увеличением информации и было возможно только за счёт притока энтропии извне. Оцените скорость роста энтропии Земли ($\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{с})$), если поток солнечной энергии составляет $10^3 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Среднюю температуру Земли примите равной 0°C .
- Уменьшение энтропии при упорядочении или самоорганизации может быть скомпенсировано её увеличением за счёт химических реакций. Рассчитайте изменение энтропии при фотосинтезе и при полном окислении одного моля глюкозы, используя следующие данные.

Вещество	S , Дж/(моль · К)
O_2	205
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	70
CO_2	214
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	212

4♦. Используя таблицу 13, определите, какие из перечисленных промышленно важных реакций возможны только при высокой, а какие — и при низкой температуре:

а) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$, $Q < 0$ (получение водорода из природного газа);

б) $8\text{CO}(\text{г}) + 17\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{г}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, $Q < 0$ (способ получения синтетического бензина);

в) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{ж})$, $Q > 0$ (одна из стадий производства серной кислоты);

г) $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{г}) = 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, $Q < 0$ (получение этилена пиролизом нефти).

§ 61

Скорость химической реакции. Закон действующих масс

Закономерности протекания химических реакций во времени изучает химическая кинетика — раздел физической химии, посвящённый скоростям реакций. На практике именно скорость во многих случаях определяет возможность использования той или иной реакции. Например, реакции горения топлива в двигателях реактивных самолётов и космических кораблей должны происходить с очень высокой скоростью для создания реактивной тяги. В то же время для автомобильного двигателя большая скорость горения топлива вредна — она приводит к износу двигателя. Поэтому знание факторов, от которых зависит скорость, крайне важно с практической точки зрения.

Скорость реакции показывает, сколько частиц продукта образовалось за определённое время в том объёме, в котором происходит реакция. Число частиц обычно измеряют в молях. Если за время реакции Δt в объёме V образовалось Δv моль продукта, то среднюю скорость реакции r (от англ. *rate* — скорость) определяют так:

$$r = \frac{\Delta v}{V \Delta t} = \frac{v_2 - v_1}{V(t_2 - t_1)}.$$

Если реакция протекает при постоянном объёме, то выражение для скорости упрощается путём введения молярной концентрации продукта ($c = v/V$):

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

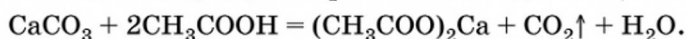
Таким образом, скорость реакции показывает скорость увеличения молярной концентрации продукта реакции. Это определение скорости является общепринятым. По данной формуле можно рассчитать среднюю скорость реакции за

любой промежуток времени, если известна зависимость концентрации продукта от времени (рис. 150). Обратите внимание, что скорость реакции не остаётся постоянной в ходе реакции: обычно она максимальна в начале и близка к нулю в конце реакции, когда реагентов уже почти не осталось.

Если в реакции образуется несколько продуктов, то скорость реакции можно определять по концентрации любого из них.

Чтобы знать, как протекает реакция, когда она закончится и в какой момент образуется необходимое количество продукта, нужно уметь измерять скорость реакции. Для этого надо определить зависимость концентрации хотя бы одного из участников реакции от времени.

Если химическая реакция протекает с образованием газа, например растворение мела в уксусной кислоте, то за её течением можно наблюдать, измеряя объём выделяющегося газа:



Если в реакции участвует окрашенное вещество, то в ходе реакции изменяется интенсивность окраски. Так, при разложении оксида азота(V) образуется бурый оксид азота(IV):

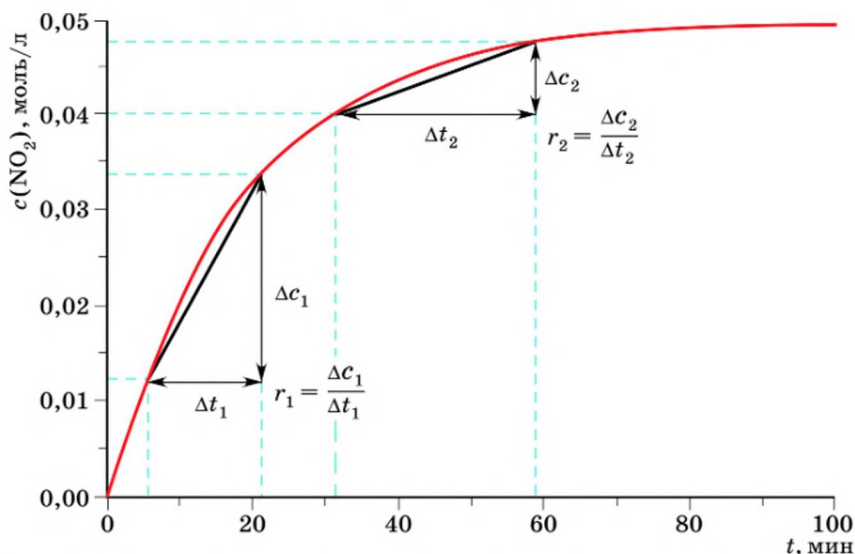
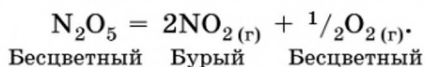


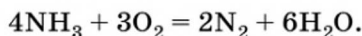
Рис. 150. Графическое распределение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 (в начале реакции скорость больше, чем в середине и в конце процесса)

Концентрацию продукта NO_2 можно определить по коэффициенту поглощения видимого света.

Рассмотрим теперь **факторы, определяющие скорость реакции**. Важнейший из них — *концентрация реагирующих веществ*. Наш повседневный опыт говорит о том, что скорость реакции обычно увеличивается с ростом концентрации веществ. Это легко понять, если исходить из того, что почти все химические реакции в растворе или в газовой фазе происходят при столкновении молекул. Чем больше столкновений, тем больше скорость реакции, а число столкновений зависит от концентрации, поэтому концентрация определяет скорость реакции. Некоторые реакции происходят без столкновения частиц, при распаде молекул. Однако и в этих случаях скорость реакции увеличивается с ростом концентрации: чем больше молекул, тем больше распадов в единицу времени.

Для того чтобы количественно описать эту зависимость, надо понять, как протекают химические реакции.

Химические реакции редко бывают простыми. Почти все реакции, с которыми вы уже имели дело при изучении курса химии, представляют собой процессы, протекающие в несколько стадий. Так, окисление аммиака кислородом описывает уравнение:



В левой части этого уравнения — семь частиц. Ясно, что все они не могут встретиться одновременно. Они реагируют друг с другом по очереди, образуя промежуточные частицы, которые затем взаимодействуют с исходными частицами, образуя продукты реакции или другие промежуточные частицы, и т. д. Таким образом, сложные реакции состоят из нескольких простых.

Существуют такие реакции, которые разбить на более простые невозможно. Их называют элементарными. ***Элементарные реакции — это реакции, которые протекают в одну стадию.***

Что они собой представляют? Все химические реакции включают процессы разрыва и образования отдельных химических связей, поэтому элементарной реакцией можно считать каждый разрыв и (или) образование химической связи, протекающей через переходное состояние. Например, разложение молекулы хлора на атомы при освещении или нагревании — элементарная реакция:



Переходное состояние, или активированный комплекс, — конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам. Переходному состоянию отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 151).

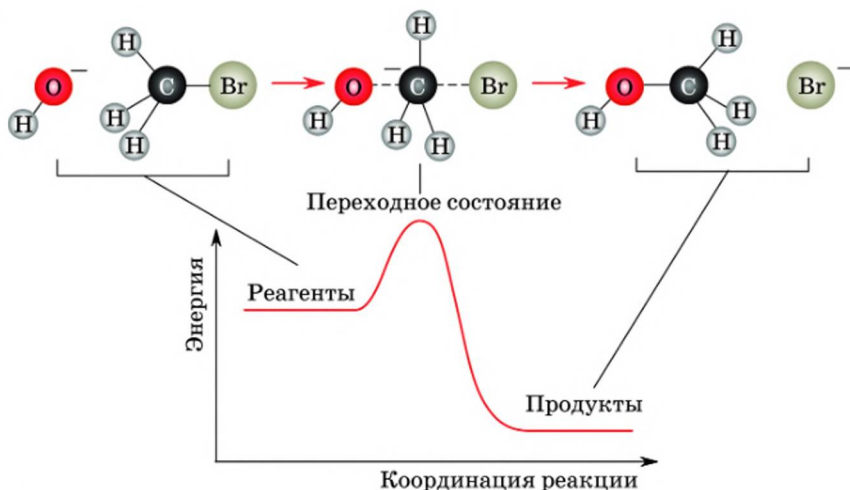
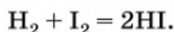


Рис. 151. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза метилбромида

Реакции, включающие несколько стадий, называют *сложными*. Совокупность всех элементарных реакций, составляющих сложную реакцию, называют *механизмом реакции*. Выяснение механизмов химических реакций — одна из основных задач химической кинетики. В сложных химических реакциях участвует много частиц. Одни из них расходуются (реагенты), другие образуются (продукты), а некоторые — сначала образуются, а потом расходуются. Их называют промежуточными продуктами или *интермедиатами*. Интермедиаты обычно неустойчивы и достаточно быстро превращаются в другие интермедиаты или продукты. Они не успевают накапливаться, и их концентрация в течение всей реакции мала.

По уравнению реакции нельзя сказать, является она элементарной или сложной. Например, реакцию синтеза иодоводорода из простых веществ описывает простое уравнение:



На самом деле эта реакция является сложной. На первой стадии молекула иода при нагревании диссоциирует на атомы:



Образующиеся атомы могут либо обратно превратиться в молекулу иода:



либо столкнуться с молекулой водорода и образовать две молекулы иодоводорода:



Таким образом, механизм данной реакции трёхстадийный. Интермедиатами здесь служат атомы иода. Существуют очень сложные реакции, механизмы которых включают десятки элементарных стадий.

Скорость элементарной реакции зависит от концентраций всех частиц, участвующих в столкновении. Эта зависимость выражается простым соотношением, которое называют *законом действующих масс*.

Скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций всех реагирующих частиц.

Этот закон экспериментально установили в 1867 г. норвежские учёные: математик К. Гульдберг (1836—1902) и химик П. Вааге (1833—1900), которые изучали обратимые реакции и нашли, что скорость реакций до установления равновесия пропорциональна действующим массам (так в то время называли концентрации) реагирующих веществ.

Для элементарной реакции $aA + bB \longrightarrow cC$ математически это выражается формулой

$$r = k c_A^a c_B^b,$$

где c_A — молярная концентрация вещества А, c_B — молярная концентрация вещества В, а k — коэффициент пропорциональности, который называют константой скорости.

Константа скорости не зависит от концентрации. При определённой температуре для данной реакции она постоянна. Значения констант скорости многих реакций измерены экспериментально или рассчитаны и сведены в таблицы. Константа скорости отражает скорость реакции при концентрации всех реагентов 1 моль/л. Размерность константы скорости меняется в зависимости от вида реакции.

Так, для реакции $A + B \longrightarrow C$

$$r = k c_A c_B; \quad \left[\frac{\text{моль}}{(\text{л} \cdot \text{с})} \right] = k \left[\frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} \right]; \quad [k] = \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right],$$

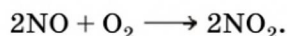
а для реакции $A \longrightarrow B$

$$r = k c_A; \quad \left[\frac{\text{моль}}{(\text{л} \cdot \text{с})} \right] = [k] \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]; \quad [k] = \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Если в число реагентов (но не продуктов!) реакции входят газы, то её скорость зависит от давления. Действительно, повышая давление, мы увеличиваем концентрации газов,

а следовательно, и скорость. Увеличения давления можно добиться, например, сжимая систему, т. е. уменьшая объём сосуда опусканием поршня.

Пример. В закрытом сосуде протекает реакция



Объём сосуда уменьшили в 4 раза. Как изменилась скорость реакции?

Решение. Считая реакцию элементарной, применим закон действия масс:

$$r = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}.$$

Суммарно скорость данной реакции пропорциональна кубу концентрации. Сжатие в 4 раза приводит к возрастанию концентраций обоих реагентов в 4 раза. Скорость возрастает в 4^3 раз, т. е. в 64 раза.

Ответ. Увеличилась в 64 раза.

Реакции с участием твёрдых веществ (в отличие от реакций между газами или в растворе) протекают не во всём объёме сосуда, а на поверхности твёрдого тела. Реакция между двумя твёрдыми веществами происходит в местах соприкосновения частичек реагентов. Такие реакции называют *гетерогенными* (в отличие от *гомогенных*, протекающих во всём объёме сосуда). Так, взаимодействие водорода и кислорода, растворов нитрата серебра и хлорида натрия — примеры гомогенных процессов, а реакции железа с серой, цинка с соляной кислотой — гетерогенных. Самыми быстрыми являются реакции, протекающие между ионами в растворе.

Скорость гетерогенной реакции зависит от площади соприкосновения реагентов, она возрастает при их измельчении. Так, порошок цинка растворяется в соляной кислоте быстрее, чем гранулы. Заметим, что скорость реакции между двумя твёрдыми веществами (например, железом и серой) не зависит от концентрации реагентов и определяется лишь степенью их измельчения.

В случае сложных реакций показатели степеней в законе действующих масс не совпадают с коэффициентами в уравнении реакции. Эти числа могут быть положительными, отрицательными или дробными. Такие реакции мы рассматривать не будем.

Закон действующих масс — один из основных законов химии. В выражении для скорости реакции фигурируют кон-

центрации только исходных веществ, но не продуктов реакции. Это означает, что скорость реакции зависит от того, *что* сталкивается, а не *во что* всё это превращается.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите два-три примера, демонстрирующих необходимость управления скоростью химической реакции.
2. Какие существуют способы измерения концентраций реагирующих веществ?
3. Что такое элементарная реакция; механизм реакции?
4. Как выразить скорость реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ через концентрации бромэтана и щёлочи?
5. Запишите выражения закона действующих масс для элементарных реакций:
а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$; в) $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$;
б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{Br}$; г) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.
В каждом случае определите размерность константы скорости.
6. Какие из реакций являются гомогенными, а какие — гетерогенными:
а) взаимодействие азота и водорода;
б) взаимодействие азота и водорода на поверхности твёрдого катализатора;
в) взаимодействие железа с хлором;
г) горение паров бензола в кислороде?
Ответ поясните.
7. Скорость каких из приведённых реакций
 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; $\text{FeS} + 2\text{HCl}_{(\text{p-p})} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$;
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$; $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
зависит:
а) от степени измельчения реагентов;
б) от давления;
в) от объёма сосуда?
8. Реакция между водородом и иодом $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ имеет второй порядок. Как изменится скорость образования иодоводорода, если: а) концентрацию H_2 увеличить в 3 раза; б) концентрацию H_2 увеличить в 3 раза, а I_2 — в 2 раза; в) давление в системе увеличить в 3 раза; г) концентрацию HI увеличить в 1,5 раза?
9. Какие факторы влияют на скорость синтеза аммиака по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$? Как можно увеличить скорость этой реакции?
10. Какие факторы влияют на скорость спиртового брожения глюкозы по уравнению $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$? Как можно увеличить скорость этой реакции?

Температура — один из важнейших факторов воздействия на скорость реакции. Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры. Коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при нагревании на 10°C , называют *температурным коэффициентом* скорости и обозначают γ . Для большинства реакций, протекающих при комнатной температуре, он имеет значение в пределах от 2 до 4, однако встречаются реакции и с температурным коэффициентом, близким к единице. К ним относятся, например, фотохимические реакции, протекающие только под действием света (разложение бромид серебра); их скорость почти не зависит от температуры.

Опишем зависимость скорости реакции от температуры математическим выражением. При нагревании на 10°C скорость увеличивается в γ раз, при дальнейшем нагревании на 10°C — ещё в γ , т. е. при суммарном увеличении температуры на 20°C скорость возрастёт в γ^2 раз, на 30°C — в γ^3 и т. д. Это можно представить в виде формулы:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

зависимость скорости реакции от температуры является степенной функцией:

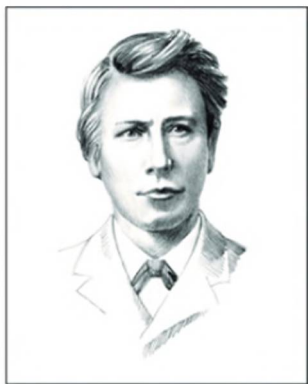
$$r(T) = \text{const} \cdot \gamma^{T/10},$$

где константа не зависит от температуры. Это соотношение составляет суть *правила Вант-Гоффа*.

При нагревании на 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2—4 раза.

Обычно температурный коэффициент не является постоянным и изменяется с ростом температуры, поэтому правило Вант-Гоффа можно использовать только для грубой оценки влияния температуры на скорость реакции. В математической записи правила Вант-Гоффа отношение скоростей можно заменить отношением констант скорости: ведь согласно закону действия масс $r = k c_A^a c_B^b$ скорость пропорциональна константе при неизменных концентрациях реагентов:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}.$$

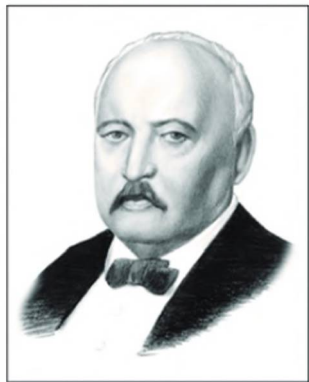


Якоб Вант-Гофф
(1852—1911)

Выдающийся голландский физикохимик. Родился в Роттердаме в семье врача. Свои первые химические опыты ставил дома. Он мечтал о карьере химика, однако родители хотели, чтобы он стал инженером, и отдали его в политехническую школу. Там он увлёкся философией, поэзией и математикой, интерес к которым пронёс через всю жизнь. Химию он начал изучать в Боннском университете под руководством Ф. Кекуле, а продолжил в Парижском университете,

где и написал кандидатскую диссертацию. Уже во время работы над диссертацией Вант-Гофф открыл связь между оптической активностью веществ и их строением. Обладая хорошей математической подготовкой, Вант-Гофф много работал в области физической химии и внёс огромный вклад в изучение скоростей химических реакций и химического равновесия. Именно он ввёл общепринятое обозначение обратимости реакции двумя противоположно направленными стрелками. За открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах Вант-Гоффу в 1901 г. была присуждена первая в истории Нобелевская премия по химии.

Почему температура влияет на скорость реакции? Многие химические реакции происходят при столкновениях молекул. Число столкновений в единицу времени огромно, поэтому если бы при каждом столкновении молекулы вступали в реакцию, то все химические реакции заканчивались бы мгновенно, и многие из них — со взрывом. На самом деле одни молекулы при столкновении превращаются в продукты реакции, а другие — нет. Это зависит от энергии, которая нужна для разрыва или ослабления химических связей в исходных веществах. Если сталкиваются активные молекулы, которые обладают достаточным запасом энергии, то они могут прореагировать друг с другом; если же энергия молекул мала, то столкновение не приводит к реакции: молекулы сталкиваются и разлетаются, химического превращения нет. Таким образом, для осуществления реакции при столкновении молекулы должны преодолеть энергетический барьер. Величину этого барьера называют энергией активации реак-



Сванте Август Аррениус
(1859—1927)

Шведский химик, один из основоположников физической химии. Родился в имении Вейк близ Упсалы. Окончил Упсальский университет (1878). Основные научные работы посвящены растворам и изучению скоростей химических реакций. В 1884 г. в кандидатской диссертации сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации. Аррениус считал, что водный раствор электролита представляет собой механическую смесь ионов и воды. Та-

кая точка зрения была встречена очень холодно, и диссертацию едва не отклонили. Одним из самых непримиримых противников теории Аррениуса был Д. И. Менделеев. Однако интерес, который новая точка зрения на растворы вызвала у других крупных учёных, позволил Аррениусу продолжить свои исследования. В 1903 г. учёный был удостоен Нобелевской премии «в признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии». Под влиянием Вант-Гоффа Аррениус занялся изучением скоростей химических реакций. Зависимость константы скорости реакции от температуры учёный выразил в виде уравнения, которое теперь носит его имя.

ции E_a . Для большинства реакций в растворе её значение составляет 50—100 кДж/моль, а в газовой фазе — 100—200 кДж/моль.

Существование термического барьера ещё не объясняет влияния температуры на скорость реакции, ведь сама энергия активации от температуры не зависит, она определяется только природой реагирующих веществ. Однако при нагревании увеличивается средняя энергия молекул и поэтому растёт доля активных молекул — тех, энергия которых превышает энергию активации. Это и есть главная причина увеличения скорости реакции при нагревании.

Теоретическая оценка числа активных молекул позволяет получить *уравнение Аррениуса* для зависимости константы скорости от температуры:

$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT},$$

где \ln — натуральный логарифм, A — константа, не зависящая от температуры, E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная. Температура T в уравнении Аррениуса должна быть выражена в градусах Кельвина. Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать энергию активации любой реакции, если измерить константы скорости при двух разных температурах.

Уравнение Аррениуса, в отличие от правила Вант-Гоффа, позволяет объяснить следующий эффект: при низкой температуре нагревание сильно влияет на скорость реакции, а при высокой температуре это влияние выражено гораздо слабее. Так, для реакции с энергией активации 100 кДж/моль константа скорости при нагревании от -100 до -90°C увеличивается в $44,7$ раза, а при нагревании от 500 до 510°C — всего в $1,2$ раза. Оба эти числа далеки от обычных значений температурного коэффициента $\gamma = 2-4$. Таким образом, правило Вант-Гоффа применимо только при обычных температурах для реакций с энергией активации от 50 до 100 кДж/моль . Область применимости уравнения Аррениуса намного шире.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое температурный коэффициент скорости; энергия активации?
2. В чём причина увеличения скорости реакции при нагревании?
3. Скорость некоторой реакции увеличивается в $2,8$ раза при повышении температуры на 10°C . Во сколько раз уменьшится скорость реакции при охлаждении от 30 до 10°C ?
4. Скорость реакции при 20 и 40°C равна соответственно $0,02$ и $0,125 \text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$. Определите скорость реакции при 10°C .
5. Для элементарной реакции разложения $A_{(r)} = B_{(r)} + D_{(r)}$ температурный коэффициент скорости $\gamma = 2$. Давление в системе увеличили в 8 раз. На сколько градусов надо уменьшить температуру, чтобы скорость реакции не изменилась?
6. При нагревании от 20 до 30°C константа скорости реакции увеличилась в 3 раза. Оцените энергию активации этой реакции.
7. Для реакции гидролиза сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре $298,2 \text{ К}$ равна $0,765 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре $328,2 \text{ К}$ — $35,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре $313,2 \text{ К}$.
8. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна $75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При температуре 21°C молоко скисает за 8 ч . Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5°C ? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

§ 63 Катализ. Катализаторы

Скорость многих практически важных реакций можно изменить, добавляя специальные вещества — катализаторы.

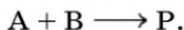
Катализатор — вещество, участвующее в реакции и увеличивающее её скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция закончится.

Увеличение скорости химической реакции в присутствии катализаторов называют *катализом*. Если в присутствии вещества скорость реакции уменьшается, вещество называют ингибитором, а сам эффект — ингибированием.

Катализаторы играют огромную роль в живой природе. Ни одна химическая реакция в живых организмах не обходится без биологических катализаторов — *ферментов*. Современная цивилизация без катализаторов была бы совсем другой, так как почти все используемые человеком материалы — продукты химической и нефтехимической промышленности — получены с участием катализаторов. Особенно велика роль катализаторов в органической химии.

Катализаторы очень разнообразны по типу, составу, способам получения и т. д., однако они обладают рядом общих свойств. Механизм действия любых катализаторов в принципе один и тот же: они реагируют с исходными веществами и образуют промежуточные соединения, которые в дальнейшем превращаются в продукты, а молекулы катализатора при этом регенерируются, т. е. катализатор возвращается в исходное состояние.

Рассмотрим, например, реакцию соединения:



В присутствии катализатора (К) она может протекать в две стадии. Сначала катализатор реагирует с веществом А:



Затем промежуточный продукт АК реагирует с В, образуя продукт Р и выделяя обратно молекулу катализатора:



В результате этих двух реакций количество катализатора не изменяется.

Участвуя в реакции, катализатор всегда направляет реакцию по другому пути, который характеризуется иной высотой энергетического барьера, т. е. энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой реакцией. При катализе она уменьшается, при ингибировании увеличивается.

Участие катализатора в реакции иллюстрируют энергетические кривые (рис. 152). Дополнительный минимум на энергетической кривой реакции, протекающей в присутствии катализатора, соответствует образованию промежуточного продукта АК. Превращение этого вещества в продукты реакции характеризуется меньшей энергией активации, чем превращение исходных веществ. Чтобы катализ был эффективным, промежуточное вещество АК должно легко образовываться и так же легко превращаться в продукты реакции, т. е. оба барьера на энергетической кривой каталитической реакции должны быть небольшими.

Изменение энергии активации составляет:

$$\Delta E_a = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$$

Из уравнения Аррениуса можно оценить отношение констант скоростей катализируемой и некатализируемой реакции:

$$\ln \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = \frac{\Delta E_a}{RT}$$

Например, разложение пероксида водорода в водном растворе характеризуется энергией активации 76 кДж/моль, а в присутствии катализатора — ионов I^- — энергия активации уменьшается до 57 кДж/моль. Скорость реакции за счёт катализатора при комнатной температуре увеличивается в 2 тыс. раз.

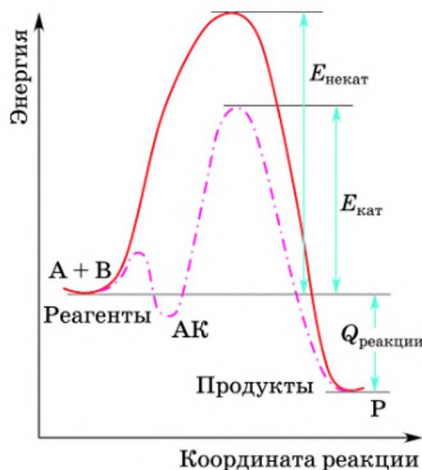
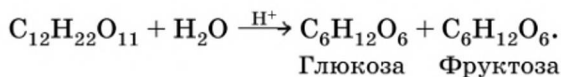


Рис. 152. Энергетические кривые реакции в присутствии катализатора (пунктирная линия) и без него (сплошная линия). Тепловой эффект каталитической реакции такой же, как и в отсутствие катализатора

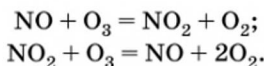
Число, показывающее, во сколько раз изменяется скорость реакции при добавлении катализатора, характеризует его *активность*: чем активнее катализатор, тем больше это число. Другое важное свойство, которым должен обладать катализатор, — *селективность*. Это означает, что он должен изменять скорость только интересующей нас реакции и не влиять на скорости конкурирующих с ней процессов. Создание высокоактивных, устойчивых катализаторов, обладающих хорошей селективностью, — одно из приоритетных направлений современной химической науки.

Поиск подходящего катализатора для химической реакции — это настоящее искусство. Здесь учитывается всё — размеры молекул, их энергия, ориентация в пространстве, стоимость сырья, возможный экономический эффект и много других факторов. Не случайно большинство катализаторов, используемых в химической промышленности, запатентованы, а некоторые даже засекречены. Создание нового эффективного катализатора — это серьёзное научное открытие, которое зачастую удостоивается престижных премий.

Рассмотрим некоторые типы каталитических процессов. При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе — в растворе или в газообразном состоянии. Многие реакции с участием органических веществ в водном растворе катализируются кислотами или основаниями (в роли катализаторов выступают ионы H^+ или OH^-). Например, гидролиз сахарозы в нейтральном растворе практически не идёт, однако с заметной скоростью происходит в присутствии кислот:

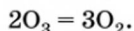


Примером гомогенного катализа в газовой фазе служит распад озона в присутствии оксида азота(II), который протекает по двустадийной схеме:

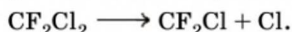


Оксид азота(II) образуется в выхлопных газах реактивных двигателей, поэтому полёты реактивных самолётов приводят к уменьшению озонового слоя Земли.

Промежуточным веществом в этой каталитической реакции служит оксид азота(IV). Складывая эти два уравнения, получим суммарное стехиометрическое уравнение реакции:



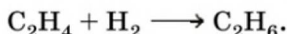
Аналогичное каталитическое действие на реакцию превращения озона в кислород оказывает атомарный хлор, который образуется в верхних слоях атмосферы при разложении фреонов под действием ультрафиолетового излучения, например:



При *гетерогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в разных фазах.

Многие реакции, протекающие в газовой фазе, ускоряются при добавлении твёрдых катализаторов: железа, никеля, платины, оксидов металлов и др. Газы адсорбируются на поверхности катализаторов, связи между атомами в молекулах ослабевают или разрываются, поэтому взаимодействие между реагентами легче происходит на поверхности, чем в объёме. Затем продукты реакции удаляются с поверхности катализатора (происходит десорбция), которая тем самым освобождается для приёма новых молекул реагентов.

Рассмотрим в качестве примера гидрирование этилена



Оно происходит на поверхности гетерогенного катализатора — металлического никеля. Сначала молекулы водорода и этилена размещаются на поверхности катализатора (рис. 153, *а*). Постепенно связь между атомами водорода в молекуле H_2 ослабевает и, наконец, разрывается, и первый атом водорода присоединяется к молекуле C_2H_4 (рис. 153, *б*). Затем

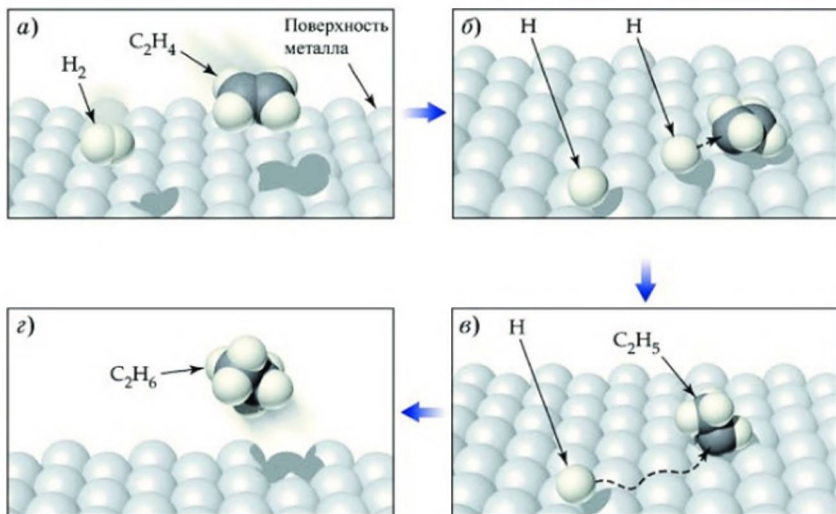


Рис. 153. Механизм действия гетерогенного катализатора

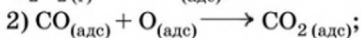
присоединяется второй атом водорода, и образуется молекула продукта C_2H_6 , связанная с поверхностью катализатора (рис. 153, в). Через некоторое время молекула продукта отрывается от поверхности катализатора и реакция завершается (рис. 153, г). Таким образом, реакция ускоряется благодаря молекулам водорода, которые на поверхности металла распадаются на атомы и активнее молекул.

Лабораторный опыт 26.

Каталитическое разложение пероксида водорода

В три пробирки налейте одинаковое количество раствора пероксида водорода. В первую пробирку добавьте небольшое количество оксида марганца(IV), во вторую — дихромата калия, а третью оставьте для сравнения. Объясните наблюдаемые явления. В какой пробирке имеет место гомогенный катализ, в какой — гетерогенный?

По такому же механизму происходит окисление угарного газа кислородом на катализаторах, входящих в состав конвертеров выхлопных газов в автомобилях (рис. 154). Весь каталитический процесс состоит из трёх стадий: 1) адсорбция; 2) реакция; 3) десорбция.



Суммарное уравнение:

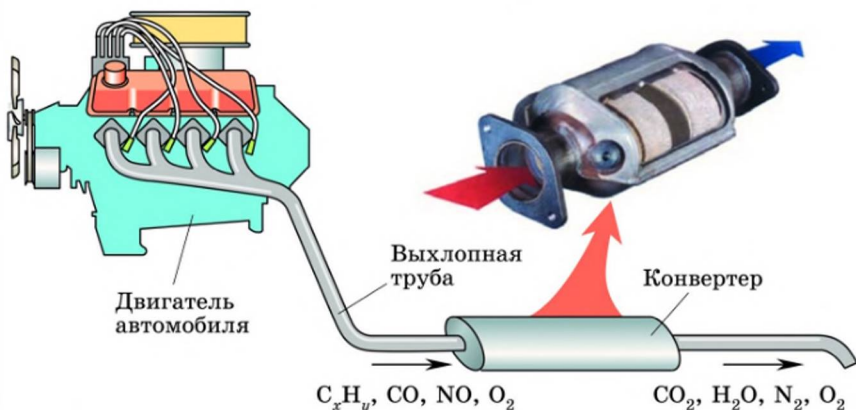
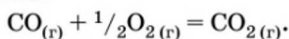
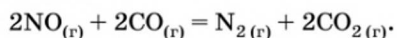


Рис. 154. Устройство каталитического конвертера

Одновременно в автомобильных конвертерах происходит восстановление оксида азота(II), содержащегося в выхлопных газах, до молекулярного азота:



Идеальными катализаторами по праву можно назвать ферменты — биологические катализаторы белковой природы. Они сочетают большую активность с очень высокой селективностью: фактически для каждой реакции в живом организме природа создала свой фермент. Такие необычные свойства ферментов объясняются сложностью их молекул: обычно они состоят из тысяч атомов, из которых лишь несколько десятков образуют так называемый активный центр и непосредственно участвуют в катализе. Остальная часть фермента помогает точно подогнать расположение атомов в активном центре под размеры молекул реагентов таким образом, чтобы легко направить реакцию в нужном направлении.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чём состоит механизм действия катализаторов?
2. Какими свойствами должны обладать катализаторы?
3. Первая стадия разложения озона под действием атомарного хлора в качестве катализатора описывается уравнением реакции: $\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$. Считая, что весь процесс двустадийный, напишите уравнение второй стадии.
- 4*. Энергия активации реакции разложения озона в присутствии катализатора Cl составляет 2,1 кДж/моль, а без катализатора — 14,0 кДж/моль. Во сколько раз скорость каталитического разложения озона больше скорости реакции в отсутствие катализатора при 25 °С?
- 5*. Энергия активации гидролиза сахарозы в кислотной среде равна 107 кДж/моль, а в присутствии фермента сахаразы — 36 кДж/моль. Во сколько раз скорость ферментативной реакции больше скорости реакции в кислотной среде при 25 °С?
6. Чем объясняется высокая селективность каталитического действия ферментов?
7. Используя энергетические диаграммы (см. рис. 152), объясните, почему катализатор не изменяет тепловой эффект реакции.

§ 64 Химическое равновесие. Константа равновесия

Многие химические реакции обратимы. В зависимости от условий они могут протекать в двух противоположных направлениях — прямо и обратном. Примерами обратимых реакций служат этерификация, гидролиз сахарозы, а также важные технологические процессы, такие как синтез аммиака из азота и водорода. В уравнении обратимой реакции знак

равенства принято заменять стрелками, направленными в противоположные стороны:



Управляя химическими процессами, надо знать, в каком именно направлении пойдёт обратимая реакция при заданных условиях и когда она остановится. Ответ на эти принципиальные вопросы связан с понятием химического равновесия.

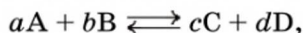
Химическое равновесие — такое состояние системы, при котором количества всех участвующих в обратимой реакции веществ с течением времени не изменяются.

При равновесии одновременно протекают как прямая, так и обратная реакция, однако их скорости одинаковы, поэтому количество вещества, расходуемого в одной реакции, равно количеству этого же вещества, образующегося в обратной реакции. Благодаря этому создаётся впечатление, что в системе ничего не происходит, реакция как бы останавливается.

В любой момент времени в равновесной смеси есть все вещества, участвующие в обратимой реакции, — как реагенты, так и продукты. Если в смеси продуктов больше, чем исходных веществ, то говорят, что равновесие смещено вправо, в сторону прямой реакции. Если же в смеси преобладают исходные вещества, а продуктов мало, то считают, что равновесие смещено влево, в сторону обратной реакции.

Сравним необратимую реакцию с обратимой (рис. 155). По мере протекания необратимой реакции концентрации исходных веществ монотонно убывают, в конце концов достигая нуля. Скорость реакции также уменьшается, а затем становится равной нулю — реакция прекращается (см. рис. 155, а). В случае обратимой реакции по мере её протекания начинается обратный процесс: скорость прямой реакции уменьшается и обратной увеличивается до тех пор, пока они не станут равными. Концентрации веществ в равновесной смеси, выраженные в единицах моль/л, принято называть равновесными и обозначать квадратными скобками.

Количественной характеристикой положения химического равновесия служит *константа равновесия*. Её определяют через равновесные концентрации. Для обратимой реакции



протекающей в растворе или в газовой фазе, константа равновесия равна произведению равновесных концентраций

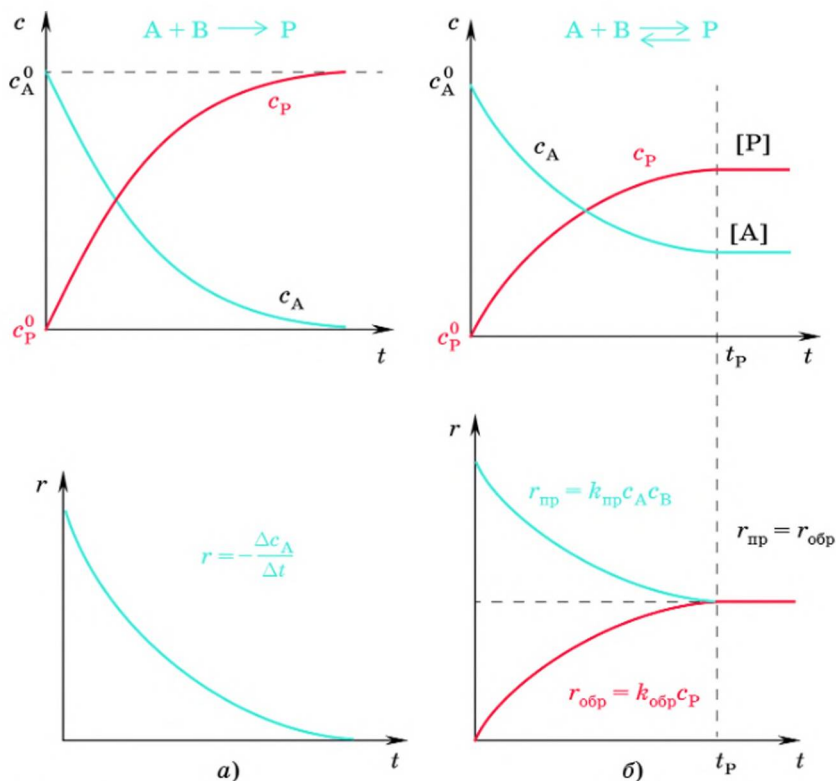
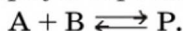


Рис. 155. Изменение концентрации реагентов и продуктов и скорости необратимой (а) и обратимой (б) реакций

продуктов, делённому на произведение равновесных концентраций исходных веществ, причём концентрация каждого вещества возводится в степень, равную коэффициенту перед формулой этого вещества в уравнении реакции:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Рассмотрим элементарную обратимую реакцию



Скорость прямой реакции равна $r_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_A c_B$, а скорость обратной $r_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} c_P$, где $k_{\text{пр}}$ — константа скорости прямой реакции, а $k_{\text{обр}}$ — константа скорости обратной реакции. В момент равновесия $r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}}$, следовательно, $k_{\text{пр}} c_A c_B = k_{\text{обр}} c_P$ или, заменяя концентрации на равновесные,

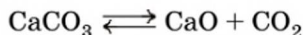
$$k_{\text{пр}} [A][B] = k_{\text{обр}} [P].$$

Отсюда

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[P]}{[A][B]}.$$

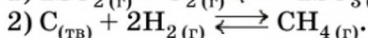
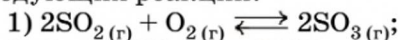
Такой вывод константы равновесия справедлив лишь для элементарных реакций.

В выражение для константы равновесия гетерогенных реакций не включают вещества, находящиеся в твёрдом состоянии. Так, константа равновесия реакции разложения карбоната кальция



имеет вид $K = [\text{CO}_2]$.

Задача 1. Напишите выражения для констант равновесия следующих реакций:



Решение. 1. Коэффициенты перед формулами SO_2 и SO_3 равны 2, поэтому концентрации этих веществ в выражении для константы равновесия возводятся в квадрат; концентрация кислорода входит в константу равновесия в первой степени.

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}.$$

В этой реакции участвует твёрдое вещество; его концентрацию не включают в выражение для константы равновесия, так как концентрация твёрдого или жидкого вещества всегда постоянна. В формулу для константы равновесия входит только концентрация газов, так как она зависит от условий, а также жидких и твёрдых веществ, находящихся в растворе, где их концентрация может изменяться.

2. В выражение для константы равновесия в данном случае входят только концентрации водорода и метана. Коэффициент перед формулой H_2 равен 2, поэтому концентрация водорода возводится в квадрат; концентрация метана входит в константу равновесия в первой степени:

$$K = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}.$$

Константы равновесия зависят от природы реагирующих веществ и температуры, но **не зависят от концентрации**. Катализатор не влияет на смещение равновесия, так как в одинаковой степени ускоряет и прямую, и обратную реакции.

Значение константы равновесия позволяет судить о положении химического равновесия: чем больше K , тем сильнее равновесие смещено в сторону образования продуктов пря-

мой реакции. Очень большое значение константы соответствует практически необратимой реакции, очень малое свидетельствует о том, что прямая реакция практически не идёт.

Константы равновесия используют для того, чтобы рассчитывать выход продуктов обратимых реакций и концентрации веществ при химическом равновесии. При любой начальной концентрации веществ их равновесные концентрации *однозначно определяются* константой равновесия.

Задача 2. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$, если даны исходные концентрации веществ: $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4$ моль/л, константа равновесия при данной температуре равна 1.

Решение. Данная реакция обратима, поэтому реагенты расходуются не полностью, а частично. Пусть в реакцию вступило x моль/л CO , тогда израсходовано x моль/л H_2O и образовалось по x моль/л CO_2 и H_2 .

Формула вещества	Исходная концентрация, моль/л	Вступило в реакцию (образовалось), моль/л	Равновесная концентрация, моль/л
CO	0,1	x	$0,1 - x$
H ₂ O	0,4	x	$0,4 - x$
CO ₂	0	x	x
H ₂	0	x	x

В равновесной смеси содержится по x моль/л продуктов — CO_2 и H_2 и реагенты — $(0,1 - x)$ моль/л CO и $(0,4 - x)$ моль/л H_2O . Значение x можно найти из выражения для константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]};$$

$$K = \frac{x \cdot x}{(0,1 - x) \cdot (0,4 - x)} = 1.$$

Откуда $x = 0,08$.

Концентрации веществ после установления равновесия:

$[\text{CO}_2] = x = 0,08$ моль/л;

$[\text{H}_2] = x = 0,08$ моль/л;

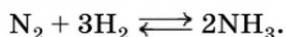
$[\text{CO}] = 0,1 - x = 0,02$ моль/л;

$[\text{H}_2\text{O}] = 0,4 - x = 0,32$ моль/л.

Ответ. По 0,08 моль/л CO_2 и H_2 ; 0,02 моль/л CO ; 0,32 моль/л H_2O .

Константа равновесия позволяет определить состав равновесной смеси реагентов и продуктов, а если система ещё не достигла равновесия, то показывает, в какую сторону пойдёт реакция — в сторону продуктов или реагентов.

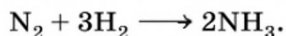
Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака из простых веществ:



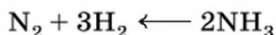
Константа равновесия выражается через равновесные концентрации следующим образом:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}.$$

Если продукта реакции будет меньше, чем должно быть при равновесии, то самопроизвольно пойдёт прямая реакция:



При этом концентрация аммиака будет расти, а концентрация водорода и азота — уменьшаться до тех пор, пока не наступит равновесие. Обратная реакция разложения аммиака на азот и водород



пойдёт самопроизвольно только в том случае, когда концентрация аммиака будет больше равновесного значения.

Для того чтобы узнать, какая из реакций — прямая или обратная — будет преобладать при заданных концентрациях веществ, из этих концентраций составляют выражение, по форме аналогичное константе равновесия. В него подставляют заданные концентрации c , которые отличны от равновесных:

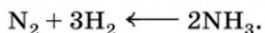
$$Q = \frac{c(\text{NH}_3)^2}{c(\text{N}_2)c(\text{H}_2)^3}.$$

Если рассчитанное Q больше значения константы равновесия, то продукт находится в избытке по сравнению с равновесным состоянием и самопроизвольно пойдёт обратная реакция, если меньше, то в избытке реагенты и пойдёт прямая реакция:

$Q < K$ — самопроизвольно идёт прямая реакция:



$Q > K$ — самопроизвольно идёт обратная реакция:



Если $Q = K$, наступает равновесие, скорости прямой и обратной реакций равны, и концентрации реагентов и продуктов в системе не изменяются.

1. Приведите примеры обратимых реакций с участием: а) двух газообразных веществ; б) жидкого и газообразного веществ; в) твёрдого и газообразного веществ; г) двух жидких веществ; д) одного твёрдого вещества. Какие условия способствуют протеканию прямой реакции в каждом случае?
2. Приведите по одному примеру обратимых реакций с участием: а) водорода; б) кислорода; в) воды; г) галогена; д) углеводорода; е) спирта; ж) иона водорода.
3. Приведите по одному примеру обратимых реакций: а) разложения; б) соединения; в) замещения. Какие условия способствуют протеканию прямой реакции в каждом случае?
4. Напишите выражения для констант равновесия следующих реакций:
 а) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$;
 б) $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$;
 в) $3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(\text{г})}$;
 г) $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$.
5. Рассчитайте константу равновесия для обратимой реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, если даны равновесные концентрации веществ: $[\text{CH}_4] = 0,1$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,2$ моль/л, $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{H}_2] = 0,6$ моль/л.
6. При нагревании бутана в присутствии катализатора 75% углеводорода превратилось в его изомер — изобутан. Рассчитайте константу изомеризации бутана.
7. Смесь 1,2 моль водорода и 0,7 моль иода (в парах) выдержали до установления равновесия при 800 °С. В результате реакции выделилось 8,4 кДж теплоты. Рассчитайте константу равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при этой температуре, если теплота образования HI равна 7,0 кДж/моль.
8. Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при некоторой температуре равна 15. Смешали 1 моль водорода, 1 моль иода и 5 моль иодоводорода. В каком направлении — прямом или обратном — пойдёт реакция?
9. Константа равновесия превращения алмаза в графит при комнатной температуре больше единицы: $K = 3,2$. Почему же эта реакция не происходит на самом деле?
10. В реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ после установления равновесия концентрация H_2 увеличена в четыре раза. Во сколько раз надо увеличить концентрацию HI, чтобы равновесие сохранилось?
11. Константа равновесия изомеризации $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ при некоторой температуре равна 4. Какое количество вещества B образуется при нагревании одного моля вещества A до этой температуры? Сколько вещества A останется после установления равновесия?
12. Как изменятся графики, приведённые на рисунке 155, б, если в реакцию $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{P}$ ввести: а) катализатор; б) ингибитор?

В состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, и состояние системы не изменяется со временем. При изменении условий (температуры, давления, концентрации веществ) одна из реакций начинает протекать с большей скоростью. Это происходит до тех пор, пока концентрации веществ вновь не станут постоянными, а скорости прямой и обратной реакций вновь не выравняются. Наступит новое состояние равновесия. Направление смещения равновесия при изменении внешних воздействий помогает предсказать *принцип Ле Шателье*.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону ослабления этого воздействия.

Равновесные состояния в природе бывают трёх типов: устойчивые, неустойчивые и безразличные (рис. 156). В неустойчивой системе при небольшом отклонении от положения равновесия возникают силы, которые увеличивают это отклонение и ещё дальше уведут её от равновесия. В случае безразличного равновесия при отклонении от него вообще не возникают никакие силы. А при устойчивом равновесии любой сдвиг в сторону встречает противодействие — система стремится вернуться в исходное состояние.

Аналогичную классификацию можно применить и к человеческим характерам. Одни всё время стремятся к переменам, другие относятся к ним безразлично (что будет, то будет), но большинство консервативны — не хотят перемен и сопротивляются всяким нововведениям.

Химическое равновесие *устойчиво*, именно поэтому любое внешнее воздействие встречает в равновесной системе сопротивление.

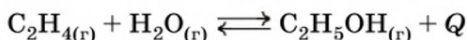


Рис. 156. Типы равновесных систем

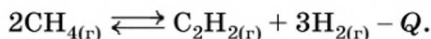
На основе принципа Ле Шателье рассмотрим влияние различных факторов на положение химического равновесия.

Если систему нагреть — подвести к ней теплоту, то в системе усилится та реакция, в ходе которой теплота поглощается, т. е. эндотермическая ($Q < 0$). При охлаждении, напротив, равновесие сместится в сторону экзотермической реакции ($Q > 0$).

Например, при нагревании равновесие синтеза этанола



сместится в сторону реагентов, а равновесие термического крекинга метана — в сторону продуктов:

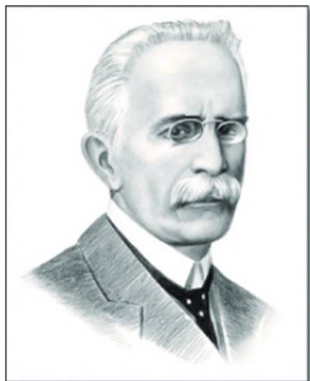


Смещение равновесия при нагревании или охлаждении связано с тем, что константа равновесия зависит от температуры. Эта зависимость определяется тепловым эффектом прямой реакции:

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + \text{const},$$

где const — не зависящая от температуры величина. Если реакция эндотермическая ($Q < 0$), то константа равновесия при нагревании растёт, что приводит к увеличению концентраций продуктов; в случае экзотермической реакции ($Q > 0$) нагревание уменьшает константу равновесия, в системе увеличивается содержание реагентов.

Давление пропорционально числу молекул в газовой фазе, поэтому при увеличении внешнего давления равновесие сместится в сторону уменьшения общего числа молекул газов, а при уменьшении давления — в сторону увеличения числа молекул. Если в ходе реакции число молекул в газовой

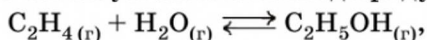


Анри Луи Ле Шателье
(1850—1936)

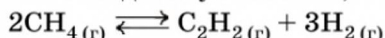
Французский физикохимик, член Парижской академии наук. Ле Шателье проводил фундаментальные исследования металлургических и химико-технологических процессов. Наиболее значительные его работы были посвящены исследованию влияния давления и температуры на положение химического равновесия. В 1884 г. он сформулировал общий принцип смещения химического равновесия.

фазе не изменяется, то давление не может повлиять на положение равновесия.

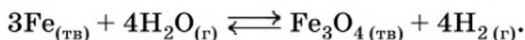
Так, для того чтобы увеличить выход продукта реакции



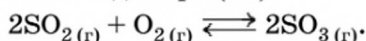
внешнее давление необходимо увеличить, а в реакции



уменьшить. В обратимой реакции получения водорода железопаровым способом давление не влияет на положение равновесия:

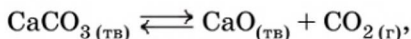


Добавление в равновесную смесь какого-либо вещества — реагента или продукта — сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого вещества. Рассмотрим в качестве примера синтез оксида серы(VI):



Добавление в равновесную смесь оксида серы(IV) или кислорода приведёт к смещению равновесия вправо и образованию дополнительного количества оксида серы(VI). Напротив, добавление продукта — оксида серы(VI) — вызовет его разложение и смещение равновесия в сторону исходных веществ.

Смещения равновесия можно добиться, не только добавляя вещества, но и удаляя их из сферы реакции. Например, если сильно нагревать карбонат кальция в потоке воздуха, то углекислый газ, образующийся в результате обратимой реакции



улетучивается, в результате чего равновесие смещается в сторону образования продуктов до тех пор, пока карбонат кальция полностью не разложится.

За счёт вывода продуктов из сферы реакции равновесие может сместиться вправо так сильно, что реакция оказывается практически необратимой. Именно это происходит, когда в результате реакции ионного обмена в растворе образуются осадок, газ или слабый электролит.

Принцип Ле Шателье имеет гораздо больший диапазон применимости, чем химическое равновесие. Он применим в физике, биологии, социологии, политике — в любых областях, где существуют устойчивые равновесия. Например, в годы «холодной войны» между СССР и США существовало устойчивое равновесие в военной области: как только одна из сторон усиливала свой военный потенциал, другая сторона тут же принимала ответные, противодействующие меры. С распадом СССР это равновесие разрушилось, сейчас в мировой политике происходят процессы установления новых локальных и глобальных равновесий.

Интересное воздействие на равновесие оказывают катализаторы. При добавлении катализатора к веществам, находящимся в равновесии, ускоряется как прямая, так и обратная реакция, причём скорости обеих реакций увеличиваются в одинаковое число раз. Равновесие при этом сохраняется. Таким образом, **катализатор не влияет на положение равновесия**, а только приводит к более быстрому его установлению.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Заполните пропуски в таблице, обобщающей влияние различных факторов на положение равновесия эндотермической реакции, протекающей с увеличением числа молекул газов.

Влияние различных факторов на положение равновесия

Внешнее воздействие	В какую сторону смещается равновесие
	Эндотермическая реакция, $\Delta H > 0$
Охлаждение, $T \downarrow$	
Увеличение внешнего давления, $p \uparrow$	
	Увеличение числа молей газов $\Delta \nu(g) > 0$
	Влево, \leftarrow
Добавление реагента	
Удаление продукта	
Удаление реагента	
Введение катализатора	

2. Определите, в какую сторону сместится равновесие следующих реакций при увеличении температуры:
 - а) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + Q$;
 - б) $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl} - Q$;
 - в) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2 - Q$.
3. Укажите, как повлияет охлаждение на состояние равновесия в следующих реакциях:
 - а) $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + Q$;
 - б) $\text{C(графит)} \rightleftharpoons \text{C(алмаз)} - Q$;
 - в) $\text{H}_2\text{O(тв)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(ж)} - Q$.

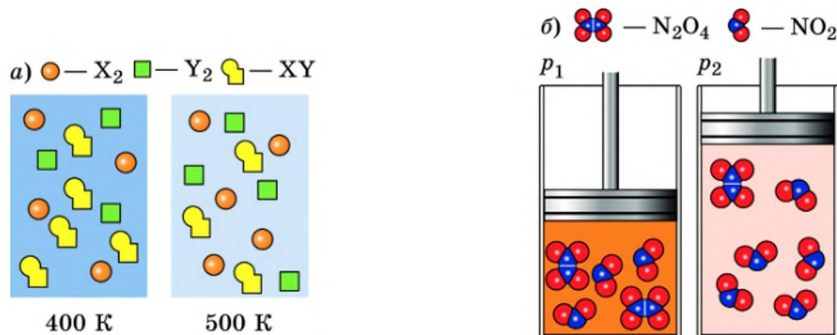
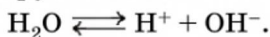


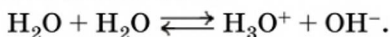
Рис. 157. Влияние температуры и давления на химическое равновесие

- На рисунке 157, а изображены равновесные количества веществ в системе $\text{X}_2 + \text{Y}_2 \rightleftharpoons 2\text{XY}$ при разных температурах. Определите, выделяется или поглощается теплота в прямой реакции. Рассчитайте константы равновесия при обеих температурах.
- На рисунке 157, б изображены равновесные количества веществ в системе $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ при давлениях p_1 и p_2 . Определите, какое давление больше, p_1 или p_2 .
- Как влияет увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях:
 - $\text{C}_8\text{H}_{18(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})} + \text{C}_4\text{H}_8(\text{г})$;
 - $\text{Fe}_{(\text{тв})} + 5\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{г})}$;
 - $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$?
- Как влияет уменьшение давления на состояние равновесия в следующих реакциях:
 - $\text{Xe}_{(\text{г})} + 2\text{F}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{XeF}_{4(\text{г})}$;
 - $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(\text{г})}$;
 - $2\text{O}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{O}_{2(\text{г})}$?
- Как надо изменить температуру и давление, чтобы увеличить выход продуктов следующих промышленно важных реакций:
 - $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})} + Q$;
 - $\text{C}_6\text{H}_{14(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) - Q$;
 - $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{CO}_{(\text{г})}$?
- Как повлияют на равновесную концентрацию оксида азота(IV) в реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})} + Q$ следующие факторы:
 - добавление оксида азота(II);
 - увеличение давления;
 - увеличение объёма;
 - нагревание;
 - добавление катализатора?

Чистая вода — очень слабый электролит, она лишь в ничтожной степени диссоциирует на ионы:



На самом деле при диссоциации воды образуются ионы гидроксония H_3O^+ , поэтому более правильно записывать уравнение диссоциации в виде*:



Здесь и далее мы будем использовать упрощённую форму записи уравнений диссоциации и вместо иона гидроксония писать ион водорода H^+ .

Равновесие этого процесса практически полностью смещено влево: из каждого миллиарда молекул H_2O только две диссоциируют на ионы. Поэтому константа диссоциации воды имеет очень маленькое значение:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация воды практически не изменяется при диссоциации (если от миллиарда отнять два, всё равно останется почти миллиард), поэтому её обычно не учитывают и константу диссоциации записывают в виде:

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Эту величину называют *ионным произведением воды*. Найдём значение $[\text{H}_2\text{O}]$, т. е. молярную концентрацию «воды в воде». В одном литре воды, имеющем массу 1000 г, содержится $1000/18 = 55,6$ моль H_2O . Молярная концентрация чистой воды $c = \frac{V}{v} = 55,6$ моль/л. Проведя расчёт, получим, что при 25°C $K_w = 10^{-14}$.

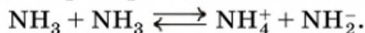
В чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- равны: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Подставим это равенство в ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = 10^{-14};$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Во многих водных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- не одинаковы: уравнение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const}$ показыва-

* Такую реакцию называют автопротолитом. Она характерна для некоторых веществ, например жидкого аммиака:



ет, что они обратно пропорциональны друг другу. Так, если в воду добавить кислоту, то концентрация ионов H^+ в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если в воду добавить щёлочь, то $[\text{OH}^-]$ увеличится, а $[\text{H}^+]$ уменьшится.

Растворы с повышенным содержанием ионов H^+ , в которых $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, называют кислотными, те, в которых больше гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$), — щелочными, а растворы с одинаковым содержанием обоих ионов ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) — нейтральными. В нейтральных растворах $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, в кислотных — $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, в щелочных — $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. Для характеристики кислотности среды вместо концентрации $[\text{H}^+]$ используют *водородный показатель* pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

При увеличении (уменьшении) концентрации ионов H^+ в 10 раз pH уменьшается (увеличивается) на единицу. Чем меньше pH, тем выше кислотность. В кислотных растворах $\text{pH} < 7,0$, в нейтральных — $\text{pH} = 7,0$, в щелочных — $\text{pH} > 7,0$ (табл. 14).

Для измерения водородного показателя используют специальные приборы — pH-метры или кислотно-основные индикаторы.

Кислотность среды

Таблица 14

pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	Изменение кислотности
0	10^0	10^{-14}	<div>↑</div> <div>Увеличение кислотности</div>
1,0	10^{-1}	10^{-13}	
2,0	10^{-2}	10^{-12}	
3,0	10^{-3}	10^{-11}	
4,0	10^{-4}	10^{-10}	
5,0	10^{-5}	10^{-9}	
6,0	10^{-6}	10^{-8}	
7,0	10^{-7}	10^{-7}	
8,0	10^{-8}	10^{-6}	
9,0	10^{-9}	10^{-5}	
10,0	10^{-10}	10^{-4}	
11,0	10^{-11}	10^{-3}	
12,0	10^{-12}	10^{-2}	
13,0	10^{-13}	10^{-1}	
14,0	10^{-14}	10^0	

Обратите внимание на то, что даже в самых кислотных растворах есть ионы OH^- , а в самых щелочных — ионы H^+ : они образуются при диссоциации воды, но их количество настолько мало, что им можно пренебречь.

Проведём расчёт pH растворов сильных электролитов. В водных растворах они сначала диссоциируют на ионы. Например, в одномолярном (1 М) растворе азотной кислоты концентрация ионов водорода равна 1 моль/л. Тогда

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1 = 0.$$

В 0,1 М растворе азотной кислоты, т. е. при разбавлении прежнего раствора в 10 раз, водородный показатель возрастёт на единицу:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-1} = 1.$$

При расчёте pH растворов сильных оснований сначала определяют концентрацию ионов водорода, а затем pH.

Пример. Определите pH 0,1 М раствора NaOH.

Решение. Концентрация ионов OH^- в этом растворе равна 0,1 моль/л. Тогда,

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Ответ. pH = 13.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

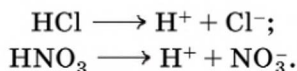
1. Объясните уменьшение концентрации ионов OH^- в кислотных растворах с помощью принципа Ле Шателье.
2. Рассчитайте pH следующих водных растворов: а) 0,01 М HCl; б) 1 М NaOH.
3. Вычислите молярные концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах с pH, равным: а) 1,0; б) 5,5; в) 7,2; г) 13,0.
4. Рассчитайте pH растворов с концентрацией ионов водорода: а) 0,1 М; б) $2,5 \cdot 10^{-5}$ М; в) $3,0 \cdot 10^{-9}$ М; г) 1,5 М. Какие из растворов имеют кислотную среду, а какие — щелочную?
5. Раствор сильной кислоты разбавили водой в 10 раз. Как изменилось значение pH раствора?
6. Определите pH 0,1%-го раствора NaOH (плотность 1 г/мл).
7. К 200 мл 0,15 М раствора HCl прилили 100 мл раствора NaOH с концентрацией 0,1 моль. Определите pH полученного раствора. Какой объём раствора NaOH нужно было прилить для того, чтобы значение pH составило 12?

8. К 500 мл $2 \cdot 10^{-3}$ -молярного раствора NaOH добавили $1,2 \cdot 10^{-2}$ г неизвестной щёлочи. pH полученного раствора равен 11,48. Считая, что процесс смещения происходит без изменения объёма, установите формулу щёлочи.

§ 67 Химическое равновесие в растворах

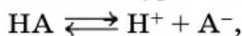
Многие обратимые реакции протекают в водных растворах. Для количественного описания химического равновесия в растворах используют соответствующие константы равновесия. Знание этих констант позволяет рассчитать молярные концентрации всех частиц и тем самым полностью определить состав раствора.

Сильные кислоты в растворе полностью распадаются на ионы, поэтому их диссоциация — процесс практически необратимый:



Равновесная концентрация ионов H^+ в растворах сильных кислот равна исходной концентрации кислоты. Например, в одномолярном растворе хлороводорода $[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) = 1$ моль/л.

Диссоциация слабых кислот обратима, поэтому в растворе устанавливается химическое равновесие. Для одноосновных кислот оно описывается общим уравнением:

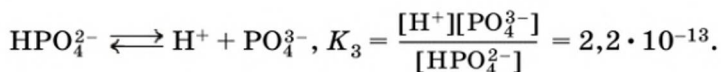
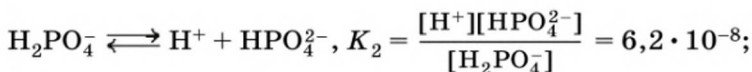
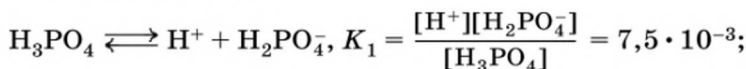


где A^- — кислотный остаток. Константу этого равновесия называют *константой диссоциации кислоты*:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

где индекс a (*acid*) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой, например:

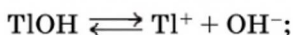


Значение константы диссоциации количественно характеризует силу кислот: чем меньше константа, тем слабее кислота. Для характеристики силы кислот используют также отрицательный логарифм константы диссоциации, который называют показателем кислотности:

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Чем больше pK_a , тем слабее кислота.

Аналогичным образом записывают выражения для *констант диссоциации оснований*. Например:



$$K_b = \frac{[Tl^+][OH^-]}{[TlOH]},$$

где индекс b (*basic*) обозначает основной тип диссоциации.

Для характеристики силы оснований используют также отрицательный логарифм константы диссоциации, который называют показателем основности:

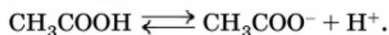
$$pK_b = -\lg K_b.$$

Чем больше pK_b , тем слабее основание.

Константы диссоциации кислот и оснований не зависят от их концентрации в растворе. Используя это свойство, можно найти состав раствора любой кислоты или основания, если известна их концентрация.

Пример. Рассчитайте pH раствора уксусной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Константа диссоциации CH_3COOH равна $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации:



Пусть на ионы разложилось x моль/л CH_3COOH , тогда образовалось по x моль/л ацетат-ионов CH_3COO^- и ионов водорода H^+ , а концентрация самой кислоты, оставшейся в растворе, составит $(1,5 - x)$ моль.

Частица	Исходная концентрация, моль/л	Вступило в реакцию, моль/л	Равновесная концентрация, моль/л
CH_3COOH	1,5	x	$1,5 - x$
CH_3COO^-	0	x	$0 + x = x$
H^+	0	x	$0 + x = x$

Подставим равновесные концентрации в выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot x}{(1,5 - x)} = 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

Решив квадратное уравнение, находим: $x = 5 \cdot 10^{-3}$. Это же уравнение можно решить приближённым способом, если заметить, что уксусная кислота — слабая, поэтому диссоциирует лишь малая её часть, поэтому $x \ll 1,5$ и в знаменателе можно пренебречь переменной x :

$$K_a = \frac{x \cdot x}{(1,5 - x)} \approx \frac{x^2}{1,5} = 1,7 \cdot 10^{-5},$$

$$x \approx \sqrt{1,5 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,0 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация ионов водорода в растворе:

$$[\text{H}^+] = x = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Водородный показатель: $\text{pH} = -\lg(5,0 \cdot 10^{-3}) = 2,3$. Данный раствор уксусной кислоты имеет примерно такую же кислотность, как и лимонный сок.

Ответ. $\text{pH} = 2,3$.

На примере одноосновных кислот покажем связь между константой диссоциации K_a и степенью диссоциации α — ещё одной величиной, количественно характеризующей процесс распада на ионы. Напомним, что *степенью диссоциации* называют долю молекул, распавшихся на ионы, от общего числа молекул. Фактически она представляет собой выход продуктов в процессе диссоциации.

Рассмотрим одноосновную кислоту НА. Обозначим её молярную концентрацию через c . По определению степени диссоциации, диссоциации подвергается αc моль/л кислоты, и при этом образуется по αc моль/л ионов A^- и H^+ . Равновесные концентрации: $[\text{НА}] = (1 - \alpha)c$ моль/л, $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = \alpha c$ моль/л (табл. 15).

Таблица 15

Формула частиц	Исходная концентрация, моль/л	Вступило в реакцию (образовалось), моль/л	Равновесная концентрация, моль/л
НА	c	αc	$c - \alpha c = (1 - \alpha)c$
A^-	0	αc	αc
H^+	0	αc	αc

Подставим равновесные концентрации в выражение для константы диссоциации:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]};$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c.$$

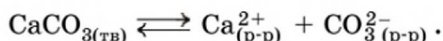
Полученное соотношение называют *законом разведения Оствальда*. Для слабых электролитов степень диссоциации мала, $\alpha \ll 1$, и в знаменателе её значением можно пренебречь:

$$K \approx \alpha^2 c;$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации кислоты, в отличие от константы диссоциации, зависит от концентрации кислоты: она увеличивается при разбавлении раствора.

Как вы знаете, абсолютно нерастворимых веществ нет. Даже те вещества, которые в таблице растворимости обозначены как нерастворимые, на самом деле, хоть и в небольшой степени, но растворяются в воде. Иными словами, если к осадку нерастворимой в воде соли прилить воду, то со временем над ним образуется насыщенный, хотя и очень разбавленный раствор. Между насыщенным раствором и осадком установится равновесие. Например, в случае карбоната кальция оно имеет вид:



В выражение для константы равновесия не входит концентрация твёрдой соли, т. е. знаменатель равен 1. Такая константа называется *произведением растворимости* (ПР*):

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}].$$

ПР показывает, насколько плохо данная соль растворима в воде. Зная произведение растворимости, можно рассчитать растворимость соли в воде.

Пример. Зная произведение растворимости сульфата серебра ($\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}$), найдите растворимость этой соли в воде.

* В научной литературе вместо ПР используют обозначение K_{sp} (от англ. *solubility product*).

Решение. Пусть в 1 л насыщенного раствора содержится x молей сульфата серебра. Тогда $[Ag^+] = 2x$ моль/л, а $[SO_4^{2-}] = x$ моль/л. Следовательно,

$$IP(Ag_2SO_4) = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3,$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{IP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

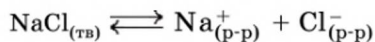
Выразим растворимость в граммах на 1 литр раствора. Для этого необходимо умножить полученное значение на молярную массу соли:

$$s = 1,59 \cdot 10^{-2} \cdot 312 = 4,96 \text{ г/л.}$$

Заметим, что такое значение (0,496 г в 100 г воды) соответствует графе «малорастворимо» в стандартной таблице растворимости, приведённой на форзаце книги.

Выражение для IP соли зависит от её стехиометрии. Так, в случае карбоната кальция оно имеет вид: $IP = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$, а в случае иодида свинца $IP = [Pb^{2+}][I^-]^2$. Поэтому сравнивать значения IP имеет смысл лишь в случае веществ с одной и той же стехиометрией. Такое сравнение часто бывает информативным. Так, анализируя величины IP для сульфидов двухвалентных металлов (см. приложение 3), легко заметить, что они сильно зависят от природы катиона. Так, для сульфида железа IP имеет порядок «все-го» 10^{-18} , а для сульфида меди 10^{-36} . Иными словами, сульфид меди растворим в воде в миллиард раз хуже, чем сульфид железа. Этим и объясняется тот факт, что кислоты разрушают сульфид железа с выделением сероводорода, но не реагируют с сульфидом меди.

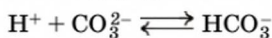
Если к насыщенному раствору соли добавить вещество, которое при диссоциации даёт такой же катион или анион, то по принципу Ле Шателье равновесие между твёрдым веществом и ионами сместится влево, в сторону осадка, и растворимость соли уменьшится. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к насыщенному раствору $NaCl$ выпадает белый осадок соли. Это вызвано смещением равновесия



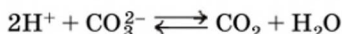
влево в присутствии избытка хлорид-ионов.

Если же, напротив, удалять образующиеся при диссоциации ионы из раствора, то равновесие сместится в сторону диссоциации и растворимость вещества увеличится. Так, в подкисленных рас-

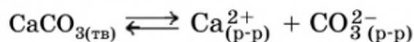
творах карбонат кальция растворяется гораздо лучше, чем в чистой воде, так как ионы водорода связывают карбонат-ионы:



или



и тем самым смещают равновесие



вправо, в сторону растворения соли. Это явление широко распространено в природе (см. § 22).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите выражения для констант диссоциации следующих кислот: HF, HNO_2 , H_2S (по двум ступеням), CH_3COOH .
2. В водном растворе аммиака устанавливается химическое равновесие: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Напишите выражение для константы равновесия (её называют константой диссоциации аммиака).
- 3*. В 0,5 М растворе иодноватой кислоты HIO_3 распалось 44% молекул. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ в растворе и константу диссоциации HIO_3 .
4. Используя принцип Ле Шателье, объясните, как изменится степень диссоциации плавиковой кислоты HF, если в раствор добавить: а) соляную кислоту; б) фторид калия.
5. Используя принцип Ле Шателье, объясните, почему степень диссоциации слабой кислоты увеличивается с разбавлением раствора.
6. В воде растворили 30 г уксусной кислоты. В полученном растворе обнаружили 0,04 моль ионов. Определите степень диссоциации кислоты.
7. Рассчитайте pH 1 М раствора: а) уксусной кислоты; б) аммиака. Необходимые справочные данные найдите в приложении.
8. Никотиновая кислота — биологически активное вещество, витамин PP. Это — одноосновная кислота с константой диссоциации $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH раствора, полученного при добавлении 0,1 моль кислоты к одному литру воды. Определите степень диссоциации кислоты в этом растворе.
9. Какую молярную концентрацию гидроксида аммония нужно создать, чтобы pH полученного раствора был равен 12? Константа диссоциации NH_3 равна $1,7 \cdot 10^{-5}$.
10. Во сколько раз необходимо разбавить раствор хлорноватистой кислоты, чтобы увеличить степень диссоциации в 3 раза? Как при этом изменится значение pH раствора?

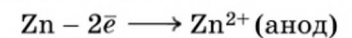
11. Какой объём воды необходимо добавить к 100 мл раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты увеличилась с 1 до 2%? На сколько при этом изменится значение pH раствора?
12. Вычислите произведение растворимости сульфида свинца $\text{PP}(\text{PbS})$, если растворимость его равна $2,2 \cdot 10^{-12}$ г/л.
13. В каком объёме воды можно растворить 1 г карбоната кальция? Необходимое для расчёта значение PP найдите в приложении.
14. Произведение растворимости PbI_2 при 25°C составляет $1,1 \cdot 10^{-9}$ моль³/л³. Рассчитайте концентрацию соли (моль/л) в насыщенном водном растворе.

§ 68 Химические источники тока. Электролиз

Химическое равновесие возможно не только в кислотно-основных, но и в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Многие ОВР можно реализовать экспериментально с помощью электрохимических цепей — систем, состоящих из двух электродов, помещённых в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом. Такие цепи способны производить электричество, поэтому их называют *химическими источниками тока*. Источником электрической энергии в системе ОВР является энергия Гиббса.

Во всех химических источниках тока реакции окисления и восстановления протекают на разных электродах, т. е. разделены в пространстве. Электрод, на котором происходит окисление, называют **анодом**, а электрод, на котором идёт восстановление, — **катодом**. В простейших лабораторных устройствах электроды разделены пористой перегородкой или солевым мостиком, который предотвращает смешивание растворов, но не препятствует прохождению электрического тока (рис. 158).

Так, в элементе Даниэля на катоде происходит восстановление меди, а на аноде — окисление цинка:



Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на

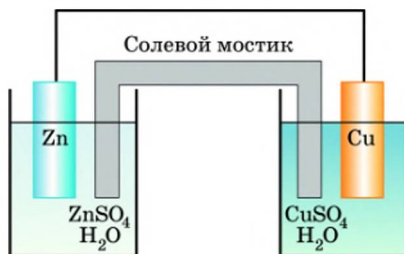
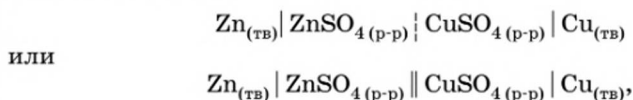


Рис. 158. Элемент Даниэля с солевым мостиком

аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Разность потенциалов на концах цепи называют *электродвижущей силой (ЭДС)* гальванического элемента.

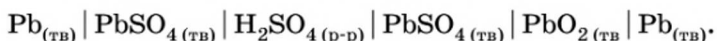
Для обозначения химических источников тока принята следующая форма записи:



где сплошная вертикальная линия (|) обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия (|) — границу между разными растворами, а две сплошные вертикальные линии (||) — солевой мостик. Анод записывают слева, а катод — справа. Принято также указывать агрегатное состояние всех частиц, участвующих в электродном процессе, например $\text{Zn}_{(\text{тв})}$ или $\text{Zn}_{(\text{р-р})}^{2+}$.

По периодичности действия все химические источники тока подразделяют на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. *Гальванические элементы* — это источники одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. Пример гальванического элемента — элемент Даниэля.

Аккумуляторы можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Среди аккумуляторов самым распространённым является свинцовый:



Уравнения реакций, протекающих при разрядке и зарядке этого аккумулятора, приведены на с. 179.

Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В топливных элементах (см. § 1) в качестве окислителя обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) — водород, гидразин, метанол или углеводороды.

Во всех химических источниках тока электричество производится в результате самопроизвольных ОВР. Широко используется и противоположный процесс — осуществление

несамопроизвольных ОВР под действием электрического тока. Его, как вы знаете, называют *электролизом*.

При электролизе на катоде (он заряжен отрицательно) возможно протекание следующих процессов:

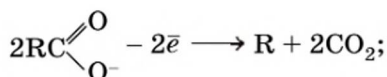
1) восстановление катионов водорода или металла:
 $M^{n+} + n\bar{e} = M$;

2) восстановление воды: $2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$.

Первый процесс протекает при электролизе растворов кислот, а также солей малоактивных металлов, расположенных в ряду активности металлов правее никеля. Второй процесс реализуется в случае катионов активных металлов (от лития до алюминия включительно). Соли металлов средней активности (от марганца до никеля) при электролизе в зависимости от условий проведения процесса (силы тока, концентрации раствора) могут давать на катоде как металл, так и водород.

На аноде при электролизе возможны следующие процессы:

1) окисление аниона, $X^{n-} + n\bar{e} = X$. Он имеет место в случае анионов бескислородных кислот (за исключением фторидов), а также в случае анионов кислот-восстановителей. Так, при электролизе раствора сульфита натрия, сульфит-ионы будут окисляться до сульфата, а при электролизе нитрита натрия нитрит-ионы будут окисляться до нитрата. Анионы карбоновых кислот при электролизе превращаются в углеводороды:



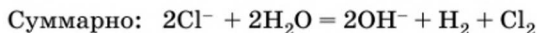
2) окисление воды: $2H_2O - 4\bar{e} = 4H^+ + O_2$ имеет место при электролизе щелочей, а также анионов неорганических кислот, устойчивых к окислению (сульфатов, нитратов, карбонатов, силикатов, фосфатов, фторидов).

Пример. Запишите уравнение электролиза водного раствора хлорида кальция.

Решение. Хлорид кальция — это соль, образованная активным металлом и анионом-восстановителем. Таким образом, на катоде будет происходить восстановление воды (процесс 1), а на аноде — окисление аниона (процесс 2).

Катод (-): $2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$.

Анод (+): $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$.



Электроны — такие же участники электродных реакций, как и химические частицы, и к ним можно применять законы химической стехиометрии. Число молей электронов рассчитывают через заряд Q , прошедший через раствор или расплав:

$$\nu(\bar{e}) = Q/F,$$

где F — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов: $F = eN_A = 96\,500$ Кл/моль.

Заряд Q равен произведению силы тока I на время t (продолжительность электролиза).

Таким образом, число молей электронов, перенесённых в ходе реакции, равно:

$$\nu(\bar{e}) = \frac{I \cdot t}{F}.$$

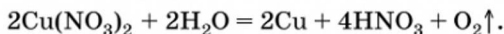
Массу вещества (в граммах), выделившегося на электроде, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

где M — молярная масса вещества (г/моль), а n — число молей электронов, перешедших от восстановителя к окислителю при выделении одного моля вещества.

Пример. Вычислите массу меди, выделившейся на катоде при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата меди(II) в течение 40 мин.

Решение. Запишем уравнение электролиза:

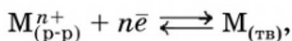


При электролизе 1 моль нитрата меди происходит перенос двух молей электронов, следовательно, $n = 2$. Подставляем все величины в формулу, выражая время в секундах:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{64 \text{ г/моль} \cdot 6,4 \text{ А} \cdot 2400 \text{ с}}{2 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль}} = 5,1 \text{ г}.$$

Ответ. 5,1 г.

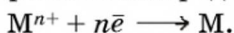
Если металлический электрод поместить в раствор, содержащий ионы того же металла, на электроде спустя некоторое время установится равновесие:



а между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которую называют *электродным потенциалом*. При концентрации всех ионов 1 моль/л и давлении 1 атм электродный потенциал называют *стандартным* и обозначают E° .

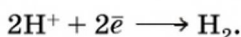
Значение стандартных электродных потенциалов приведены в справочниках. Сравнивая потенциалы двух полуреакций, можно сделать вывод о возможности протекания реакции. Реакция идёт, если разность потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля: $E_{\text{ЭДС}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} > 0$. Так, хлор ($E^\circ = 1,36$ В) способен окислить бромид-ионы до брома ($E^\circ = 1,07$ В), но не может окислить фторид-ионы ($E^\circ = 2,87$ В).

Электрохимический ряд напряжений состоит из последовательности металлов, расположенных в порядке возрастания значений стандартных электродных потенциалов:



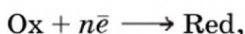
У металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода, потенциал отрицательный, а правее водорода — положительный.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно, поэтому на практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, в котором протекает реакция:



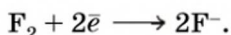
Для этого электрода стандартный потенциал принят равным нулю, $E^\circ = 0$.

Стандартный электродный потенциал служит количественной характеристикой электрода. Он показывает силу окислителя и восстановителя, участвующих в электродной реакции. Любую электродную реакцию можно записать в виде:



где Ox — окисленная форма, Red — восстановленная форма.

Чем больше E° , тем сильнее Ox как окислитель и тем слабее Red как восстановитель, и наоборот. Так, наибольшим стандартным потенциалом характеризуется реакция:



Следовательно, фтор — самый сильный из окислителей, а фторид-ион — самый слабый из восстановителей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите основные типы химических источников тока. Чем они отличаются друг от друга?
2. Представлена схема гальванического элемента:
 $\text{Pt}_{(\text{тв})} | \text{H}_{2(\text{г})} | \text{HCl}_{(\text{р-р})} | \text{AgCl}_{(\text{тв})} | \text{Ag}_{(\text{тв})}$
Напишите уравнения электродных реакций и уравнение суммарной реакции.
3. В гальваническом элементе протекает реакция: $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$. Составьте схему этого элемента и напишите уравнения электродных реакций.
4. Запишите уравнения реакций электролиза водных растворов хлорида кальция, нитрата калия, бромида меди(II).
5. Определите время, необходимое для осаждения на катоде 6,4 г меди при пропускании постоянного тока силой 5,36 А через водный раствор сульфата меди.
6. Через расплавленный оксид алюминия пропускали постоянный ток силой 16 А в течение 3 ч. Вычислите массу алюминия, выделившегося на катоде.
7. Водный раствор едкого натра подвергали электролизу током 10 А в течение 268 ч. После окончания электролиза осталось 100 г 24%-го раствора гидроксида натрия. Найдите массовую долю щёлочи в исходном растворе.

§ 69

Научные принципы организации
химического производства

Науку о способах производства промышленных продуктов химической переработки природного сырья называют химической технологией. Слово «технология» образовано от греческого *технос* — «мастерство, искусство» и *логос* — «наука, учение». Химическая технология непосредственно связана с химией. Знание общих закономерностей протекания химических реакций позволяет подобрать условия, при которых тот или иной процесс протекает с максимальным выходом. В отличие от реакций, проводимых в лабораториях, многотоннажное промышленное производство в первую очередь ориентировано на получение прибыли, поэтому очевидна связь технологии с экономикой. На размещение химических предприятий большое влияние оказывает стоимость перевозок, затраты на топливо или электроэнергию.

Именно поэтому производства, потребляющие большое количество электроэнергии, располагают вблизи гидроэлектростанций, а доменные печи — рядом с месторождениями железной руды и каменного угля.

Исходные вещества, подвергаемые химической переработке на заводах, называют *сырьём*. Например, в производстве кислорода сырьём служит воздух, в производстве серной кислоты — сера или серный колчедан, в чёрной металлургии — железная руда. Таким образом, основой химического производства являются природные ископаемые, которыми так богата наша страна: нефть, газ, каменный уголь, железная руда. Важное значение играет также животное и растительное сырьё — шерсть, кожа, хлопок, древесина.

В каждом отдельном случае к сырью предъявляют определённые требования. Например, количество примесей в руде должно быть минимальным и содержание металла — не ниже определённого уровня. Главный критерий при выборе сырья — экономическая эффективность его использования, которая определяется простотой переработки, доступностью и дешёвизной. Любое сырьё желательно использовать полностью, т. е. с минимальным количеством отходов. Такая переработка сырья называется комплексной. Удачным примером комплексного использования сырья служит переработка хи-

бинских апатитов. Добываемую породу разделяют на апатит и нефелин. Апатит идёт на производство фосфорных удобрений, плавиковой кислоты, фторидов. Из нефелина производят соду, поташ, цемент. Технологи, разрабатывая новые производства, стремятся использовать в них в качестве сырья отходы уже имеющихся производств. К сожалению, не всегда это удаётся.

В химической технологии различают стехиометрический и практический выход продукта. Расчёты *стехиометрического выхода* основаны на уравнениях химических реакций и подразумевают определение максимального теоретически возможного количества данного вещества. *Практический выход* определяется с учётом потерь продукта, вызванных обратимостью химических реакций, протеканием побочных процессов. Практический выход всегда меньше стехиометрического. Например, при получении меди из сульфидной руды Cu_2S , содержащей 70% сульфида меди(I), стехиометрический выход составляет 87,5%, в чистом сульфиде меди Cu_2S содержание меди составляет 80% (докажите это расчётом), $0,7 \cdot 0,8 = 0,56$. Практический выход всегда меньше вследствие потерь веществ при обжиге и на других стадиях производства.

Важнейшая задача организации химического производства — подбор оптимальных условий, в которых химические реакции протекают с высокими скоростями и максимальным выходом. Несмотря на различный характер производств, в их основе лежит ряд общих положений, называемых *принципами химической технологии*. Они базируются на фундаментальных принципах физической химии, описанных в предыдущей главе книги.

1. Принцип непрерывности производства. Непрерывные производства экономически выгоднее периодических. Периодические процессы, например доменный процесс, коксование угля, осуществляются с перерывами. Они строятся по схеме: загрузка сырья, проведение реакции, разгрузка продукта. Во время загрузки и разгрузки реактор, в котором протекает процесс, простаивает. Этого удаётся избежать, внедряя непрерывные схемы производства. Так организованы первичная переработка нефти, производство серной кислоты и аммиака.

2. Использование противотока. Движение реагирующих веществ в реакторе навстречу друг другу позволяет ускорить протекание процесса. Этот принцип реализуется в производстве серной кислоты на стадии поглощения серного ангидрида.

3. Создание оптимальных условий. Скорость реакции возрастает с повышением температуры, поэтому, казалось бы, все медленные реакции следует проводить при максимальном нагревании. Однако во многих случаях это не так: например, в случае экзотермических обратимых реакций повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ, т. е. уменьшает выход продукта. В этом случае задача технолога заключается в подборе оптимальной температуры, при которой реакция осуществляется с достаточно высокой скоростью, а выход продукта также значителен.

4. Максимальное использование теплоты химических реакций (теплообмен). Энергия, выделяющаяся при протекании химических реакций, идёт на подогрев реагентов, воды в отопительных системах. Устройства, в которых вещества перед введением их в реактор нагреваются потоком продуктов за счёт выделяющейся в ходе реакции теплоты, называют теплообменниками. Теплообмен используют, например, для обогрева газов, поступающих в контактный аппарат при окислении сернистого газа в серный ангидрид.

5. Повышение концентрации реагирующих веществ. Это позволяет увеличить скорость реакции. Примером служит обогащение воздуха кислородом в доменном процессе и при обжиге пирита в производстве серной кислоты.

6. Увеличение поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Изменение твёрдого сырья или топлива приводит к увеличению скорости гетерогенных реакций.

7. Применение катализаторов. Катализатор ускоряет химические реакции или сокращает время наступления равновесия. Общие требования к катализатору — активность, устойчивость, долгое время жизни, дешевизна.

8. Циркуляция реагирующих веществ. В случае, если реакция происходит с низким выходом, непрореагировавшие вещества отделяют от продуктов реакции и снова возвращают в реактор для дальнейшего использования. Такой процесс называют циркуляционным.

9. Автоматизация химического производства.

10. Экономное природопользование, охрана окружающей среды. Этот принцип подразумевает бережное отношение ко всем природным ресурсам. Так, расход воды на производстве сокращают за счёт многократного её использования или даже перехода на замкнутый водооборот. Важно также заботиться об охране окружающей среды, создавать высокоэффективные очистные сооружения, очищающие выбрасываемые в окружающую среду отходы производства, вещества.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что служит предметом изучения химической технологии? С какими науками она тесно связана?
2. Что называют сырьём? Приведите примеры.
3. Какую переработку сырья называют комплексной?
4. На рисунке 159 показана зависимость выхода серного ангидрида в реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + Q$ от времени при разной температуре. При какой температуре целесообразно проводить реакцию? Обоснуйте это, используя принцип Ле Шателье.

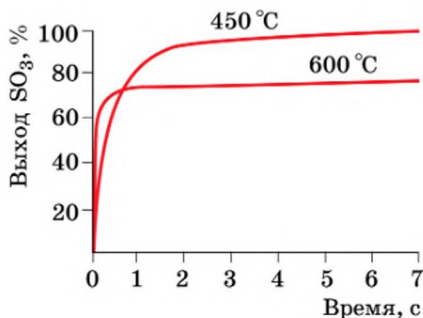


Рис. 159. Зависимость выхода SO_3 от времени при разной температуре

5. Перечислите важнейшие принципы химической технологии.
6. Что называют теплообменом?
7. Чем различаются непрерывные и периодические производства?
8. Предложите схему комплексного использования свинцово-цинковых сульфидных руд, содержащих минералы сфалерит ZnS и галенит PbS . Какие важные вещества могут быть получены при их переработке?
9. При производстве нитрата аммония из аммиака и азотной кислоты практический выход продукта составляет 98%. Определите массу нитрата аммония, который можно получить из 1 т 50%-й азотной кислоты.
10. Определите теоретический выход продукта при производстве извести (оксида кальция) из известняка (карбоната кальция), содержащего 5% пустой породы.

§ 70

Производство серной кислоты

Ежегодно в мире производят свыше 150 млн т серной кислоты. Основное количество серной кислоты расходуется на производство минеральных удобрений и на очистку нефти и нефтепродуктов. Она используется также в металлургии, при получении красителей и лекарств, других кислот и солей,

как окислитель и водоотнимающее средство в лабораторной практике.

На современных заводах процесс осуществляют непрерывно, и любая остановка производства грозит большими убытками.

Сырьём для производства серной кислоты служат самородная сера и сульфидные руды. Среди них наибольшее значение имеет серный (железный) колчедан, или пирит FeS_2 . В природе он залегает массивными плотными слоями, его добывают в виде кусков, которые затем дробят и измельчают.

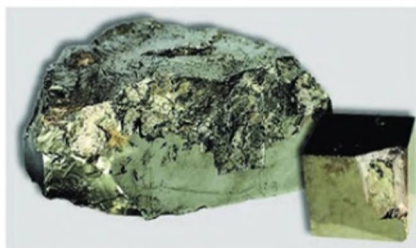


Рис. 160. Пирит

Пирит образует красивые кубические серебристые кристаллы, обладающие металлическим блеском (рис. 160). При ударе или трении куски пирита образуют искры, недаром название минерала происходит от греческого *пирос* — «огонь». Пирит часто встречается как в метаморфических, так и в осадочных горных породах, например глинах, где он образуется из растворимых солей железа и серосодержащих органических веществ. В России крупнейшие месторождения пирита сосредоточены на Урале. В виде чёрной аморфной массы пирит образуется также на дне болот, где при недостаточном доступе воздуха происходит гниение органических веществ.

На *первой стадии* производства серной кислоты (рис. 161) из серосодержащего сырья получают сернистый газ — оксид серы(IV). Это осуществляют либо путём сжигания серы, либо обжигом колчедана.

Обжиг колчедана приводит к образованию огарка, состоящего главным образом из оксида железа(III). Наличие в огарке остаточных соединений серы делает невозможным использование его для производства чугуна (сера делает чугун ломким). Около сернокислотных заводов, работающих на пиритном сырье, скапливаются целые горы из огарка. Производство серной кислоты из самородной серы является безотходным и поэтому экономически более выгодным. Помимо самородной серы в качестве сырья используют также серу, полученную при улавливании серосодержащих газов на комбинатах цветной металлургии, где осуществляют обжиг сульфидных руд, и при обессеривании нефти.

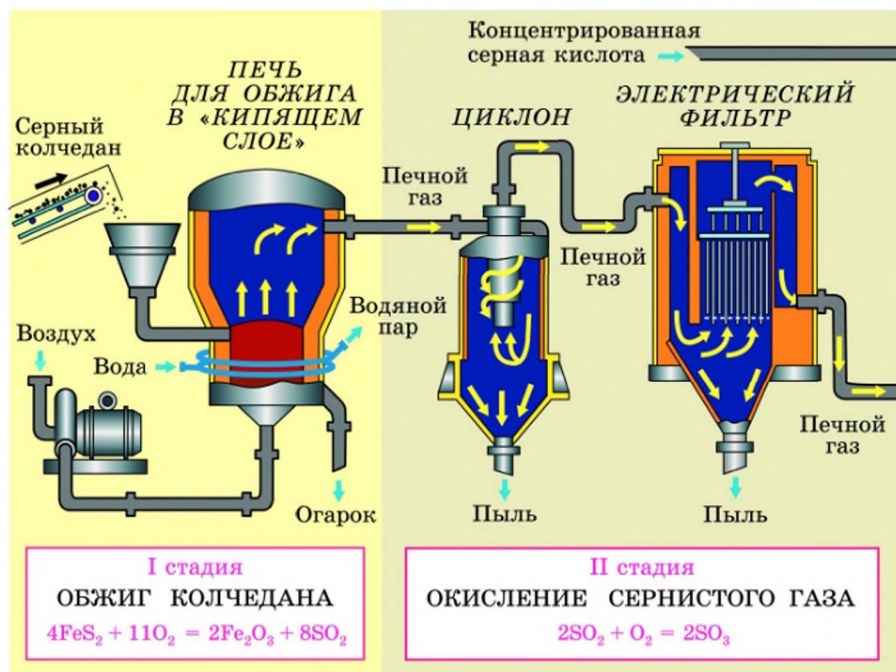
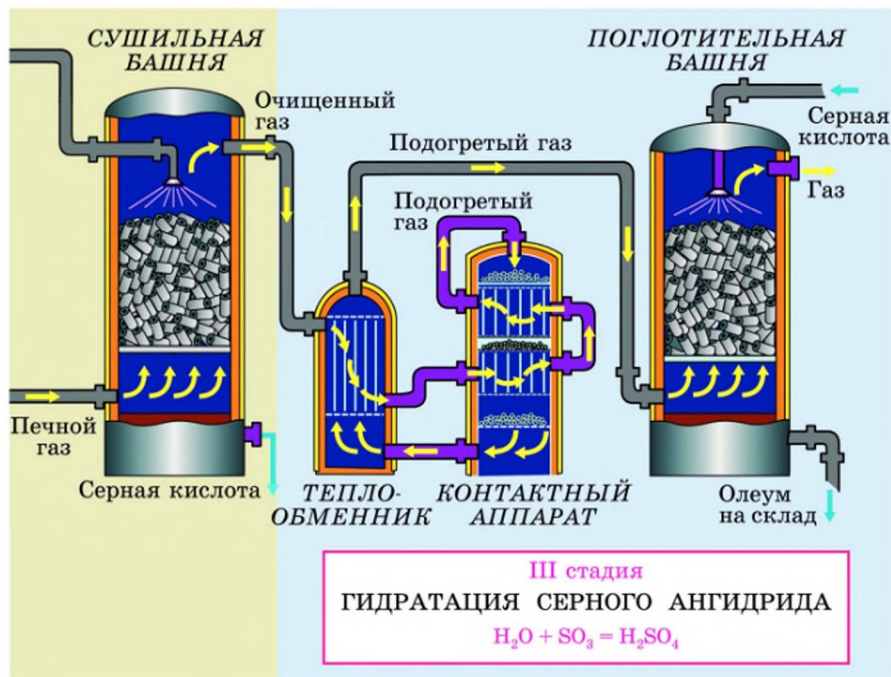


Рис. 161. Производство серной кислоты

При производстве серной кислоты из серы воздух, предварительно очищенный от пыли, подаётся насосом в сушильную башню, где осушается концентрированной серной кислотой до содержания влаги 0,01% (по объёму). Затем осушенный воздух проходит через теплообменник, в котором он нагревается до необходимой температуры, и поступает в серную печь, где взаимодействует с жидкой серой. Сера, предварительно расплавленная в другой печи (плавильнике), подаётся в серную печь форсунками, предназначенными для распыления жидкого топлива. На выходе из печи газ содержит примерно 10% (по объёму) диоксида серы.

По пиритной схеме производства сернистый газ получают путём обжига серного колчедана. Процесс проводят при температуре около 800 °С в специальных печах. Для увеличения скорости реакции используют воздух, обогащённый кислородом, а также проводят обжиг в «кипящем слое», подавая струю воздуха с такой скоростью, чтобы частицы колчедана поднимались со дна печи и были равномерно распределены по всему её объёму (рис. 162).



Реакция обжига колчедана экзотермическая. Выделяющуюся в ходе её теплоту используют для обогрева воды. Для этого в реакционном аппарате помещают трубы парового котла. Образующийся водяной пар идёт на обогрев помещений, производство электроэнергии.

Газ, полученный в обжиговой печи, имеет температуру около 900 °С. Он содержит значительные количества пыли, состоящей из мелких частиц оксида железа(III), а также примесей. Следующая стадия производства каталитическая, поэтому газ должен быть тщательно очищен от пыли, которая, оседая на катализаторе, снижает его активность. Крупные частицы пыли удаляют под действием центробежной силы в циклотроне, который рабочие называют циклоном (см. рис. 161).

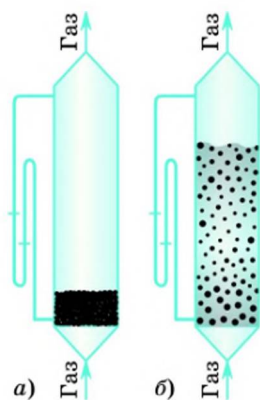
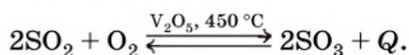


Рис. 162. Обжиг серного колчедана в «кипящем слое»

Он состоит из двух цилиндров, вставленных один в другой. Газ поступает в наружный цилиндр, с высокой скоростью движется по спирали и уходит во внутренний цилиндр. При этом крупные частицы пыли под действием центробежной силы отбрасываются к наружной стенке аппарата и собираются на дне, имеющем форму конуса. Мелкая пыль уносится потоком газа во внутренний цилиндр. Для её отделения используют электрофильтр. В основе действия этого устройства лежит ионизация молекул под действием сильного электрического поля. Пылинки, сталкиваясь с ионами, приобретают заряд, притягиваются к одному из электродов, которые представляют собой сетки из стальной проволоки, натянутой на рамы. На электродах частички пыли разряжаются и падают вниз или оседают на проволоке, поэтому электроды периодически встряхивают.

Обжиговый газ содержит водяной пар, от которого его очищают в сушильной башне. Она представляет собой цилиндр, заполненный керамическими кольцами. Снизу в него подают газ, а сверху — 70%-ю серную кислоту. Кислота смачивает все кольца, распределяясь по ним тонким слоем, что во много раз увеличивает площадь её поверхности, поэтому скорость и эффективность осушения возрастают.

Вторая стадия серноокислого производства — окисление сернистого газа в серный ангидрид. Реакция окисления экзотермическая, каталитическая:



Используя принцип Ле Шателье, найдём оптимальные условия её протекания. Повышение температуры смещает равновесие влево, т. е. вызывает разложение серного ангидрида. Численно это подтверждает значение константы равновесия реакции, которая при 400 °C равна 442, при 500 °C — 50, при 1000 °C — 0,17 (рис. 163).

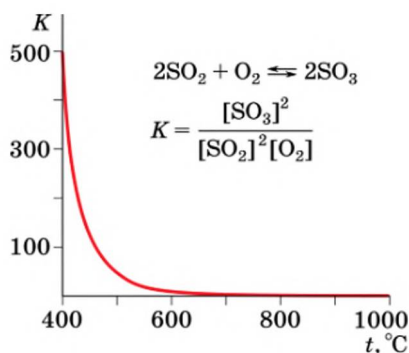
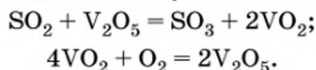


Рис. 163. Зависимость константы равновесия реакции окисления сернистого газа от температуры

Поэтому процесс желательно проводить при низкой температуре. В то же время, если не прибегать к нагреванию, скорость реакции, а значит, и скорость достижения состояния равновесия оказывается необычайно низкой. Окисление происходит с заметной скоростью только при температуре выше 400 °С. В ходе реакции число молекул газов уменьшается, поэтому повышение давления способствует смещению равновесия вправо. В промышленных установках это не используют, так как сжатие реакционной смеси лишь на определённой стадии непрерывного процесса технически трудноосуществимо. Увеличению выхода продукта также способствует повышение концентрации реагирующих веществ и удаление серного ангидрида из сферы реакции. Скорость процесса окисления сернистого газа возрастает при введении катализаторов, например платины и оксидов некоторых металлов. В настоящее время повсеместное распространение получил гетерогенный катализатор на основе оксида ванадия(V), содержащий *промоторы* — добавки, повышающие эффективность катализатора — его активность, механическую прочность, термическую устойчивость.

Очищенный газ нагревается в теплообменнике до 450 °С и поступает в контактный аппарат, где происходит его окисление до серного ангидрида (SO₃). Внутри контактного аппарата на специальных решётках находится катализатор — оксид ванадия(V) V₂O₅, содержащий промоторы.

Механизм каталитического действия оксида ванадия условно можно представить следующим образом. Молекулы сернистого газа поглощаются (адсорбируются) поверхностью катализатора, окисляясь при этом до серного ангидрида за счёт перехода атомов кислорода от ванадия к сере. Иными словами, некоторые атомы ванадия, находящиеся на поверхности катализатора, восстанавливаются, приобретая степень окисления +4. Когда образовавшаяся молекула серного ангидрида покинет поверхность, кислород обратно переводит атом ванадия в высшую степень окисления:

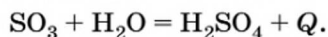


Со временем активность ванадиевого катализатора понижается за счёт взаимодействия с оксидами селена и мышьяка, в незначительном количестве содержащимися даже в хорошо очищенном сернистом газе. Такие вещества называют каталитическими ядами. Отравленный ими катализатор подлежит замене. Более устойчив к действию каталитических ядов катализатор на основе оксида железа(III), но в его присутствии процесс идёт с заметной скоростью лишь при температуре выше 600 °С, что экономически невыгодно.

Контактный аппарат представляет собой стальной цилиндр, в котором на горизонтальных решётках расположен катализатор. На некоторых зарубежных заводах используют аппараты высотой 13 м и диаметром 9 м, содержащие 80 т катализатора. Они позволяют получать до 500 т серной кислоты ежедневно.

При движении по контактному аппарату по мере протекания реакции окисления температура смеси повышается, выход продукта составляет 95%. На современных заводах серный ангидрид отделяют от непрореагировавшей газовой смеси, которую вновь направляют в контактный аппарат. Это позволяет повысить выход серного ангидрида до 99,7%.

На *третьей стадии* процесса образовавшийся серный ангидрид переводят в серную кислоту:



Взаимодействие серного ангидрида с водой протекает настолько интенсивно, что осуществить его в промышленных условиях не удаётся: под действием выделяющейся в ходе реакции теплоты вода испаряется, образуя устойчивый туман, состоящий из мельчайших капелек серной кислоты. Именно поэтому на сернокислотных заводах серный ангидрид поглощают концентрированной серной кислотой, содержащей лишь около 2% воды. Процесс осуществляют в специальных поглотительных башнях, по устройству напоминающих сушильные. При этом используют принцип противотока — пары серного ангидрида подают снизу, а навстречу ему сверху течёт серная кислота.

Продуктом взаимодействия концентрированной серной кислоты с серным ангидридом является *олеум* — раствор серного ангидрида в серной кислоте, состоящий из пирокислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и полисерных кислот, например $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. В отличие от концентрированной серной кислоты, олеум сильно дымит — из него выделяется серный ангидрид. При растворении олеума в воде (вспомните, как правильно растворять серную кислоту в воде) образуется серная кислота. Олеум хранят и перевозят в стальных цистернах — при обычных условиях сталь устойчива к действию концентрированной серной кислоты и серного ангидрида.

Для того чтобы не допустить загрязнения окружающей среды, на сернокислотных заводах отходящие газы подверга-

ют тщательной очистке от следов сернистого газа, серного ангидрида и других вредных примесей. С каждым годом проблемам охраны природы уделяется всё больше внимания.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общую характеристику процесса производства серной кислоты.
2. Опишите отдельно каждую стадию производства. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.
3. Что служит сырьём для производства серной кислоты?
4. Сырьём для сернокислотного производства может служить сульфат кальция. При восстановлении углём он превращается в оксид кальция, сернистый и углекислый газы. Напишите уравнение реакции.
5. Рассчитайте массу серной кислоты, которую можно получить из 100 кг пирита, содержащего 5% пустой породы.
6. Объясните, почему обжиг в «кипящем слое» приводит к увеличению скорости реакции.
7. Как влияет температура на смещение равновесия и скорость реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид?
8. Оптимальное содержание сернистого газа в газовой смеси, поступающей в контактный аппарат, составляет 10%. Какие другие газы и в каком количестве в ней содержатся, если газовая смесь была получена сжиганием серы (или обжигом пирита) на воздухе?
9. На рисунке 164 приведены энергетические диаграммы реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид в присутствии и в отсутствие катализатора. Какому процессу отвечает каждый график? Покажите на них энергии активации реакции каталитического и некаталитического окисления. Чему соответствует минимум на энергетической кривой?

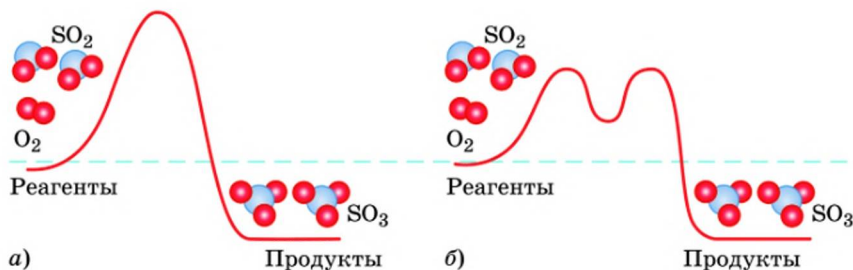
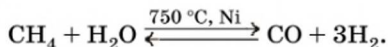


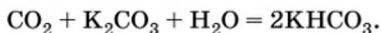
Рис. 164. Энергетические диаграммы реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. (В каком случае процесс протекает с участием катализатора?)

Аммиак входит в первую десятку важнейших неорганических веществ, выпускаемых химической промышленностью, — его мировое производство превышает 130 млн т в год. Аммиак используют для получения азотной кислоты и азотных удобрений, пластмасс, синтетических волокон, взрывчатых веществ, лекарств.

Сырьём для производства аммиака служат азот, выделяемый из воздуха, и водород, получаемый взаимодействием метана с водяным паром:

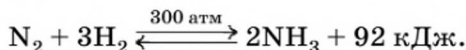


Газовую смесь, содержащую водород, угарный газ и непрореагировавшие метан и водяной пар, смешивают с воздухом. Часть водорода при этом сгорает, а за счёт выделяющейся теплоты образуется дополнительное количество продуктов. Угарный газ окисляют в углекислый, который впоследствии поглощают раствором карбоната калия:



Объём вводимого воздуха регулируют таким образом, чтобы соотношение азота и водорода в газовой смеси было равно 1 : 3, что соответствует коэффициентам в уравнении реакции синтеза аммиака.

Реакция синтеза аммиака экзотермическая, обратимая, каталитическая:



Используя принцип Ле Шателье, сформулируем условия, при которых выход продукта будет максимальным.

Так как образование аммиака сопровождается выделением теплоты, повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ. Иными словами, аммиак термически неустойчив и при сильном нагревании разлагается. Реакция синтеза аммиака протекает с наибольшим выходом, если её проводить при возможно более низкой температуре. В то же время при комнатной температуре, а тем более при охлаждении, несмотря на благоприятное положение химического равновесия, скорость процесса крайне низка. Известно, что скорость химической реакции возрастает при нагревании. Поэтому технологам приходится подбирать такую температуру, при которой реакция протекает уже с заметной скоростью, но выход аммиака ещё не слишком низкий. Этим условиям отвечает область температур от 400 до 500 °С.

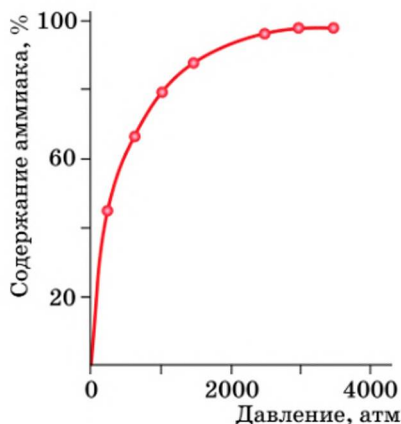
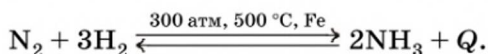


Рис. 165. Содержание аммиака в равновесной смеси при 400 °C

В ходе реакции из четырёх молей исходных веществ образуется два моля продукта. Таким образом, на положение равновесия существенное влияние оказывает давление — чем оно выше, тем больше выход аммиака (рис. 165). Именно поэтому во всех промышленных установках процесс проводят при давлении до 300 атм.

Дополнительными условиями смещения равновесия вправо служат увеличение концентраций исходных веществ и уменьшение концентрации продукта. Необходимые концентрации азота и водорода обеспечивают на стадии подготовки исходной газовой смеси. Метан, инертные газы воздуха, угарный газ, содержащиеся в газовой смеси, не мешают синтезу и легко отделяются от аммиака, но разбавляют реакционную смесь, уменьшая выход продукта. Уменьшение их содержания — важная технологическая задача. Образовавшийся аммиак сжижают и удаляют из сферы реакции, что также сдвигает равновесие вправо.

Катализатором синтеза аммиака служит железо, содержащее промоторы — оксиды калия, кальция и алюминия:



Катализатор готовят из магнетита Fe_3O_4 , который смешивают с промоторами и плавят в электрической печи. При этом добавки вступают в реакцию с оксидом железа, модифицируя поверхность образующихся кристаллов. Затем полученную массу дробят, просеивают и восстанавливают азотоводородной смесью в течение нескольких суток. Введение промоторов позволяет получить высокопористый катализатор, 1 г которого имеет поверхность около 13 м².

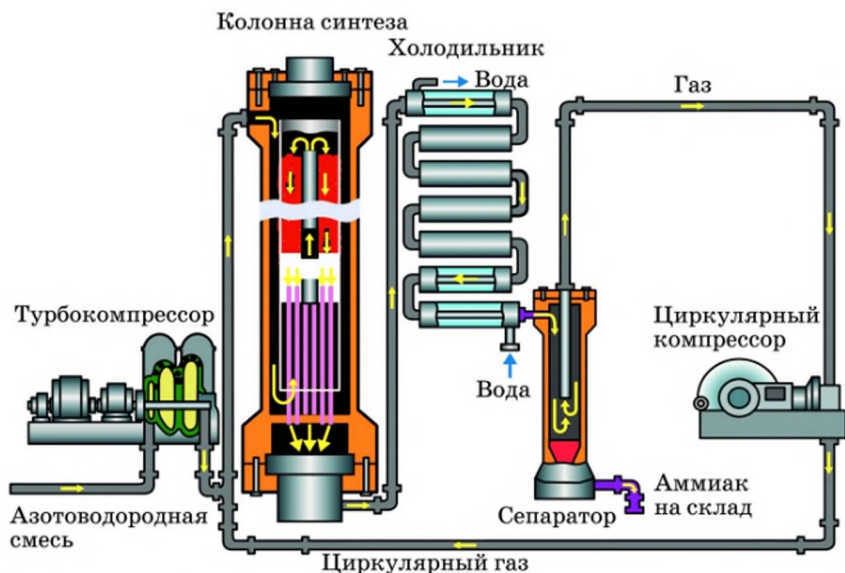


Рис. 166. Производство аммиака

Азотоводородную смесь под высоким давлением, создаваемым компрессором, подают в *колонну синтеза* (рис. 166). Она представляет собой толстостенный цилиндр высотой от 10 до 18 м, выполненный из стали и закрытый с торцов стальными крышками. Смесь поступает в колонну сверху, проходит между катализаторной коробкой и внешней стенкой реактора, затем между трубами теплообменника и далее по центральной трубе катализаторной коробки. При этом газ нагревается до 450°C и далее вступает в контакт с катализатором. В ходе реакции температура газа возрастает примерно на 100°C , избыток теплоты используется для обогрева азотоводородной смеси, поступающей в колонну синтеза.

Даже при соблюдении оптимальных условий синтеза в аммиак превращается не более 20% азотоводородной смеси. На выходе из колонны синтеза газовую смесь охлаждают, образовавшийся аммиак отделяют в сепараторе, а непрореагировавшие исходные вещества сжимают до исходного давления циркуляционным компрессором и вновь подают в реактор. Такая схема организации процесса называется циркуляционной. Использование принципа циркуляции позволяет увеличить выход аммиака до 95%.

Получение аммиака — пример непрерывного производства. Колонны синтеза работают без остановки в течение нескольких лет, после чего их ремонтируют и заменяют катализатор.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Охарактеризуйте процесс производства аммиака. Какие принципы химического производства лежат в его основе?
2. Сформулируйте условия, при которых выход аммиака будет максимальным. Какое из этих условий не выполняется при организации производства и почему?
3. Расскажите об устройстве колонны синтеза.
4. При нагревании до 800 °С аммиак разлагается на простые вещества. Как вы думаете, ускорит ли процесс разложения введение железного катализатора? Обоснуйте свой ответ.
5. Изучите рисунок 166, проследите движение азотоводородной смеси, расскажите о назначении каждого из аппаратов.
6. Что служит сырьём для производства аммиака?
7. Какой объём воздуха необходим для получения 17,9 т аммиака, если выход продукта 95%? Содержание азота в воздухе составляет 78% (по объёму).
8. Современная колонна синтеза способна за сутки дать 250 т аммиака. Используя данные о ежегодном мировом производстве этого продукта, подсчитайте примерное число колонн синтеза, одновременно работающих во всех странах мира.
9. При каждом проходе колонны синтеза в аммиак превращается 20% азотоводородной смеси. Сколько раз нужно пропустить смесь через колонну, чтобы степень превращения превысила 95%?

§ 72 Производство чугуна

Железо и сплавы на его основе в технике называют чёрными металлами, а отрасль, их производящую, — чёрной металлургией. Чистое железо мягко, это ограничивает его использование в технике. Для увеличения твёрдости в железо вводят углерод. Сплав железа с углеродом ($> 2\%$) называется *чугун*.

Сырьём для производства чугуна служат железная руда и кокс, т. е. углерод, полученный при коксовании каменного угля — его разложению без доступа воздуха. В качестве железной руды обычно используют железняки — магнитный Fe_3O_4 , красный Fe_2O_3 , бурый $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Помимо основного минерала руда всегда содержит примеси — так называемую пустую породу. Например, в красном железняке часто встреча-



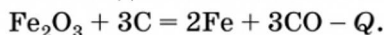
Рис. 167. Обогащение руды на магнитном сепараторе

рабан, внутри которого размещён электромагнит. При вращении барабана обогащённая руда (концентрат) за счёт притяжения к электромагниту падает отдельно от пустой породы (рис. 167).

Выплавку чугуна производят в *домнах* — больших печах высотой до 80 м, выложенных изнутри огнеупорным кирпичом, а сверху покрытых стальным кожухом. Нижнюю часть доменной печи называют горном, самую широкую часть — распаром, а верхнюю часть, в которой находится отверстие для загрузки реагентов, — колошником (рис. 168). Над распаром расположена шахта — часть печи, имеющая форму усечённого конуса. Через колошник при помощи особого устройства в доменную печь непрерывно загружают *шихту* — исходную смесь, состоящую из руды, кокса и специальных добавок — флюсов. Снизу в печь подают горячий воздух, обогащённый кислородом. Обычно он нагрет примерно до 1000 °С, чем выше его температура, тем производительнее и экономичнее работает доменная печь. Нагрев производят в специальных башнях — воздухонагревателях, где в камерах сгорания сжигают топливо.

На современных металлургических комбинатах всегда действуют несколько доменных печей, объединённых в доменный цех.

В основе получения железа из руды лежат реакции восстановления оксидов углём и угарным газом — продуктом его неполного окисления. В верхней части горна уголь сгорает. В этой части печи температура достигает 2000 °С. Выделяющейся в ходе реакции теплоты оказывается достаточно для восстановления оксидов железа коксом:



При движении вверх по шахте доменной печи температура газов постепенно уменьшается. Углекислый газ, проходя через слои кокса, восстанавливается до угарного газа CO, который, реагируя с железной рудой, также восстанавливает её

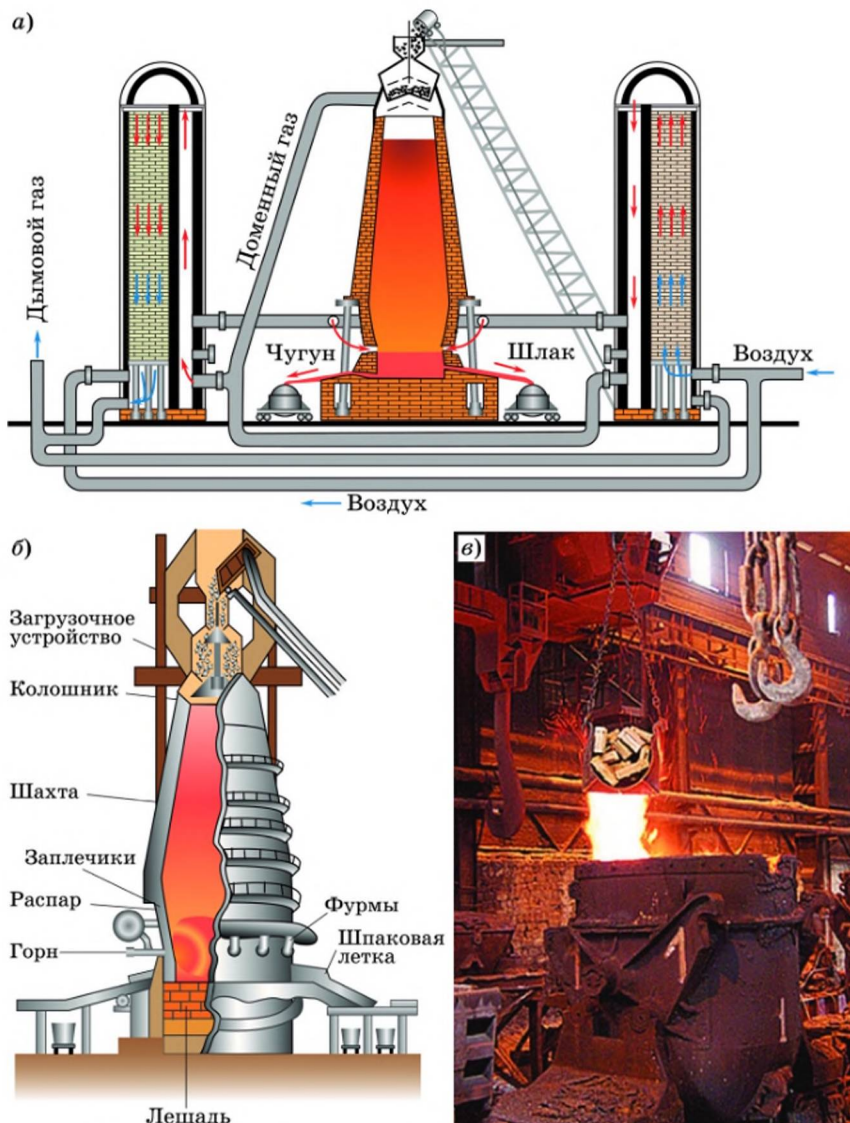
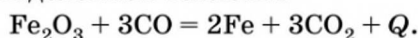


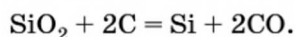
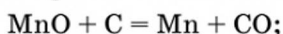
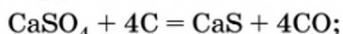
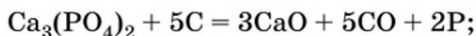
Рис. 168. Схема доменного процесса (а), доменная печь (б), разливка чугуна (в)

до металла. В отличие от прямого восстановления коксом, эта реакция протекает при более низких температурах и сопровождается выделением теплоты:



Процесс восстановления происходит последовательно: оксид железа(III) превращается сначала в магнетит Fe_3O_4 , затем в вюстит FeO и, наконец, в железо.

Для удаления содержащихся в руде примесей, например кварцевого песка SiO_2 , в печь добавляют флюсы — доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ или известняк CaCO_3 . Они разлагаются до оксидов кальция и магния, связывающих примеси в шлаки — легкоплавкие соединения, например силикат кальция CaSiO_3 . Некоторые примеси восстанавливают коксом, например фосфор, серу, марганец, частично кремний:



В расплавленном железе, образовавшемся при восстановлении руды, растворяется углерод, частично взаимодействуя с ним с образованием карбида железа Fe_3C цементита. Такой расплав имеет температуру плавления на 250°C ниже, чем чистое железо. Струйки расплавленного металла стекают в доменной печи вниз, поглощая всё больше и больше углерода, а также накапливая и другие примеси, например серу в виде сульфида FeS , фосфор в виде фосфида Fe_3P , кремний в виде карбида SiC .

Охлаждение расплава приводит к кристаллизации γ -железа, насыщенного углеродом. При температуре 910°C эта модификация превращается в α -железо, устойчивое при обычных условиях. Растворимость углерода в α -железе значительно ниже, чем в γ -форме, поэтому избыточный углерод выделяется в виде кристаллов. Образуется чугун — сплав железа с углеродом, содержащий более 2% углерода (именно столько может раствориться в α -железе).

На поверхности жидкого металла, скопившегося в горне, собираются шлаки. Их выводят из печи через особое отверстие. Уровень металла в горне поддерживают постоянным, поэтому чугун выпускают из печи довольно часто. Для этого специальным буром высверливают выпускное отверстие, через которое наружу вырывается раскалённый добела расплавленный металл. Выпуск чугуна напоминает праздничный салют — с поверхности он загорается, разбрасывая вокруг сноп ослепительных белых искр. Когда выпуск чугуна окончен, отверстие закрывают глиной, выстреливая ею из специальной пушки.

Выходящие из домны газы называют *доменными* или *колошниковыми*. Примерно на одну треть по объёму они состоят из угарного газа, поэтому их используют как топливо для подогрева воздуха, поступающего в доменную печь.

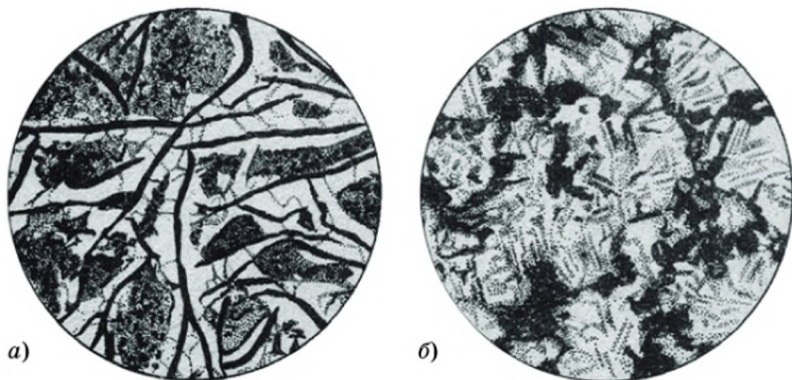


Рис. 169. Серый чугун (а) и сверхпрочный чугун (б) под микроскопом

Чугун содержит растворённый углерод, а также кристаллы графита и цементита Fe_3C . Различают несколько видов чугуна, отличающихся по свойствам и цвету излома. *Белый чугун* содержит углерод в виде цементита. Он обладает высокой хрупкостью и не находит непосредственного применения. Весь белый чугун идёт на передел в сталь — его называют передельным. *Серый чугун* содержит включения графита — они хорошо видны под микроскопом. Он менее хрупок, чем белый, и используется для изготовления маховых колёс, радиаторов водяного отопления, отливки скульптуры. Добавка в расплав магния вызывает выделение графита не в виде пластинок, а в форме шарообразных включений (рис. 169). Модифицированный таким образом чугун обладает высокой прочностью и используется для изготовления коленвалов двигателей. *Зеркальный чугун*, содержащий 10—20% марганца и около 4% углерода, используют в качестве восстановителя (раскислителя) при производстве стали.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чём заключается химическая сущность процесса? Подтвердите ответ уравнениями химических реакций.
2. Почему при восстановлении железа углём получается чугун, а не чистый металл?
3. Какими способами можно отличить чугунный слиток от слитка из чистого железа?
4. Что служит сырьём для доменного процесса? Охарактеризуйте роль каждого компонента.

- Опишите строение доменной печи. Покажите область печи, где развивается максимальная температура.
- С какой целью дробят руду?
- Напишите уравнения реакций, протекающих в доменной печи: а) между газами и твёрдыми веществами; б) между твёрдыми веществами.
- Какие примеси содержит чугу́н?
- Используя учебник по экономической географии России, укажите, где находятся крупнейшие предприятия чёрной металлургии.

§ 73 Производство стали

Сталь, в отличие от чугуна, содержит меньше 2% углерода. Она пластична — легко поддаётся ковке, прокату, прессованию (рис. 170). Для производства стали из чугуна содержащийся в нём лишний углерод необходимо выжечь. С этой целью через расплавленный чугун пропускают кислород, который окисляет углерод, содержащийся в чугуне в виде графита или цементита, до угарного газа CO. Однако при этом часть железа также окисляется кислородом до оксида железа(II).

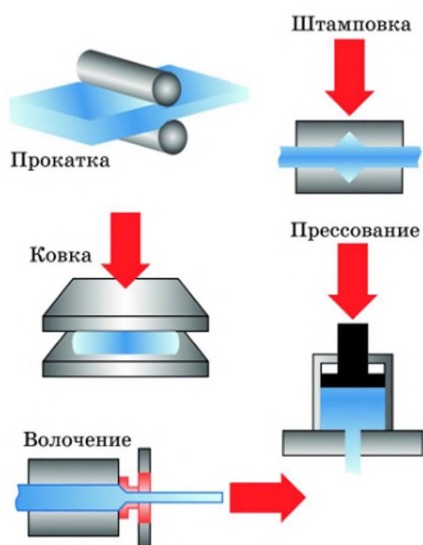
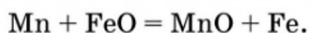
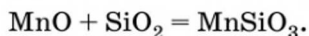


Рис. 170. Способы обработки стали

Для обратного восстановления этого оксида до металла в расплав вводят раскислители, как правило, это марганец, барий, кальций, лантан. Они и восстанавливают окислившееся железо:



Затем оксиды отделяются от расплава, всплывая на его поверхность в виде легкоплавких шлаков, которые взаимодействуют со специально добавленными флюсами:



Передельный чугун, полученный в доменном процессе, обычно сохраняют в виде расплава в специальных пе-

редвижных хранилищах — миксерах, в которых он и поступает в сталеплавильный цех.

Выплавку стали проводят в разных печах. В зависимости от типа печей различают несколько способов сталеплавильного производства.

В *мартеновской печи* (рис. 171) плавильное пространство представляет собой ванну, перекрытую сводом из огнеупорного кирпича. Через специальные окна в передней стенке в печь загружают твёрдый или жидкий чугун, металлический лом, флюсы, раскислители. Отверстия для выпуска стали и шлаков расположены в противоположной стене печи. Печь отапливают мазутом или природным газом. Выгодно использовать для этой цели и колошниковый газ, образующийся в доменном процессе. Топливо и воздух перед подачей в печь предварительно нагревают в специальных камерах — регенераторах, использующих тепло газов, образующихся при плавке. Теплота, выделяющаяся при горении топлива, нагревает шихту до плавления. За 6—8 ч, в течение которых расплавленный чугун находится в мартеновской печи, в нём постепенно выгорает углерод. После этого сталь выливают, и через некоторое время вновь загружают в печь чугун. Мартеновский процесс является периодическим. Главное его преимущество заключается в том, что получаемую сталь можно разливать в крупные формы, за одну плавку можно получить до 900 т стали!

По производительности мартеновский процесс уступает кислородно-конвертерному, который проводят в относительно-

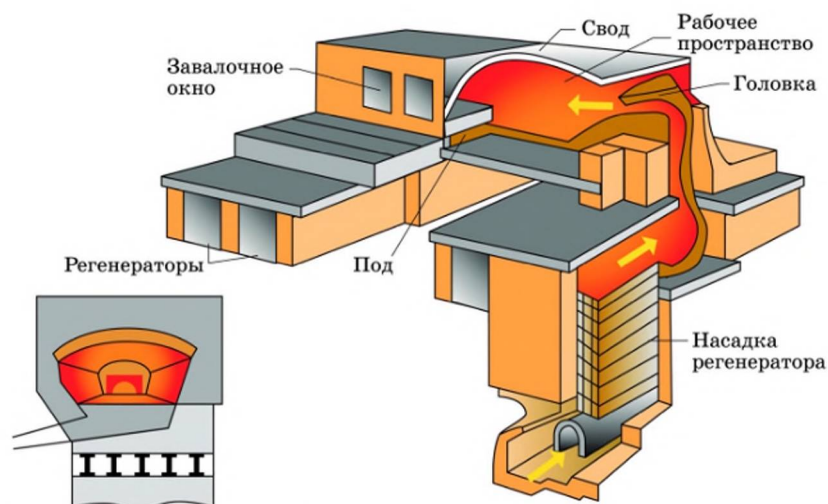


Рис. 171. Мартеновская печь

но небольших конвертерах — аппаратах грушевидной формы, сваренных из стали и футерованных (выложенных изнутри) огнеупорным кирпичом. Конвертер закреплён на шарнирах, позволяющих ему вращаться вокруг горизонтальной оси (рис. 172). Для загрузки чугуна и выпуска стали его наклоняют, а во время плавки аппарат расположен вертикально. Через охлаждаемую водой трубу в расплав продувают воздух, обогащённый кислородом. На выплавку 1 т стали расходуется около 5 м^3 кислорода. Обратите внимание, что конвертер специально не разогревают — металл плавится в нём за счёт теплоты, выделяющейся при окислении примесей кислородом. Оксиды марганца и железа, реагирующие с силикатной футеровкой конвертера, образуют шлаки. Во время работы печи сталеплавильный цех ярко освещён — из горловины конвертера вырывается то яркое белое пламя, то бурый дым. Процесс длится около 40 мин, после чего конвертер переводят в наклонное положение и последовательно выливают шлаки и расплавленную сталь. Каждый конвертер ежегодно производит более 2 млн т стали.

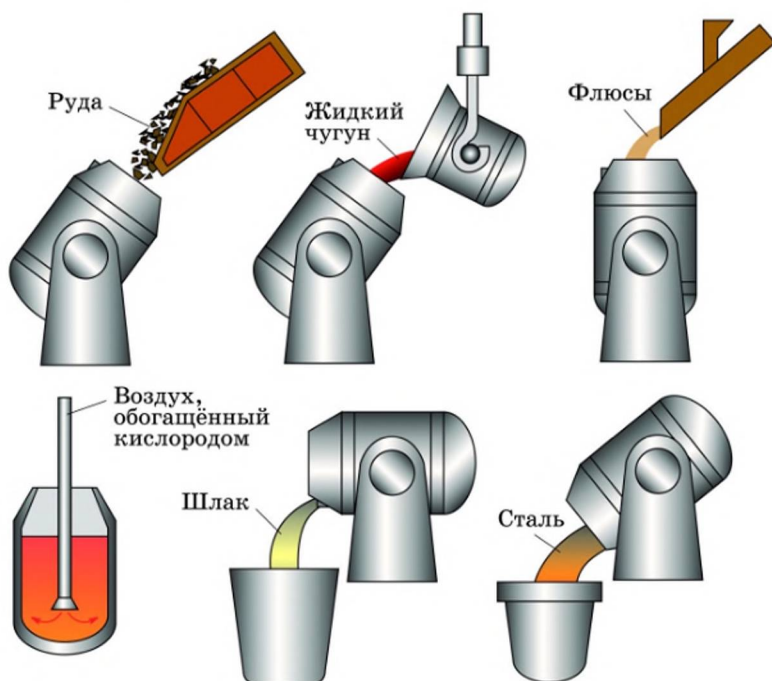


Рис. 172. Принцип действия кислородного конвертера

Конвертеры с футеровкой из силикатного кирпича, называемые бессемеровскими по имени английского изобретателя Генри Бессемера, непригодны для выплавки стали из чугунов, содержащих фосфиды железа. Для передела таких чугунов, богатых фосфором, используют томасовские конвертеры, которые изнутри выложены известняком или доломитом. Выплавку стали проводят в присутствии извести, которая связывает содержащийся в чугуне фосфор в фосфаты, образующие шлак (томасовский шлак). Его используют в качестве удобрения.

Легированные стали выплавляют в *электропечах* при температуре выше 3000°C . Это позволяет получать сплавы с особыми свойствами, в том числе сверхпрочные и тугоплавкие. Дуговая электропечь имеет форму чаши диаметром более 7 м и выложенную изнутри огнеупорным кирпичом (рис. 173). В своде печи имеются три отверстия, в которые вставлены графитированные стержни — электроды. Во время загрузки шихты свод печи приподнимают, а затем опускают и подают напряжение. За счёт возникновения дугового разряда между каждым электродом и чугуном выделяется огромное количество теплоты — вблизи дуги температура повышается до 5000°C . Это позволяет выплавлять стали, легированные тугоплавкими металлами — молибденом и вольфрамом. В печи можно осуществлять перемешивание металла, изменять скорость нагрева, контролировать время

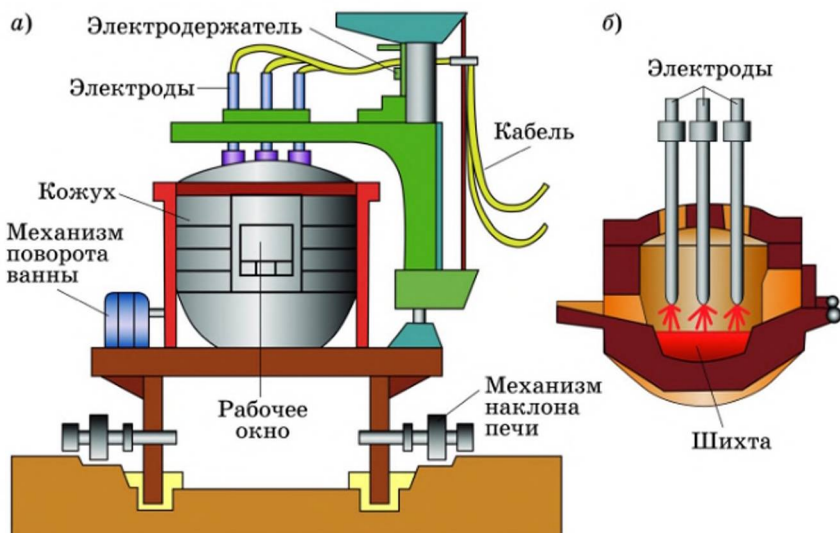


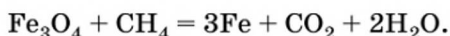
Рис. 173. Дуговая электропечь: а — общий вид и б — разрез

протекания процесса — благодаря этому получаются сплавы более высокого качества.

Образующуюся сталь при помощи специального ковша разливают в чугунные сосуды — изложницы. Когда металл застынет, его извлекают из них при помощи клещеобразного крана. Разработан и способ непрерывной разливки стали. При кристаллизации сталь, в отличие от чугуна, уменьшается в объёме, поэтому в слитке возникают пустоты — раковины. Для их удаления слиток подвергают прокатке — его обжимают между вращающимися валками прокатного стана.

В отличие от чугуна, сталь содержит углерод только в растворённом виде. Она твёрже железа, труднее гнётся, более упруга, легче ломается, хотя и не так хрупка, как чугун. Чем больше в ней углерода, тем она твёрже. В обычных сортах стали содержание серы не должно превышать 0,05%, фосфора — 0,08%. Даже незначительная примесь серы делает сталь хрупкой при нагревании, в металлургии это свойство стали называют *красноломкостью*. Содержание в стали избытка фосфора вызывает *хладноломкость* — хрупкость при низкой температуре. При резком охлаждении стали, нагретой до температуры красного каления, образуется *закалённая сталь*. Такая сталь обладает высокой твёрдостью, но хрупка. Из закалённой стали изготавливают режущий инструмент. При медленном охлаждении получается *отпущенная сталь* — мягкая и пластичная. Введением в расплав легирующих добавок — хрома, марганца, ванадия и др. получают специальные сорта стали. Сталь, содержащая более 13% хрома, становится *нержавеющей*. Её используют в химической промышленности, быту, строительстве. Особо прочные стали, содержащие ванадий, идут для отливки брони.

Разработан *прямой метод получения железа из руды*, основанный на восстановлении магнитного железняка природным газом:



В этом случае железную руду используют в виде окатышей — небольших шариков, которые изготавливают из водной суспензии рудного концентрата с добавкой небольшого количества глины, играющей роль связующего. Транспортёр непрерывно подаёт окатыши в печь, где под действием метана происходит их восстановление при 800 °С, т. е. ниже тем-

пературы плавления железа. Металл образуется в виде пористой губки, которую переплавляют в слитки и используют для производства стали.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что служит сырьём для производства стали?
2. Какие химические реакции происходят при производстве стали?
3. Какие важнейшие типы сталеплавильных печей вам известны?
4. Используя рисунок 174, проследите этапы производства стальных изделий из железной руды.

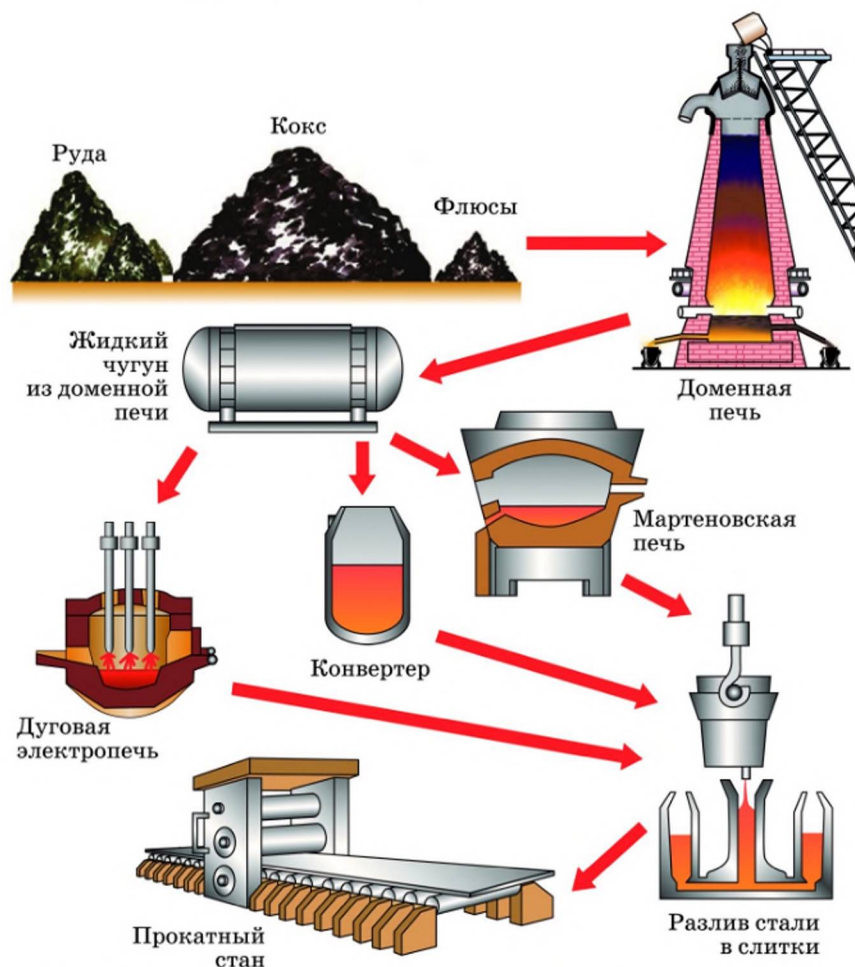


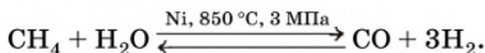
Рис. 174. Этапы производства стальных изделий из железной руды

5. Дайте характеристику сталеплавильного производства. Объясните, почему во время работы конвертер разогревается без введения топлива.
6. Что такое легированные стали, нержавеющая сталь? Где их используют?
7. Почему мартеновский способ производства стали постепенно уступает место кислородно-конвертерному?
8. Зачем стальные изделия необходимо подвергать прокатке?
9. Чугун, несмотря на его хрупкость, используют для литья художественных изделий (знаменитое каслинское литьё). Почему для этих целей непригодна сталь?

§ 74 Промышленный органический синтез

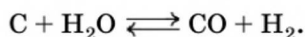
Органический синтез, осуществляемый в промышленности, разделяют на основной и тонкий. Под *основным органическим синтезом* понимают многотоннажные производства важнейших органических веществ: метанола, этанола, анилина, уксусной кислоты, а также полимерных материалов. Задача *тонкого органического синтеза* заключается в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ, средств защиты растений, кино- и фотоматериалов. В отличие от основного органического синтеза, тонкий синтез характеризуют сравнительно небольшие объёмы производства, многостадийность, необходимость тщательной очистки. Мы познакомимся с некоторыми примерами основного органического синтеза.

Современный органический синтез осуществляют на крупных предприятиях, нацеленных на производство сразу нескольких десятков или даже сотен продуктов из одного и того же исходного сырья. Важнейшим промышленным источником органических веществ служит синтез-газ, а также природный газ, нефть и каменный уголь. *Синтез-газ* представляет собой смесь угарного газа CO и водорода H₂. В промышленности используют два важнейших метода производства синтез-газа. Первый из них заключается в конверсии метана перегретым водяным паром.

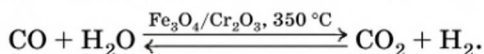


Процесс проводят на гетерогенных никелевых катализаторах при повышенной температуре и давлении. В этих условиях в синтез-газ можно переработать любое углеводородное сырьё, однако в промышленности его в основном применяют к метану и лишь изредка к бензину прямой перегонки (вспомните, почему он подлежит переработке и не использу-

ется как топливо). Второй метод получения синтез-газа заключается в *газификации угля* путём пропускания над раскалённым углём водяного пара, нагретого до температуры 600—800 °C:



Различные методы получения синтез-газа дают продукт с различным процентным содержанием каждого из компонентов. В то же время в зависимости от дальнейшего использования состав синтез-газа должен быть различным. Для получения метанола требуется смесь CO и H₂ в мольном соотношении 1 : 2, для синтеза аммиака синтез-газ вообще не должен содержать угарного газа. Соотношение компонентов в смеси можно менять, осуществляя конверсию CO водяным паром

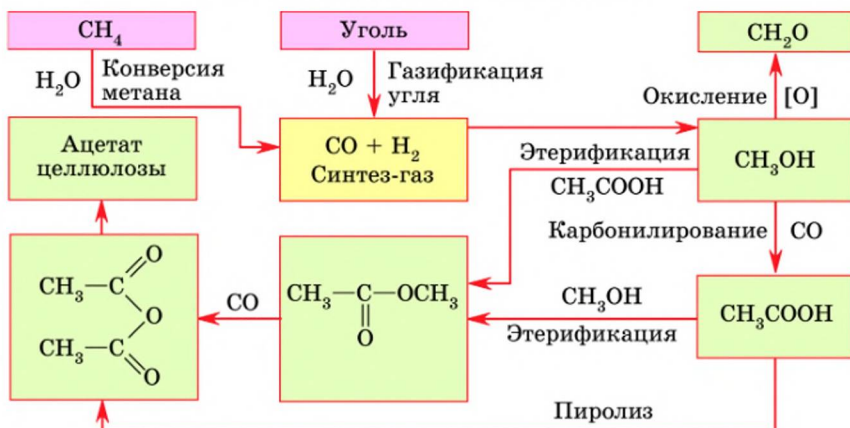


В промышленности этот процесс осуществляют на оксидных катализаторах при повышенной температуре. Другим способом регулирования состава смеси служит использование полимерных мембран, проницаемых для водорода, но непроницаемых для угарного газа.

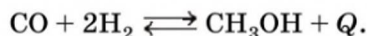
На основе синтез-газа на одной и той же группе близко расположенных предприятий осуществляют синтез аммиака, азотной кислоты и удобрений, синтез метанола, формальдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, ацетатного волокна, этиленгликоля, высших спиртов и синтетических моющих средств (схема 6). Рассмотрим некоторые из них.

СХЕМА 6

Синтезы на основе синтез-газа



Метанол — один из важнейших продуктов химической промышленности. Его производство достигает 16 млн т в год. Процесс образования метанола из синтез-газа представляет собой обратимую экзотермическую реакцию присоединения, протекающую с уменьшением объёма:



Обычно производство метанола комбинируют с производством аммиака, так как процессы и аппараты, используемые в обеих технологических схемах, схожи. Применение принципа Ле Шателье к данной системе показывает, что максимальный выход продукта может быть достигнут при низких температурах и высоких давлениях. В то же время используемые при синтезе аммиака катализаторы на основе оксидов цинка и меди, нанесённых на оксиды алюминия и хрома (они пришли на смену ранее используемому цинк-хромовому катализатору $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$), активны лишь при повышенной температуре. Поэтому процесс проводят при нагревании до 250—300 °С и давлении 5—10 МПа. Оксидные цинк-медные катализаторы очень чувствительны к отравлению сернистыми соединениями, что требует тщательной очистки используемого сырья.

Как и в случае синтеза аммиака, процесс получения метанола осуществляют, используя *принцип циркуляции* (рис. 175). Сжимаемый компрессором (1) синтез-газ нагревается до требуемой температуры, проходя через теплообменник (2), а затем попадает в колонну синтеза (3), где на полках

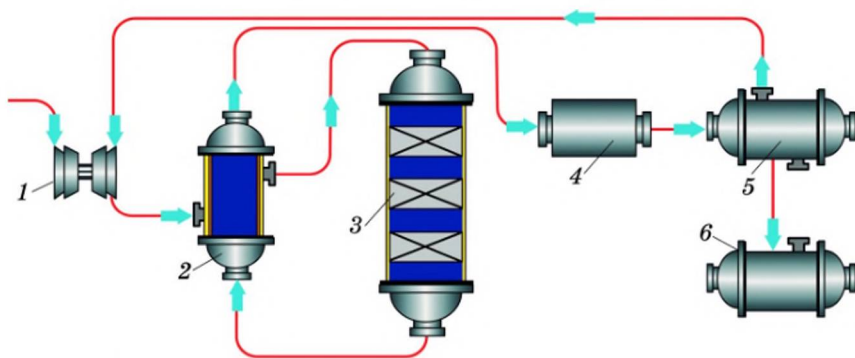


Рис. 175. Схема промышленного получения метанола: 1 — турбокомпрессор; 2 — теплообменник; 3 — колонна синтеза; 4 — холодильник-конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — сборник метанола

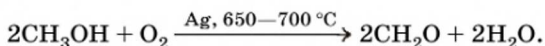
лежит гранулированный катализатор. На выходе из колонны синтеза реакционная смесь, разогретая в ходе экзотермической реакции, охлаждается, отдавая своё тепло поступающему в колонну синтез-газу, далее попадает в холодильник (4), после которого поступает в сепаратор (5), где образовавшийся метанол конденсируется и стекает в приёмник (6). Непрореагировавший синтез-газ возвращается в технологический процесс.

Заметим, что при использовании в качестве катализаторов оксидов лантана, титана и циркония наряду с метанолом образуется и этанол по протекающей параллельно с основной реакции гомологизации



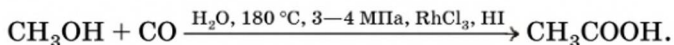
А введение в цинк-хромовый катализатор солей щелочных металлов способствует образованию значительных количеств изобутанола. Это свидетельствует о высокой избирательности (селективности) катализатора — меняя его, мы изменяем направление процесса.

Около половины производимого метанола идёт на производство формальдегида, служащего сырьём для получения формальдегидных смол. Превращение метанола в формальдегид осуществляют путём его окисления кислородом воздуха с использованием серебряного катализатора. Процесс ведут при повышенной температуре и атмосферном давлении:



При этом степень превращения метанола составляет 99%, а селективность превращения в формальдегид — 91%.

Карбонилирование (т. е. присоединение CO) метанола позволяет получать уксусную кислоту:

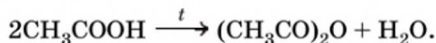


Этот процесс, впервые освоенный промышленностью в 1970 г., в настоящее время стал основным и даёт более 1 млн т уксусной кислоты в год. Реакцию проводят при нагревании и повышенном давлении в водном растворе, содержащем хлорид родия(III) в концентрации 0,001 моль/л. В качестве промотора, т. е. специальной добавки, активирующей катализатор, используют иодоводород или иодметан. При наличии иодоводорода, активного в отношении большинства металлов, заставляет проводить процесс в реакторе, выполненном из дорогого сплава, содержащего благородные метал-

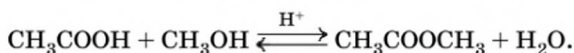
лы. Установлено, что процесс протекает через комплексные соединения родия(I) с иодидом и угарным газом.

Для производства ацетата целлюлозы, а также лекарственных веществ требуется уксусный ангидрид. В промышленности невыгодно получать его из уксусной кислоты подобно тому, как это осуществляют в лабораторных условиях.

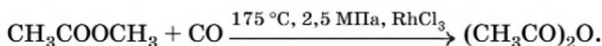
Традиционно для получения уксусного ангидрида на заводах используют пиролиз уксусной кислоты:



Однако процесс требует больших энергетических затрат и характеризуется низкой селективностью, так как часть продукта разлагается. На смену этому процессу на современных предприятиях приходит способ получения ангидрида через двухстадийный синтез. Сначала уксусную кислоту, предназначенную для перевода в уксусный ангидрид, этерифицируют метанолом

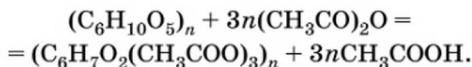


Образующийся сложный эфир — метилацетат отгоняют и вводят в реакцию с угарным газом:



Процесс карбонилирования метилацетата проводят в среде уксусной кислоты при повышенной температуре и давлении на родиевом катализаторе.

Уксусный ангидрид используют для производства ацетата целлюлозы:

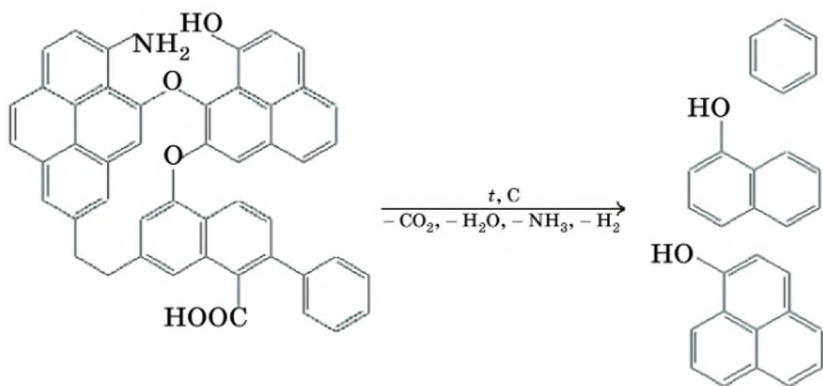


Этот процесс осуществляют действием на хлопок или очищенную и измельченную древесную целлюлозу раствора уксусного ангидрида в бензоле с добавкой небольшого количества серной кислоты, катализирующей процесс. Перед этерификацией целлюлозу активируют, обрабатывая её ледяной уксусной кислотой. Реакцию проводят в течение нескольких часов, сначала при пониженной температуре, а затем постепенно повышают её до 50 °С. Полученный продукт осаждают в виде хлопьев, промывают растворителем и высушивают. Уксусную кислоту, остающуюся после проведения ацилирования, отгоняют и используют для получения метилацетата, служащего сырьём в производстве уксусного ангидрида. Суммируя три стадии процесса, можно сказать, что сырьём для производства ацетата целлюлозы служат целлюлоза, угарный газ и метанол, который получают из синтез-газа.

Рассмотренная схема производства различных органических соединений из синтез-газа служит примером комбинированного процесса, все стадии которого взаимосвязаны и осуществляются либо на одном предприятии, либо на заводах, расположенных в одной промышленной зоне.

Важнейшим сырьём для производства кокса и многих ароматических соединений служит *каменный уголь*. Он представляет собой вещество со структурой, напоминающей графит, в которой часть атомов углерода содержит различные функциональные группы. В пустотах структуры каменного угля находятся вода и минеральные соли.

Переработку каменного угля проводят *коксованием* — нагреванием без доступа воздуха. Коксование осуществляют при 1000—1100 °С. Оно приводит к разрыву некоторых алифатических цепочек С—С, которыми в структуре угля соединены друг с другом конденсированные ароматические структуры. Условно это можно представить так:



Основным продуктом коксования является кокс, побочными — каменноугольная смола (источник многих органических соединений — бензола, толуола, фенола, нафталина), аммиачная вода (водный раствор аммиака) и коксовый газ, по объёму более чем наполовину состоящий из водорода. Процесс коксования осуществляют в коксовых печах — камерах, заполняемых углём, в простенках между которыми сжимают природный газ (рис. 176). В настоящее время разрабатываются и другие перспективные методы переработки углей. Так, гидрогенизация углей приводит к образованию жидкого топлива, называемого «угольная нефть», гидрогазификация — заменителя природного газа, парокислородная газификация — синтез-газа, из которого получают метанол, мо-



Рис. 176. Каменный уголь и батарея коксовых печей

торное и котельное топливо. Очень перспективно «сжижение угля», приводящее к получению жидкого топлива, служащего заменителем нефти. Лучшие результаты достигнуты на катализаторах, сделанных на основе железосодержащих руд.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры процессов основного и тонкого органического синтеза.
2. Что означает термин «селективность» применительно к катализатору?
3. Справедливо ли утверждение, что катализатор не изменяется в ходе реакции?
4. В чём особенность рассмотренных в параграфе реакций основного органического синтеза?
5. Опишите производство метанола. Какие принципы организации химического производства использованы при создании технологической схемы?
6. Сравните технологические схемы производства метанола и аммиака. Найдите общие черты и отличия.
7. Что означают термины «карбонилирование», «гомологизация», «ацилирование»?
8. Какие кислоты могут быть получены карбонилированием этанола, бензилового спирта? Напишите уравнения реакций.

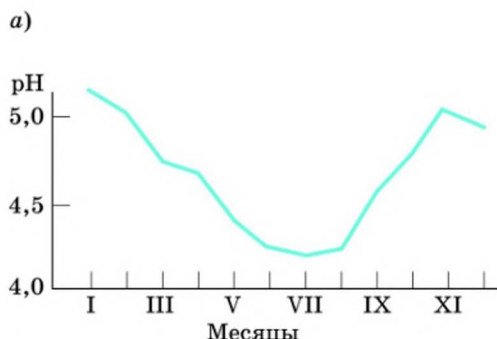
Интенсивное развитие в XX в. химической, металлургической промышленности и транспорта привело к резкому возрастанию количества выбросов вредных веществ в окружающую среду, т. е. к загрязнению окружающей среды вредными веществами. Мы уже упоминали в § 6 об образовании диоксинов. Описанный нами путь окисления лигнина — лишь один из способов образования диоксинов. В больших количествах они образуются и при сжигании полихлорбифенилов — веществ, которые в течение десятилетий применялись как изоляционные материалы. Высокая летучесть и низкая реакционная способность диоксинов привели к тому, что эти вещества обнаружены не только в воде, почве, воздухе, но и в грудном молоке, которым вскармливают младенцев. Основные виды загрязнителей окружающей среды представлены в таблице 16.

Таблица 16

Основные виды загрязнителей окружающей среды

Загрязнённая среда	Примеры веществ
Воздух	SO ₂ , CO, NO, NO ₂ , O ₃ , H ₂ SO ₄ (туман), угольная сажа (пыль)
Вода	Растворимые соли тяжёлых металлов, диоксины, нефтепродукты, ПАВ
Почва	Малорастворимые формы тяжёлых металлов, диоксины, нефтепродукты

Сжигание твёрдого топлива приводит к возрастанию содержания в атмосфере оксидов углерода(IV) и серы(IV). Попавший в атмосферу углекислый газ остаётся в ней в среднем 3 года. За это время он повсеместно распространяется по всей поверхности земли. При нагревании земной поверхности солнечными лучами часть тепла в виде инфракрасного излучения выделяется обратно в окружающую среду. Обладая способностью поглощать инфракрасные лучи, содержащийся в атмосфере углекислый газ тем самым препятствует рассе-

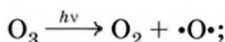


б)



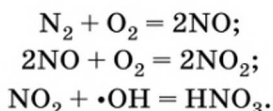
Рис. 177. Загрязнение окружающей среды: а — изменение рН дождевой воды в Москве в 2002 г. по месяцам; б — смог в Лондоне в первой половине XX в.

янию теплового излучения Земли. Это явление, называемое *парниковым эффектом*, приводит к повышению температуры земной поверхности. Оно неизбежно связано с расплавлением ледяных шапок на полюсах и риском затопления некоторых низменных территорий. Сернистый газ подобно углекислому также ответствен за парниковый эффект, но помимо этого оказывает и прямое токсическое действие. Под действием озона и водяного пара он окисляется до серной кислоты. Процесс происходит через образование активных свободных радикалов:



Образующийся аэрозоль серной кислоты сохраняется в атмосфере в течение нескольких суток, а затем выпадает вместе с дождями. Всё это приводит к увеличению кислотности осадков, рН дождевой воды становится ниже 5,6 — значения, обусловленного взаимодействием с водой растворённого в ней углекислого газа (рис. 177). На кислотность осадков влияют и оксиды азота, образующиеся при взаимодействии кислоро-

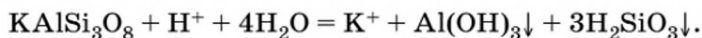
да с азотом воздуха во время грозы и в автомобильных двигателях:



Особенно высока концентрация оксидов азота вблизи автотрасс.

Мельчайшие капли кислот способны образовывать и устойчивые туманы. Особенно знамениты лондонские туманы, плотно окутывавшие город в первой половине XX в. Их называли *смогом* (от англ. *smoke* — дым и *fog* — туман). В смоге помимо капель жидкости присутствуют и твёрдые частицы угольной сажи, образующие устойчивый аэрозоль. Поверхность таких частиц активно адсорбирует вредные вещества — соединения тяжёлых металлов, диоксины.

Под действием кислотных дождей разрушаются многие строительные материалы — мрамор, известняк, различные силикаты. При pH ниже 4,5 из кристаллической решётки начинают вымываться и ионы алюминия. Например, полевой шпат и слюда, входящие в состав гранита, разрушаются до гидроксида алюминия и кремниевой кислоты:

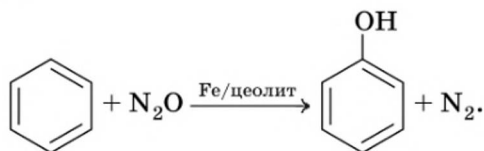


Ещё быстрее под действием кислотных выбросов разрушаются металлы.

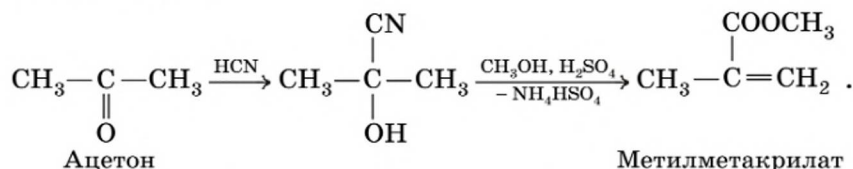
Возникает вопрос: как бороться с загрязнением окружающей среды? Здесь возможен целый комплекс мер — это и установка на автотранспорте катализаторов полного сгорания топлива (см. § 63), и более тщательная очистка топлива от соединений серы (обессеривание нефти). Для поглощения пыли на заводах устанавливают пылесборники, с принципами действия некоторых из которых вы познакомились при изучении производства серной кислоты. Для поглощения пыли вблизи автотрасс высаживают деревья и кустарники.

Принципиально иной способ состоит в переходе на промышленные процессы, в которых побочные продукты либо совсем не образуются, либо представляют собой безвредные вещества. Так, в органической химии в качестве восстановителя всё чаще применяют водород, который превращается в обычную воду. А для окисления органических веществ стали использовать оксид азота(I), который преобразуется в без-

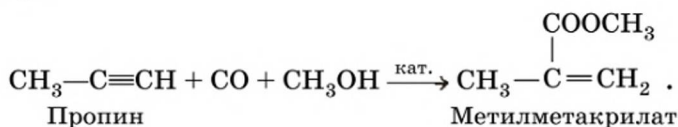
вредный азот. Это позволяет, например, получать фенол прямо из бензола.



Такое направление в современной технологии получило название «зелёная» химия. К ней относят любое усовершенствование химических процессов, которое благотворно влияет на окружающую среду. Синтез веществ стараются планировать так, чтобы максимальное количество используемых материалов превратилось в конечный продукт. Это означает, что число неиспользуемых отходов надо сделать минимальным. Приведём пример: метилметакрилат, служащий сырьём для производства оргстекла, получают из ацетона в две стадии:



При этом образуется побочный продукт — гидросульфат аммония. Современным способом производства метилметакрилата служит присоединение угарного газа и метанола к пропиону:



При этом образуется только нужный продукт.

Исходными веществами для промышленных процессов служат полезные ископаемые, главным образом нефть, уголь и природный газ. Все эти ресурсы относятся к исчерпаемым — рано или поздно они закончатся. «Зелёная» химия ориентирована в первую очередь на возобновляемые ресурсы — растительные масла, целлюлозу, биомассу и бытовой мусор. В будущем эти виды сырья могут стать даже более дорогими, чем нефть или газ. К возобновляемому сырью относятся также углекислый газ, из которого получают ценные полимеры — поликарбонаты.

Думающие химики озабочены не только тем, как получить тот или иной продукт, но и тем, что с ним будет потом, после того, как нужда в нём исчезнет. Хорошие «зелёные» продукты не накапливаются в окружающей среде, а постепенно разлагаются под действием воды, света или микроорганизмов до безопасных веществ. Особенно полезны биоразлагаемые продукты, к числу которых относятся упомянутые выше поликарбонаты.

Один из принципов «зелёной» химии связан с безопасностью химических производств. Вещества и процессы следует выбирать так, чтобы минимизировать вероятность несчастных случаев — утечек, взрывов и пожаров. Многие помнят трагедию в городе Бхопал (Индия), где в результате аварии произошёл выброс метилизоцианата CH_3NCO , для производства которого используют отравляющее вещество фосген COCl_2 . Позже был создан намного более безопасный способ синтеза метилизоцианата без использования фосгена.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Для производства метилизоцианата используют двухстадийный процесс: сначала фосген реагирует при высокой температуре с метиламином, образуя N-метилкарбамоилхлорид $\text{CH}_3\text{—NH—CO—Cl}$, от которого на второй стадии отщепляют хлороводород. Напишите уравнения реакций.
2. Другой способ производства метилизоцианата основан на окислении N-метилформамида кислородом воздуха. Напишите уравнение реакции. Какие преимущества вы видите у этого метода?
3. Напишите уравнение реакции получения диметилкарбоната из CO_2 .
4. Какие ещё продукты, кроме бензальдегида, могут образоваться при окислении бензилового спирта? Напишите схемы превращений.
5. Предложите способ очистки водопроводной воды от: а) хлорида железа(III); б) сульфата меди(II); в) речного песка; г) бензина.
6. Какими путями диоксины могут попасть в продукты питания?
7. Назовите важнейшие загрязнители воздуха, воды, почвы.

§ 76 Химия пищи

Изучая основы биохимии, вы познакомились с белками, жирами и углеводами, которые необходимы для жизнедеятельности каждого животного организма. В пищеварительном тракте *белки*, поступающие с пищей, под действием фермента пепсина гидролизуются, превращаясь в смесь аминокислот, из которых человеческий организм строит свои собственные белки. Суточная потребность человеческого организма в белках оценивается в 85—100 г. Значительное количество белков содержится в мясе, рыбе, хлебе, сое, кисломолочных продуктах (сыре, твороге), грибах. Большинство растительных белков содержат недостаточное количество незаменимых аминокислот: лизина, метионина, треонина, триптофана. Основным источником животного белка служат мясопродукты, на долю белка в них приходится до одной пятой части массы. Мясо представляет собой мышечную ткань, состоящую из волокон, между которыми находится жидкость. Волокна связаны между собой мембранами соединительной ткани, состоящей из белков, богатых оксипролином, но обеднённых цистином и триптофаном. Чем ниже количество соединительной ткани, тем выше качество мяса.

При термической обработке мяса (варке, жарке, запекании) происходит денатурация белков мышечной ткани. В структуру белков соединительной ткани (коллагена) проникает вода, что приводит к желатинизации. Мясо становится более мягким, легче усваивается организмом. В результате термообработки гибнут болезнетворные бактерии, которые могли попасть в продукт при его хранении. Выделяемый из костей, хрящей и сухожилий животных желатин представляет собой смесь линейных полипептидов, состоящих из 18 аминокислот. Благодаря низкой молекулярной массе он растворяется в горячей воде, а при охлаждении концентрированных растворов образует гель. Это используют в домашних условиях для приготовления заливного, холодца, фруктовых желе. Сходными свойствами обладают и некоторые полисахариды, входящие в состав пектина (от греч. *пектос* — застывший). *Пектин* — это полимер, состоящий из остатков галактуроновой кислоты, которая по строению напоминает

галактозу, но содержит карбоксильную группу. Часть карбоксильных групп в структуре пектина этерифицирована. Пектины выделяют из природного сырья: лимонной цедры, яблок, свёклы, корзиночек подсолнечника. Их широко применяют при варке джемов, конфитюров, приготовлении мармелада. Благодаря наличию большого числа карбоксильных групп пектин обладает способностью связывать ионы тяжёлых металлов, например 61 мг яблочного пектина способен удерживать 1 мг ионов свинца. Таким образом, продукты, содержащие пектин, связывают токсичные элементы и выводят их из организма человека. При изготовлении зефира и пастилы используют агар-агар — полисахарид, получаемый из красных морских водорослей, добываемых в Белом море, Тихом и Атлантическом океанах. В горячей воде он образует коллоидный раствор, который при охлаждении переходит в прочный гель.

Большое место в питании занимают *углеводы*, поступающие в организм человека главным образом с растительной пищей. Организм человека легко усваивает моно- и дисахариды, хорошо растворимые в воде, труднее — крахмал. Поступающие с пищей целлюлоза и пектиновые вещества с точки зрения питательной ценности являются балластными — они целиком выводятся из организма человека. В то же время эти вещества способствуют продвижению пищи по желудочно-кишечному тракту, выведению холестерина, удаляют токсичные вещества или препятствуют их связыванию. Основной полисахарид, используемый в питании, — крахмал составляет примерно 80% от всех углеводов, поступающих с пищей. Крахмалом богаты картофель, злаки (рис. 178). В организме человека под действием комплекса ферментов крахмал превращается в глюкозу, которая и усваивается организмом. Избыток глюкозы полимеризу-



Рис. 178. Крахмал (а) и его отдельные частицы под микроскопом (б)

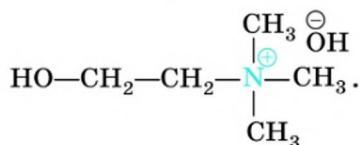
ется, превращаясь в полисахарид гликоген, хранящийся в печени и мышцах. Потребность человеческого организма в углеводах связана с его энергетическими затратами — в дневные часы, при интенсивной физической или умственной работе она существенно выше, чем во время вечернего отдыха или сна. Поэтому врачи рекомендуют основное количество пищи принимать в дневные часы, а вечером довольствоваться лишь лёгким ужином, в противном случае значительная часть углеводов не подвергается окислению, а откладывается про запас, что приводит к ожирению.

Нагревание сахарозы при температуре 200 °C приводит к частичному её распаду на глюкозу и фруктозу (такой продукт называют инвертным сахаром). При отщеплении от молекулы сахарозы двух молекул воды образуется светло-жёлтый карамелан $C_{12}H_{18}O_9$, а при более высокой температуре — ярко-коричневый карамелен $C_{36}H_{50}O_{25}$. Эти реакции происходят при производстве карамели, а в домашних условиях — в процессе приготовления жжёного сахара.

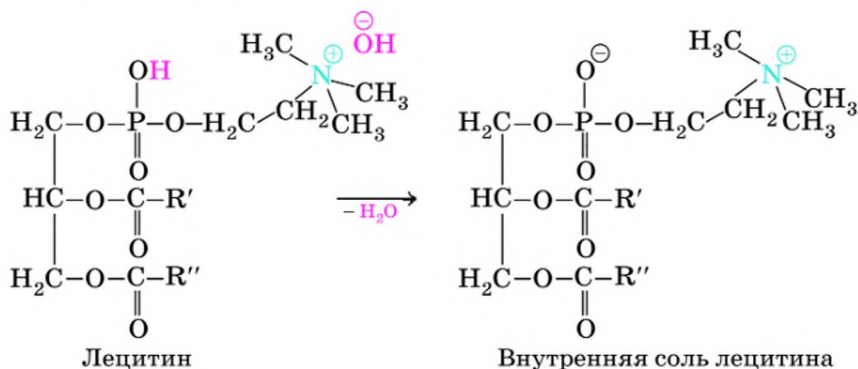
Хотя сгущённое молоко получают нагреванием смеси молока с сахарным сиропом, по вкусу и цвету готовый продукт заметно отличается от исходных. Это объясняется тем, что часть добавленной сахарозы взаимодействует с аминокислотами белков, входящих в состав молока, с образованием окрашенных соединений — меланоидинов, которые и придают сгущёнке своеобразный аромат. При длительном нагревании («варке» сгущёнки) такое взаимодействие протекает в ещё большей степени, на что указывает усиление окраски. Высокая концентрация сахара вызывает разрушение бактериальных клеток, поэтому продукт может длительно сохраняться. По этой же причине годами хранятся варенье, джем и другие домашние заготовки. При консервировании овощей разрушение бактерий происходит за счёт высокой концентрации соли. Некоторые типы микроорганизмов (бруцеллы) способны выжить в таких условиях, но гибнут в кислой среде. Чтобы избежать бруцеллёза, прибегают к маринованию и добавлению консервантов (бензоата натрия и др.).

Третьим важнейшим классом биологически активных веществ являются *жиры*, общее их название — *липиды*. Он включает помимо триглицеридов, т. е. сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот, смешанные сложные эфиры глицерина, образованные как органическими, так и минеральными кислотами, например фосфорной. К числу фосфолипидов, формирующих мембраны животных клеток, относится *лецитин*, используемый в качестве эмульгатора, т. е. вещества, увеличивающего устойчивость эмульсий (шоколада, маргарина, майонеза).

Остаток фосфорной кислоты, входящий в состав лецитина, образует сложный эфир не только с молекулой глицерина, но и с аминоксиритом холином:



Так как в состав молекулы лецитина входят как кислотная, так и основная группа, это соединение существует в виде внутренней соли:



Лецитин содержится в семенах и ростках растений, входит в состав нервных клеток. Особенно богат им яичный желток, где его содержание достигает 9,4%.

Говяжий жир в значительной степени состоит из триглицерида стеариновой кислоты. В составе растительных жиров преобладают триглицериды ненасыщенных кислот — олеиновой, линолевой, линоленовой, в которых заместители расположены в *цис*-положении, т. е. по одну сторону от двойной связи. В природе наиболее распространены карбоновые кислоты с чётным числом атомов углерода от 12 до 18, а попадающие в этот интервал соединения с нечётным числом атомов углерода встречаются значительно реже.

Сливочное масло представляет собой эмульсию воды в жире, на долю которого обычно приходится около 80% по массе. Его производят из сливок, массовая доля жира в которых превышает 30%. Сливки условно можно представить как эмульсию жира в воде. В процессе механического сбивания капли жира сначала растягиваются, а затем превращаются в плёнки, которые обволакивают капельки воды. Таким обра-

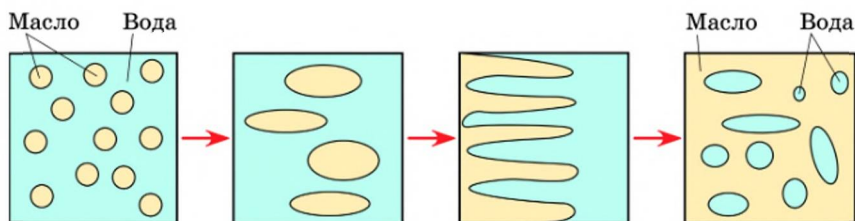


Рис. 179. Процесс перехода прямой эмульсии в обратную при производстве сливочного масла

зом, капли воды теперь распределены в твёрдом жире. Содержание воды в масле обычно составляет 16—20% (рис. 179).

Готовя пищу, ни одна хозяйка не может обойтись без *растительного масла*, получаемого из семян подсолнечника. Оно представляет собой бледно-жёлтую жидкость, окраска которой вызвана содержанием каротиноидов, стерина и других природных красителей. При понижении температуры до 2—4 °С она затвердевает, однако этот процесс, как и в случае других жиров, происходит постепенно. Подсолнечное масло нерастворимо в воде, но растворимо в органических растворителях — гексане, бензине. Сырой продукт, полученный прессованием, содержит примеси, придающие ему яркую окраску и запах. Для их удаления проводят рафинирование, заключающееся в обработке масла горячей водой, вымораживании, нейтрализации свободных жирных кислот. В питании используют как рафинированный, так и нерафинированный продукт.

Часть подсолнечного масла подвергают гидрогенированию. При этом образуется гидрогенизированный жир — саломас, отличающийся от исходного масла более высокой температурой плавления, твёрдостью, менее подверженный прогорканию. Его используют для производства *маргарина*, который представляет собой застывшую эмульсию воды в саломасе. Производство маргарина осуществляют путём смешения жировой и водной основ. Жировую основу составляют из нескольких видов саломаса с различными температурами плавления, растительного масла, эмульгаторов, красителей. Добавление диацетила $\text{CH}_3\text{COCOSCH}_3$ или ацетона $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COSH}_3$ придаёт продукту аромат топлёного молока. Помимо маргарина на основе растительного масла производят также майонезы, используемые в качестве приправы к различным блюдам. Они представляют собой эмульсии подсолнечного масла в воде, но содержат также эмульгаторы (сухое молоко, яичный порошок), соль, сахар.

При длительном хранении жиры прогоркают — появляется неприятный вкус и запах. Всё это следствие гидролиза и окисления. Особенно легко подвержены окислению масла, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот. При контакте с воздухом они частично растворяют кислород, а затем постепенно взаимодействуют с ним. Некоторые масла, например льняное, при этом затвердевают за счёт образования полимера, содержащего мостиковые атомы кислорода. Благодаря этому их используют в масляной живописи для приготовления красок. Краска представляет собой взвесь одного или нескольких пигментов в масле. В течение нескольких дней масло высыхает, покрываясь прозрачной полимерной плёнкой, которая и предохраняет пигмент от разрушения.

Пример твёрдого растительного жира — *какао-масло*, представляет собой бесцветное вещество с запахом шоколада. Его наряду с какао-порошком выделяют при переработке какао-бобов. В отличие от подавляющего большинства жиров, какао-масло плавится при определённой температуре (34°C), так как содержит триглицериды, в состав которых входят остатки карбоновых кислот со сходной молекулярной массой. При производстве шоколада в расплав какао-масла добавляют сахар, эмульгатор (лецитин), какао-порошок (рис. 180). Белый шоколад не содержит какао-порошка, а вот замена какао-масла на другое, более дешёвое твёрдое растительное масло (например, пальмоядерное, выделяемое из семян кокосовой пальмы), приводит уже к другому продукту, который, собственно, нельзя назвать шоколадом.

Какао-масло существует в виде нескольких полиморфных модификаций, различающихся способом упаковки молекул. Лишь одна из них имеет требуемую температуру плавления, поэтому задача технологов — добиться образования именно этой модификации. При длительном хранении шоколадные плитки покрываются белёсым налётом, а затем рассыпаются в порошок. Такой шоколад с химической точки зрения нельзя считать испорченным — просто какао-масло перешло в другую полиморфную форму.



Рис. 180. Какао-бобы (а), какао-порошок (б), какао-масло (в), шоколад (г)

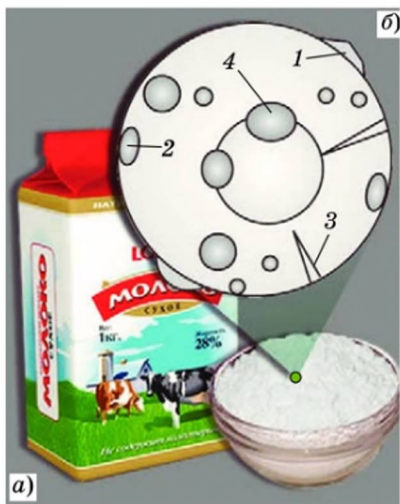


Рис. 181. Сухое молоко (а) и строение частицы (б)

молоко настоятельно рекомендуют детям и подросткам. Интересно, что организм некоторых взрослых людей не может воспринимать молоко, его приём приводит к дискомфорту, болям в желудке. Это обусловлено тем, что в организме некоторых людей отсутствует фермент лактаза, гидролизующий содержащийся в молоке молочный сахар — лактозу. Лактоза, накапливаясь в желудочно-кишечном тракте, служит питательной средой для молочнокислых и гнилостных бактерий.

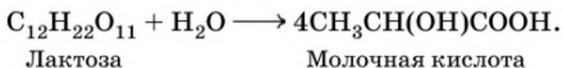
Важнейшую часть молочного белка составляет *казеин*, который сворачивается при подкислении молока до $\text{pH} = 4,6$. Другие белки — *глобулины* — при этом остаются в молочной сыворотке. Казеин — основная составная часть творога, который получают свёртыванием сквашенного молока молочной кислотой. Аналогичную операцию проводят и на начальном этапе производства сыра.

Сухое молоко (рис. 181, а) представляет собой порошок, состоящий из отдельных шариков жира, равномерно распределённых в аморфной лактозе и белке. Свободный жир (1) может находиться на поверхности частицы, в поверхностном слое (2) или во внутренних полостях (4), наполненных воздухом (рис. 181, б). При длительном хранении лактоза кристаллизуется, в частицах возникают трещины (3), по которым жир выходит на поверхность и начинает окисляться кислородом воздуха. Такой продукт имеет прогорклый вкус и непригоден к употреблению. Сухое молоко получают сгущением пастеризованного молока с последующей его сушкой.

В коровьем молоке содержится примерно 3,2% белка и от 2,7 до 6,0% жира. Цельное молоко имеет едва заметный желтоватый оттенок, который исчезает при разбавлении его водой. С целью уничтожения болезнетворных микроорганизмов молоко пастеризуют — подвергают кратковременной тепловой обработке. Это позволяет сохранить большую часть витаминов, которые разрушаются при кипячении. Молоко содержит все необходимые для человеческого организма питательные вещества, в том числе элементы фосфор и кальций, важные для роста костей. Именно поэтому пить

К числу молочных продуктов относят и мороженое. Оно представляет собой сложную коллоидную систему, состоящую из кристалликов льда, жировых шариков, пузырьков воздуха, а также углеводов — сахарозы, лактозы. Для улучшения вкуса в молочную смесь перед замораживанием вводят пищевые стабилизаторы, обладающие способностью связывать воду, тем самым увеличивая устойчивость эмульсии (рис. 182).

Кисломолочные продукты — кефир, ряженка, сметана, простокваша — пользуются в России большим спросом. В основе их производства лежит молочнокислое брожение лактозы под действием разных микроорганизмов:



В незначительной степени происходит также и спиртовое брожение, например в кефире может присутствовать до 0,03% (об.) спирта. Такая концентрация алкоголя, безусловно, не способна нанести вред здоровью.

Сыр получают из молока путём свёртывания белков под действием сычужного фермента. Его название происходит от слова «сычуг» — часть желудка жвачных животных, из которого готовят фермент. Полученный сгусток формируют в сырную массу, которая первоначально напоминает резину и имеет пресный вкус. При созревании сыра белки, жиры и углеводы, входящие в состав сырной массы, претерпевают различные превращения, что и придаёт сыру свойственную ему консистенцию, рисунок, вкус и аромат. Так, под действием ферментов часть белков гидролизуются, превращаясь в аминокислоты, которые используются молочнокислыми бактериями или превращаются в альдегиды и кетокислоты:

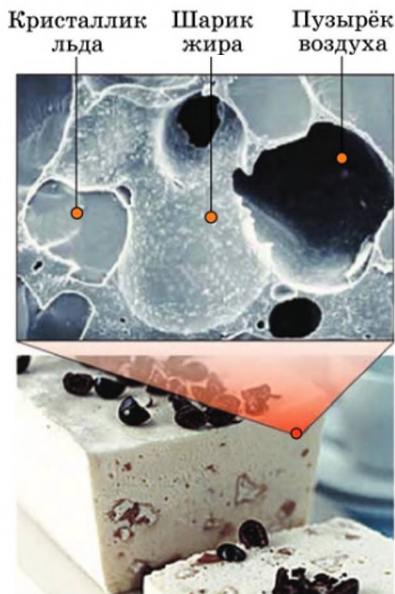


Рис. 182. Микрофотография мороженого

Содержащийся в молоке сахар лактоза под действием ферментов превращается в молочную кислоту, а также диацетил, ацетон и др. Все эти вещества как раз и обуславливают характерный аромат сыров.

Сырём для производства *плавленого сыра* служат различные виды твёрдых сыров, творог и другие молочные продукты. К смеси добавляют около 2% кислых фосфатов натрия, снижающих температуру плавления сырной массы, и выдерживают при температуре 80 °C в течение 15 мин. Расплавленную массу фасуют в упаковки.

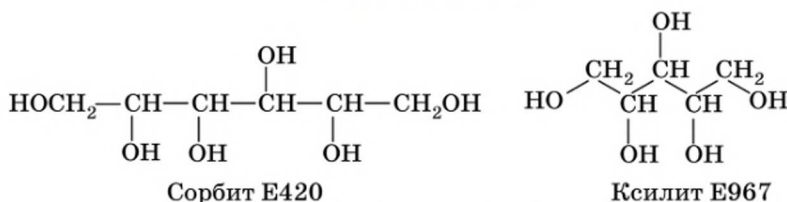
В заключение скажем несколько слов о *пищевых добавках*. Так называют вещества, не представляющие питательной ценности, но добавляемые в пищевые продукты с целью придания им определённых свойств (окраски, вкуса, запаха), консистенции, способствующие увеличению срока хранения. В зависимости от назначения пищевые добавки подразделяют на *красители*, *консерванты* (подавляют развитие микроорганизмов: уксусная кислота, молочная кислота, сорбиновая кислота, нитрит натрия), *антиоксиданты* (замедляют окисление жиров), *загустители* (желатин, крахмал, пектиновые вещества), *эмульгаторы* (увеличивают устойчивость эмульсий), *разрыхлители теста* (дрожжи, пищевая сода, карбонат аммония), *усилители вкуса и аромата* (глутаминовая кислота и её соли), *регуляторы кислотности*. В качестве последних часто выступает лимонная кислота, которую добавляют в соки, джемы, кондитерские изделия для улучшения их вкусовых качеств. Постоянная кислотность напитков поддерживается благодаря использованию смеси лимонной кислоты и её натриевой соли.

Каждое из веществ, используемых в качестве пищевых добавок, имеет код — трёх- или четырёхзначный номер сглавной буквой E. Это позволяет производителю указывать на этикетке код вместо полного названия или химической формулы вещества. Например, используемый в качестве эмульгатора фосфолипид лецитин имеет код E322. Многие вещества, предложенные к использованию в качестве пищевых добавок, оказались вредными для организма (например, консерванты формальдегид E240, пропиловый эфир парагидроксibenзойной кислоты E216 и его натриевая соль E217). Они запрещены к использованию в странах Европейского содружества и в Российской Федерации. Список разрешённых в нашей стране пищевых добавок включает всего около

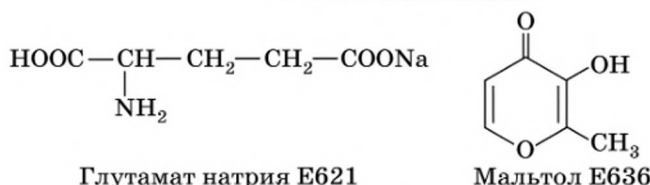
СХЕМА 7

Некоторые пищевые добавки, разрешённые к применению в Российской Федерации

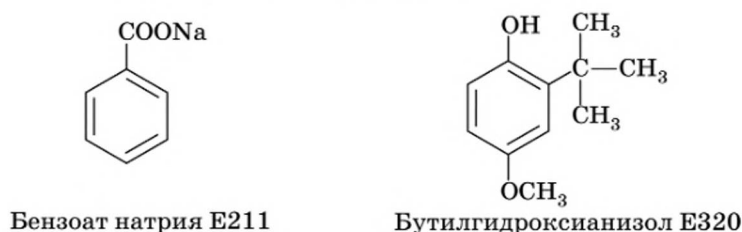
Подсластители



Усилители вкуса



Консерванты и антиоксиданты



250 наименований. Наиболее распространённые из них приведены на схеме 7.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие из продуктов питания богаты: а) белком; б) усвояемыми углеводами; в) клетчаткой; г) жирами?
2. Какой сахар содержится в молоке?
3. Топлёное молоко традиционно получали выдерживанием (томлением) крынки с молоком в русской печи. Предположите, чем может быть вызван его характерный вкус и цвет.
4. Опишите процессы, происходящие при варке мяса, тушении капусты.

5. Почему длительное кипячение компота снижает его пищевую ценность?
6. Объясните, почему свежие огурцы при хранении портятся гораздо быстрее, чем солёные.
7. В каких продуктах питания содержится казеин?
8. Почему шоколад имеет: а) характерный запах; б) коричневый цвет; в) сладкий вкус?
9. Сравните сливочное масло и маргарин. Что у них общего и в чём различие?
10. Напишите уравнение реакции гидролиза лецитина.

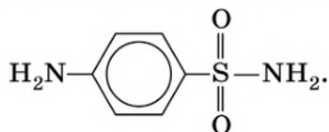
§ 77 Лекарственные средства

К сожалению, ни один из нас не обходится без *лекарств* — веществ, используемых для лечения и профилактики различных заболеваний. Разработкой новых лекарственных средств занимается *фармацевтическая химия*, а изучением их действия на живой организм — *фармакология*. Эта наука, являясь медико-биологической дисциплиной, тесно связана с химией — ведь каждое из лекарственных средств представляет собой одно или несколько химических соединений. Несмотря на то что основы фармакологии были сформулированы в XIX и XX вв., действие на организм человека даже многих традиционных средств до конца не выяснено. Всем хорошо известен горчичник — бумага, покрытая тонким слоем обезжиренной горчицы. Содержащийся в ней гликозид синигрин при смачивании тёплой водой (не выше 40 °C!) расщепляется под действием фермента мирозина. При этом образуется горчичное эфирное масло — аллилизотиоцианат (см. § 20), который и вызывает раздражение нервных окончаний. Происходит прилив крови, улучшение кровообращения, что мы и ощущаем как разогрев. Однако покраснение кожи, возникающее на месте приложения горчичника, никакого лекарственного эффекта не имеет, но и не наносит вреда организму.

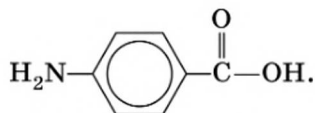
В настоящее время фармакологи лекарственные препараты классифицируют не в соответствии с их химическим строением, а по сходному влиянию на организм.

В современной медицине важную роль играют противомикробные средства, подавляющие развитие болезнетворных бактерий. В 1930-е гг. широкое распространение получили

сульфаниламидные препараты — производные амида сульфаниловой кислоты (*p*-аминобензолсульфоукислоты):



Они особенно эффективны против стрептококков и стафилококков. Механизм их действия основан на следующем. Для жизнедеятельности этих бактерий необходима фолиевая кислота, которую микроорганизмы сами производят. Сульфаниламидная группировка по строению схожа с одним из предшественников фолиевой кислоты — *пара*-аминобензойной кислотой:



Таким образом, синтез фолиевой кислоты прекращается, и бактерии перестают размножаться. В организме человека фолиевая кислота не производится, поэтому сульфаниламидный препарат не нарушает жизнедеятельность клеток. Ряд сульфаниламидных препаратов получен путём введения в сульфаниламидную группу дополнительных заместителей, что позволяет удлинить время действия препаратов, улучшить проникновение их в ткани организма и тем самым увеличить эффективность действия.

Другой важной группой антимикробных средств являются *антибиотики* — вещества, производимые микроорганизмами, или их синтетические аналоги. Антибиотики способны подавлять развитие не только бактерий, но и низших грибов, простейших и вирусов. Каждый антибиотик обладает специфическим избирательным действием на определённые виды микробов. Благодаря такому избирательному действию многие антибиотики способны подавлять жизнедеятельность патогенных микроорганизмов в безвредных для организма концентрациях. В 1929 г. английский учёный А. Флеминг обнаружил, что плесень способна подавлять рост бактерий. Выделенное им из плесени активное вещество — пенициллин — оказалось малотоксичным для человека. В настоящее время известно более шести тысяч природных антибиотиков, принадлежащих к различным классам органических соединений. Наибольшее распространение получили пеницилли-

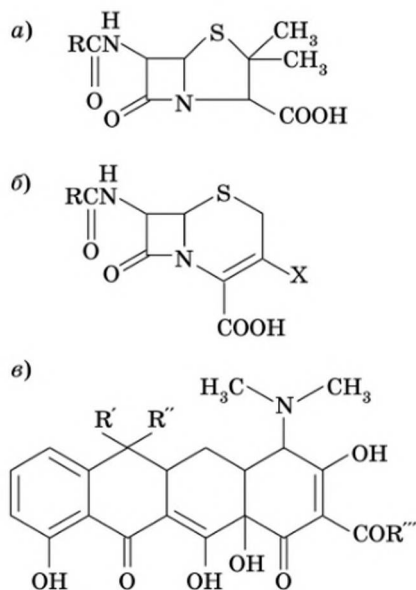


Рис. 183. Антибиотики: а — пенициллины, б — цефалоспорины, в — тетрациклины

ны (рис. 183, а), *цефалоспорины* (рис. 183, б), *тетрациклины* (рис. 183, в).

Тетрациклиновые антибиотики производятся актиномицетами — особым видом бактерий, встречающихся в почве. Тетрациклины (метакилин, доксициклин и др.) являются антибиотиками широкого спектра действия, они активны в отношении многих бактерий и вирусов. В основе механизма антибактериального действия тетрациклинов лежит подавление ими биосинтеза белка бактериальной клетки на уровне рибосом; они блокируют связывание РНК на определённом участке рибосомы. Вследствие возможного образования нерастворимых комплексов тетрациклинов с кальцием и отложения их в костном скелете, эмали и дентине зубов препараты этой группы нельзя, как правило, назначать детям до 8 лет.

Лекарственные препараты, способные ослаблять или устранять чувство боли, называют анальгетиками. Они подразделяются на ненаркотические и наркотические лекарственные средства. К числу ненаркотических анальгетиков принадлежит хорошо известный аспирин — ацетилсалициловая кислота. Она является производной салициловой (о-гидроксibenзойной) кислоты, которая содер-

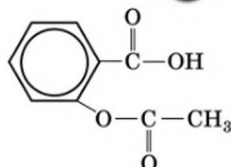
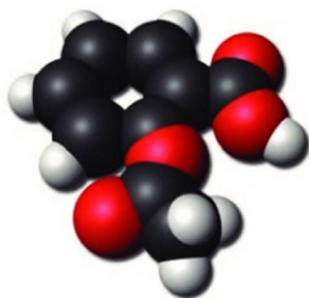


Рис. 184. Аспирин

жится в ивовой коре (от лат. *salix* — ива). Для получения аспирина необходимо провести этерификацию фенольной гидроксигруппы. Для этого салициловую кислоту обрабатывают уксусным ангидридом.

Любое лекарство при приёме внутрь, помимо лечебного действия, неизбежно вызывает и побочные эффекты, часто нежелательные для организма. Например, аспирин (рис. 184), подобно другим веществам с кислотной функцией, может вызвать раздражение слизистой оболочки желудка. Чтобы избежать этого, рекомендуется использовать калийную или магниевую соль ацетилсалициловой кислоты. В отличие от традиционного аспирина, они не кислые на вкус, хорошо растворимы в воде.

Известно, что аспирин и некоторые другие анальгетики подавляют болевые сигналы в самом их источнике. Так, аспирин оказывает ингибирующее действие на фермент циклооксигеназу, который отвечает за образование веществ, повышающих чувствительность нервных окончаний. Поэтому приём аспирина приводит к болеутоляющему эффекту. Многие анальгетики обладают также противовоспалительным и жаропонижающим действием, что является следствием расширения сосудов кожи, возрастания пототделения и увеличения теплоотдачи. Не следует злоупотреблять жаропонижающим действием анальгетиков: повышенная температура — это защитная реакция организма, и поэтому подавление её может иметь отрицательный результат. Приём таблетки анальгетика целесообразен лишь при очень высокой температуре (выше 38 °C), которая сказывается неблагоприятно на состоянии организма. Помимо аспирина, в качестве анальгетиков широко применяют производные гетероциклического кетона пиразолона (анальгин), а также N-(4-гидроксифенил)ацетамид (парацетамол).

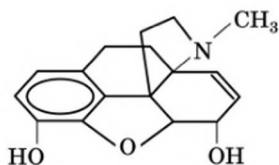
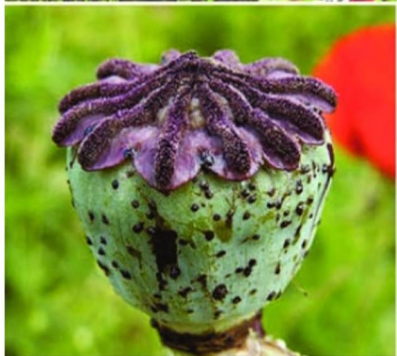
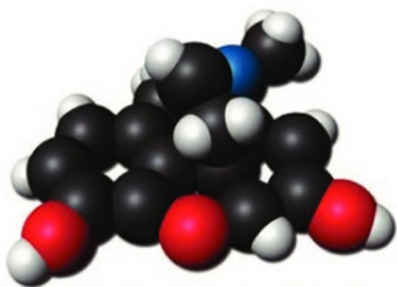


Рис. 185. В маке содержится алкалоид морфин

Особая, наркотическая группа анальгетиков воздействует на центральную нервную систему, блокируя передачу болевых импульсов в головной мозг, а при повторном приёме вызывает у человека психическую или физическую зависимость.

Такие вещества используются в медицине для подавления очень сильных болей, возникающих при тяжёлых травмах, опухолевых заболеваниях, инфаркте миокарда. К числу *наркотических средств* относят некоторые природные соединения, например морфин, содержащийся в млечном соке мака (рис. 185), или кокаин, получаемый из листьев и семян растения кока — кустарника, растущего на восточных склонах Анд (рис. 186). Другие наркотические средства получают в лабораториях путём модификации природных соединений (героин, получаемый из морфина) или синтетически (амфетамин). Некоторые виды наркотиков (например, тетрагидроканнабинолы), выделяемые из конопли (рис. 187), воздействуя на центральную нервную систему, вызывают галлюцинации, т. е. обладают способностью изменять нормальное восприятие действительности — окружающей обстановки, цвета и звуков. Употребление галлюциногенов приво-

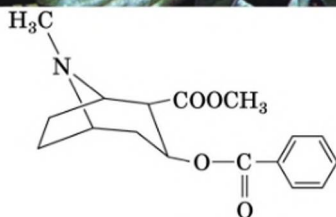


Рис. 186. Кокаин выделяют из растения кока

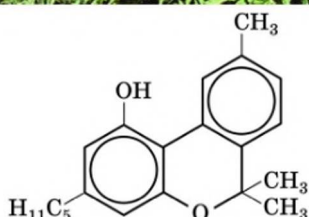
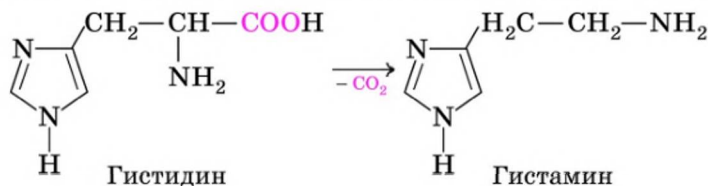


Рис. 187. Листья конопли содержат каннабинол

дит к тяжёлым расстройствам психики. В последние годы употребление наркотических средств превратилось в серьёзную проблему, угрожающую нормальному развитию общества.

В последние 20 лет резко увеличилось число людей, страдающих аллергией и аллергическими заболеваниями. *Аллергия* — повышенная чувствительность организма к какому-либо веществу, она лежит в основе аллергических болезней. В роли аллергенов могут выступать пыль, пыльца цветов, продукты питания, определённые запахи и т. д. При всех этих болезненных состояниях в крови происходит повышение концентрации гистамина, образующегося при разложении аминокислоты гистидина.



Гистамин вызывает спазмы мышц бронхов и кишечника, что провоцирует кашель, рвоту, боли в желудке. Лечение аллергии основано на приёме лекарств, подавляющих влияние гистамина. Такие препараты называют *антигистаминными*. Некоторые из них вызывают также и нежелательные побочные действия, например сонливость. Правильно выбрать лекарство может только опытный врач.

При лечении заболеваний желудка и кишечника применяют *вяжущие средства*, например отвар коры дуба, гидроксиды магния и алюминия или основной нитрат висмута. Взаимодействуя со слизистой оболочкой этих органов, они вызывают частичную коагуляцию белков внеклеточной жидкости. Образующаяся при этом плёнка предохраняет нервные окончания от раздражения, и чувство боли ослабевает. Помимо этого они вызывают понижение проницаемости сосудов, замедляют действие ферментов. Всё это препятствует развитию воспалительного процесса. Сходный терапевтический эффект создаёт и крахмальный клейстер, который способен обволакивать стенки желудка и кишечника. Поэтому при многих болезнях желудка и кишечника врачи рекомендуют пить кисель.

В заключение расскажем о *стероидах* — группе соединений, играющих важную роль в организме. Так называют **органические вещества, содержащие в своём составе фрагмент, образованный тремя шестичленными и одним пятичленным циклом** (рис. 188, а). Различные стероиды отличаются друг от друга как наличием или отсут-

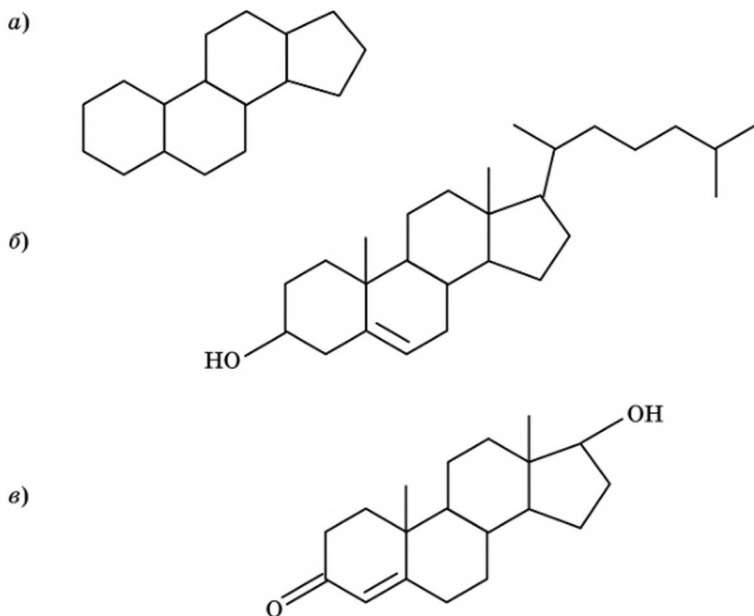


Рис. 188. Цикл стерина (а), холестерин (б), тестостерон (в)

ствием кратных связей в циклической системе, так и набором заместителей. Важнейший представитель стероидов — *холестерин* (рис. 188, б), содержится в головном и спинном мозге человека, а также в жировой ткани и печени. Он представляет собой бесцветные, с перламутровым блеском кристаллы, жирные на ощупь. В свободном виде холестерин нерастворим в воде, однако в форме сложных эфиров с высшими карбоновыми кислотами легко переносится кровью. Увеличение содержания холестерина в крови приводит к атеросклерозу и желчнокаменной болезни: оседая в желчном пузыре, холестерин образует камни. Чтобы избежать этого, необходимо ограничивать себя в приёме жирной пищи.

Более 40 стероидов в организме человека образуются в коре надпочечников из холестерина и близких ему соединений. Они представляют собой гормоны, управляющие обменом веществ в организме (*кортикостероиды*). Некоторые кортикостероиды, как природные (*гидрокортизон*), так и полученные искусственно (*преднизолон, синаflan*), используют в медицине в качестве противовоспалительных и противоаллергических средств. К числу стероидов принадлежат также и половые гормоны. Тестостерон (рис. 188, в) и другие мужские половые гормоны усиливают синтез белков, что приводит к увеличению мускулатуры, росту костей. Эти вещества, а также их синтетические аналоги входят в состав *анаболиков* — гормональных препаратов, используемых для наращивания мышц. Использование таких средств часто сопровождается негативными побочными эффектами, поэтому назначать их может только врач!

Некоторые женские гормоны способствуют протеканию оплодотворения и подготавливают внутриутробное развитие плода. Под действием этих веществ при наступлении беременности яйцники перестают выделять яйцеклетки. Искусственное введение гормонов позволяет предотвратить оплодотворение. Созданные на их основе препараты называют противозачаточными средствами.

С каждым годом в мире растёт число людей с опухолевыми заболеваниями. Злокачественная опухоль состоит из видоизменённых клеток, которые размножаются со скоростью, намного превышающей скорость роста обычных тканей. Одной из причин возникновения раковых заболеваний являются канцерогены. К их числу принадлежат ароматические углеводороды (бензпирен) и ароматические амины, а также их производные, входящие в состав табачного дыма. Установлено, что при курении табака образуется около 4800 органических соединений, которые через лёгкие попадают в кровь.

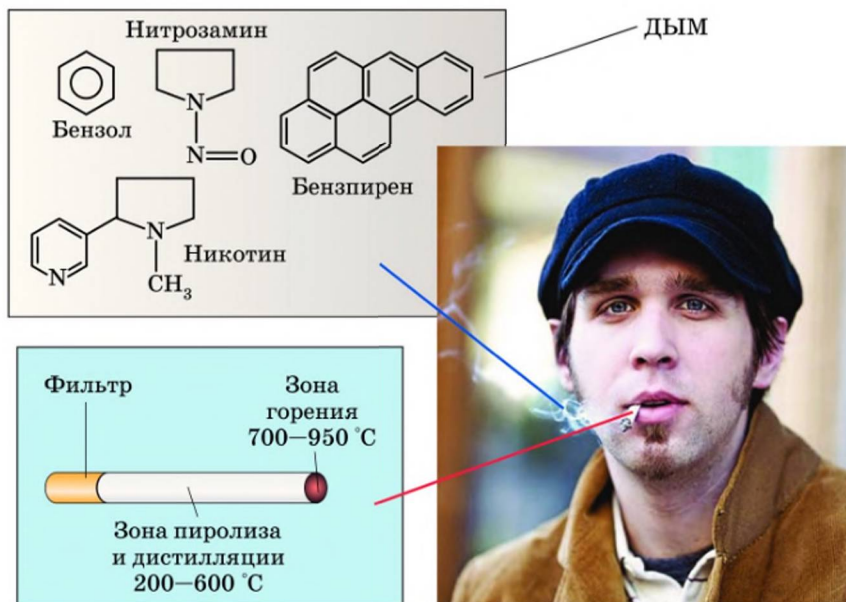


Рис. 189. Соединения, образующиеся при курении

На конце сигареты происходит горение табака (рис. 189) при температуре около 800 °C, что приводит не только к переходу в пар никотина, входящего в состав табака, но и к пиролизу содержащихся в нём аминокислот и углеводов. При этом образуются такие ядовитые вещества, как бензол, толуол, нафталин, бензпирен, а также нитрозамины. В составе табачного дыма обнаружены более 100 алканов, 150 алкенов и 55 циклоалканов, 75 ароматических углеводородов и большое число их производных. Многие из них, например канцерогенные нитроамины, настолько летучи, что беспрепятственно проходят через фильтр и попадают в лёгкие. **Курение не только замедляет рост организма, но и усиливает риск онкологических заболеваний.**

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие средства называют анальгетиками? Приведите примеры.
2. Что такое наркотики? В каких случаях их используют в медицине? В чём состоит опасность употребления этих средств?
3. Какие функции выполняют различные стероиды в организме?
4. На чём основано действие противозачаточных препаратов?
5. Какие группы препаратов обладают бактерицидным действием? На чём оно основано?

6. Какие вещества называют анаболиками?
7. Расскажите о вреде курения. Объясните, почему курильщик наносит вред не только себе, но и окружающим его людям.

§ 78 Косметические и парфюмерные средства

Косметикой, а точнее, косметическими средствами называют группу препаратов, служащих для сохранения и улучшения внешнего вида кожи, волос, ногтей. В их число входят кремы, лосьоны, пудра, помада, лаки и т. д.

Крем представляет собой прямую (жир в воде) или обратную (вода в жире) эмульсию. Водорастворимые вещества в нём находятся в водной фазе, а жирорастворимые — в органической. При втирании крем начинает интенсивно впитываться кожей, причём органическая фаза легче проникает в организм через сальные железы, а водорастворимые вещества — через межклеточное пространство.

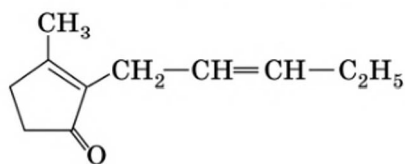
Увлажняющие кремы для рук и лица смягчают кожу, но не придают ей блеска. Они содержат 60—90% воды, в которой распределены частички органической фазы, содержащей стеариновую кислоту, эмульгатор (триэтаноламин), душистые вещества, антиоксиданты. При наложении на кожу вода, содержащаяся в креме, быстро испаряется, а остаётся тонкая матовая плёнка, состоящая из стеариновой кислоты. Она и делает поверхность кожи более гладкой, а самой коже придаёт упругость. Перед мытьём посуды или работой на дачном участке людям с нежной и чувствительной кожей требуется защитить её от попадания моющего средства и грязи. Для этой цели рекомендуется использовать резиновые перчатки. Другой способ защиты состоит в нанесении специального крема, содержащего силиконы — кремнийорганические полимеры состава $(-O-SiR_2-)_n$. При высыхании они покрывают кожу прочной защитной плёнкой.

Под действием солнечных лучей в клетках кожи из аминокислоты тирозина происходит синтез *меланина* — полимера, придающего ей тёмный цвет. Этим и объясняется появление загара. Интересно, что изменение окраски хамелеоном или осьминогом также происходит благодаря меланину, который по особым каналам подаётся к верхним слоям кожи, маскируя более яркие пигменты. В организме человека меланин выполняет важную функцию, защищая ДНК клеток от повреждения под действием ультрафиолетового излучения солнца. Крем, предохраняющий кожу от загара, содержит органические вещества, поглощающие ультрафиолетовое из-

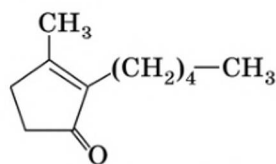
лучение. Чтобы такой крем дольше действовал и меньше впитывался кожей, его готовят на жирной основе. Препараты, придающие коже цвет загара, не усиливают образование меланина, а лишь окрашивают её.

Во многие косметические средства добавляют *душистые масла*, получаемые из листьев и семян некоторых растений. Они имеют характерный приятный запах, обусловленный наличием в них десятков органических веществ. Например, мятное масло содержит ментол, лимонное — цитраль, розовое — фенилэтиловый спирт. Эти вещества в настоящее время получают синтетически и используют в парфюмерной и кондитерской промышленности. Так, добавление ментола придаёт жевательной резинке запах мяты и характерный холодящий вкус. Банановый, грушевый, клубничный аромат лимонада создают добавлением сложных эфиров, многие из которых идентичны природным веществам, ответственным за этот вкус и запах. Однако в большинстве случаев человек всё ещё проигрывает соревнование с природой — запах цветов, аромат ягод и фруктов вызван сложным букетом из десятков различных соединений, многие из которых присутствуют в нём лишь в очень малом количестве. Поэтому полностью воссоздать природный аромат, например розы или ландыша, практически невозможно.

Одеколон представляет собой 4—6%-й раствор различных душистых веществ в спирте. Духи содержат 12—20% различных масел, а также синтетически полученных душистых веществ. Начало современной парфюмерной промышленности было заложено в 1876 г., когда французский химик Жан Франсуа Убиган (Houbigant) синтезировал кумарин и использовал его для создания духов «Фужер Ройаль». Полученный несколькими годами позже лауриловый альдегид $C_{11}H_{23}CHO$ был использован французскими парфюмерами для создания знаменитых в 1920—1930-е гг. духов «Шанель № 5». При создании этих духов использовали природное эфирное масло, выделенное из лепестков жасмина. Важнейшими его компонентами являются непредельные циклические кетоны *жасмон* (3-метил-2-(2-пентенил)-2-циклопентен-1-он) и *гидрожасмон* (3-метил-2-пентил-2-циклопентен-1-он).

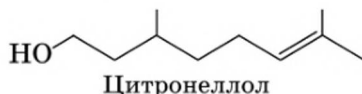
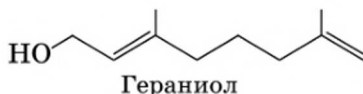


Жасмон

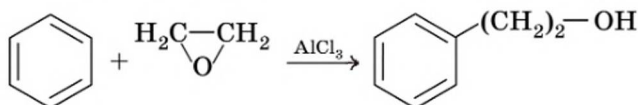


Гидрожасмон

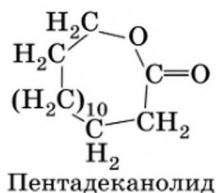
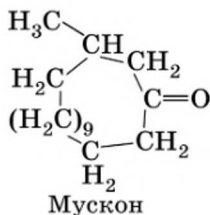
В дешёвой парфюмерной продукции их заменяют 2-гексил-3-метил-2-циклопентен-1-оном, который проще получить синтетически. В состав розового масла входят более ста различных соединений, важнейшие из которых — 2-фенилэтанол, гераниол (транс-3,7-диметил-2,7-октадиен-1-ол), цитронеллол, нонаналь, фарнезол (3,7,11-триметил-2,6,10-додекатриен-1-ол).



Фенилэтиловый спирт получают в промышленности алкилированием бензола этиленоксидом:



Помимо спирта и душистых веществ в духи вводят соединения, препятствующие быстрому выветриванию запаха (*фиксаторы*). Среди них есть вещества растительного и животного происхождения (мускус, амбра), а также полученные синтетически (кумарин, салицилаты). Мускус, вырабатываемый особыми железами на теле мускусных оленей, содержит макроциклический кетон мускон (3-метилцикло-пентадеканон). Для добычи 1 кг мускуса необходимо убить 35 оленей. За определение строения мускона швейцарский химик Л. Ружичка получил Нобелевскую премию по химии. Работы этого учёного позволили получить синтетические соединения, по свойствам не уступающие природному мускусу. В настоящее время все парфюмеры используют только синтетический мускус, содержащий кетоны с 15—17 атомами углерода, макроциклические лактоны (пентадеканолд), оксалактоны (церволид), ароматические цитросоединения.



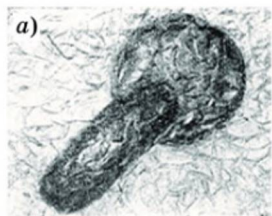
Все вещества, входящие в состав духов определённого вида, должны испаряться равномерно, иначе по мере высыхания аромат будет меняться. Создание парфюмерных композиций сродни настоящему искусству.

Дезодоранты представляют собой водно-спиртовой раствор душистых веществ. Часто они содержат также и дезинфицирующие вещества, убивающие микроорганизмы.

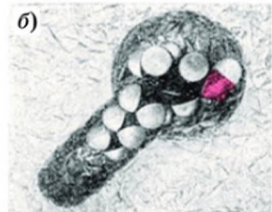
Запах возникает в результате взаимодействия молекул вещества с обонятельными клетками, расположенными в верхней части носовой полости (рис. 190). Единой теории, связывающей запах веществ с их строением, до сих пор не создано. Более того, вещества с различными молекулярными структурами могут иметь сходный запах. Так, запах горького миндаля создают цианистый водород, бензальдегид, нитробензол, а розоподобный аромат источают розетон, фенилэтиловый спирт, гераниол и пеларгон. По одной из теорий, пахучие свойства вещества определяются формой его молекул, которые взаимодействуют с определёнными участками белков, «гнездами», находящимися на поверхности обонятельных клеток (рис. 191). Такое взаимодействие приводит к обратимому изменению конфигурации молекулы белка, которая подобно ключу открывает замок-рецептор. Это приводит к передаче сигнала от нервной клетки в головной мозг. Каждому виду запахов отвечают «гнезда» определённой формы, которые способны заполняться лишь молекулами, имеющими фрагменты с близкой геометрией. Например, молекулы всех веществ, имеющих розоподобный запах, укладываются в лунку вытянутой формы со сферическим расширением на одном из концов. Наличие определённой формы молекулы недостаточно для возникновения запаха. Помимо этого, вещество должно быть летучим (только в этом случае его молекулы могут быстро достигнуть рецепторов), хотя бы немного растворимым в воде (что обеспечивает ему растворимость в слизи, покрывающей поверхность обонятельных клеток), а также способным взаимодействовать с белками, находящимися в обонятельных нервных окончаниях. Считается, что весь аромат запахов создаётся примерно тридцатью видами рецепторов.



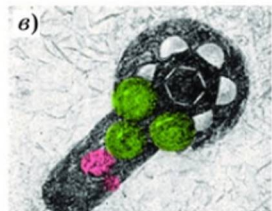
Рис. 190. Расположение обонятельных клеток в носовой полости



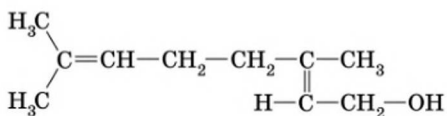
а)



б)



Гераниол



Розетон

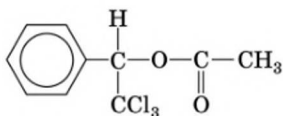


Рис. 191. Вид «гнезда» на поверхности обонятельной клетки (а) и молекулы веществ с розоподобным запахом, располагающиеся в «гнезде» (б, в)

Лак для ногтей представляет собой раствор красителя в органическом растворителе — ацетоне или сложном эфире, например бутилацетате. Любой лак также обязательно содержит плёнкообразующее вещество, например нитроцеллюлозу. При испарении растворителя оно связывает краситель, образуя прочную блестящую плёнку. Для повышения схватываемости в лаки добавляют синтетические смолы. Для формирования эластичной плёнки в лак добавляют размягчители, например дибутилфталат — прозрачную вязкую жидкость. Перламутровый блеск создают, добавляя в лак натуральный перламутр (внутренний слой раковин некоторых моллюсков) или синтетический пигмент сходного цветового оттенка. Для снятия лака используют растворитель, размягчающий плёнку и легко её смывающий. Раньше для этих целей в основном использовали ацетон. Однако частое его применение делает ноготь ломким, а кожу сухой. В настоящее время на смену ему пришли сложные эфиры, некоторые из которых входят в состав исходного лака. Выпускаемые

промышленностью специальные кремы для снятия лака с ногтей помимо сложных эфиров содержат парафин, воск и высшие спирты, которые и придают им требуемую вязкость.

Волосы состоят из нитевидных молекул белка кератина с большим количеством остатков серосодержащей аминокислоты цистеина (рис. 192). Отдельные макромолекулы удерживаются друг возле друга связями S—S между цистеиновыми фрагментами. В промежутках между белковыми молекулами расположены частички пигмента меланина, придающего волосам окраску. При соприкосновении с водой кератин набухает, мокрые волосы становятся эластичными, им можно придать любую форму. Этим пользуются парикмахеры, выполняющие *химическую завивку*. На первой её стадии волосы увлажняют, расчёсывают (рис. 193, а) и накручивают на бигуди (рис. 193, б). При этом некоторые связи между цистеиновыми группами разных молекул кератина стано-

вятся менее прочными. Чтобы придать волосу новую форму, необходимо окончательно разорвать старые межмолекулярные связи и заменить их новыми. Это достигается путём обработки волос составом, содержащим вещества с тиогруппой, например тиогликолевую кислоту или её соли. Эти вещества, будучи восстановителями, разрывают дисульфидные мостики (рис. 193, в). Для образования новых связей между макромолекулами требуется введение окислителя, который в данном случае выполняет функцию закрепителя. В качестве него используют 2%-й раствор пероксида водорода или бромат натрия. Закрепитель, таким образом, фиксирует волосы в форме, которую они получили при завивке (рис. 193, г). Процессы, происходящие при химической завивке, можно представить в виде обратимой реакции:

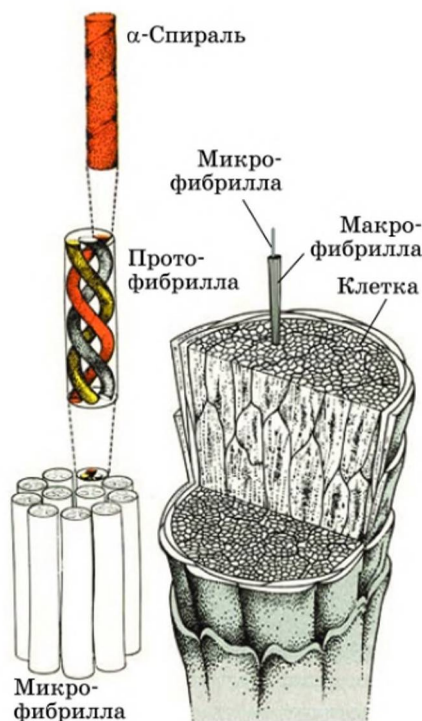
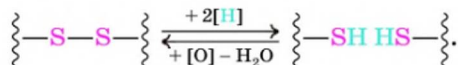


Рис. 192. Строение волоса



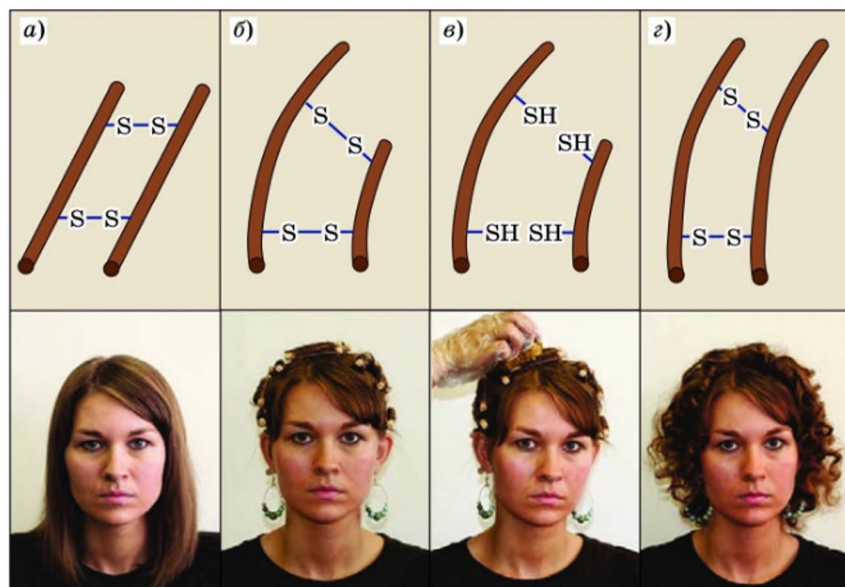


Рис. 193. Процессы, происходящие при завивке волос

Сульфидные мостики между отдельными молекулами кератина рвутся не только под действием восстановителей, но и при обработке горячим водяным паром. На этом основана укладка волос. В этом случае сначала под действием пара рвутся старые мостики, а затем при высыхании образуются новые.

Следует иметь в виду, что частая завивка, сопровождающаяся обработкой волос химическими реагентами, может вызвать раздражение кожи головы, а также повреждение волос.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как можно отличить кремы на водной и на органической основе?
2. Чем обусловлено появление загара?
3. Объясните, на чём основано действие противозагарного крема.
4. Для каких целей используют силиконовый крем? На чём основано его защитное действие?
5. Какие вещества входят в состав духов?
6. В чём суть химической завивки волос?
7. Подумайте, почему волосы, вымытые шампунями, содержащими анионные ПАВ, после высыхания плохо укладываются, легко электризуются.

8. Как можно объяснить, что вещества разной химической природы могут иметь сходный запах, а некоторые гомологи имеют различный запах?
9. Рассчитайте, в каком объёме воды необходимо растворить одну таблетку гидроперита $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, чтобы получить 2% -й раствор пероксида водорода. Масса одной таблетки 1,5 г.

§ 79 Бытовая химия

Химические препараты входят в состав стиральных порошков, моющих средств, клеев, отбеливателей и многих других средств, используемых в быту. В состав любого моющего средства входят поверхностно-активные вещества. Они содержат в своём составе молекулы или ионы, в которых присутствуют области с высокой и низкой полярностью. Например, в молекуле цетилового спирта $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ есть полярная OH -группа и малополярный алкильный заместитель. Полярная гидроксогруппа способна эффективно взаимодействовать с водой за счёт электростатического притяжения и образования водородных связей. Углеводородный заместитель, содержащий связи $\text{C}-\text{H}$ с низкой полярностью, напротив, слабо взаимодействует с водой. Многие загрязнения представляют собой мельчайшие частички жира, содержащие пыль и грязь. При обработке загрязнённой кожи или ткани водным раствором поверхностно-активного вещества его молекулы ориентируются таким образом, что их полярная (гидрофильная, что буквально означает «любящая воду») часть оказывается обращённой к воде, а малополярная (гидрофобная, т. е. «боящаяся воды») часть — к частичке жира. Это приводит к тому, что через некоторое время все частички жира оказываются окружёнными молекулами поверхностно-активного вещества. Это ослабляет взаимодействие между отдельными каплями жира, и они без труда переходят с загрязнённой поверхности в раствор. Таким образом и происходит удаление грязи. Большое распространение получили анионные *поверхностно-активные вещества* (А-ПАВ), простейший представитель которых — мыло. Дешёвые сорта мыла, например хозяйственное, практически полностью состоят из натриевой соли стеариновой кислоты — стеарата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$. В растворе это вещество диссоциирует с образованием катионов Na^+ и анионов $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$, которые, подобно молекулам цетилового спирта,

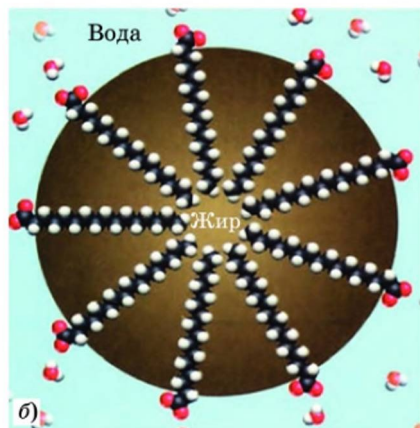
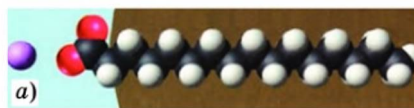
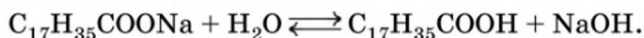


Рис. 194. Строение стеарата натрия (а) и удаление загрязнений при помощи его раствора (б)

содержат малополярный углеводородный заместитель и полярную (в данном случае карбоксильную) группу (рис. 194).

Мыло содержит натриевые соли слабых органических кислот, поэтому его водные растворы вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию среды:



Присутствием гидроксид-ионов и объясняется их мылкость — аналогичным свойством обладают растворы едких щелочей.

Разбавленные растворы щелочей способны разрушать стенки бактерий, тем самым оказывая дезинфицирующее действие. Однако высокая щёлочность среды вызывает частичный гидролиз жиров, находящихся на поверхности кожи. Это приводит к сухости кожных покровов, вызывает раздражение. В этом случае рекомендуется использовать специальные сорта мыла, например содержащие регуляторы кислотности. Известно, что щёлочи разрушают натуральную кожу, шёлковые и шерстяные ткани, состоящие из веществ белковой природы. Поэтому длительно кипятить их в крепком мыльном или содовом растворе не рекомендуется!

Мыло обладает ещё одним недостатком — оно плохо мылится в жёсткой воде, содержащей ионы кальция и магния. Волосы, вымытые с мылом в жёсткой воде, утрачивают шелковистость, плохо расчёсываются. Это объясняется тем, что их поверхность покрывается тонким белым налётом кальциевых и магниевых солей карбоновых кислот, например стеарата кальция:

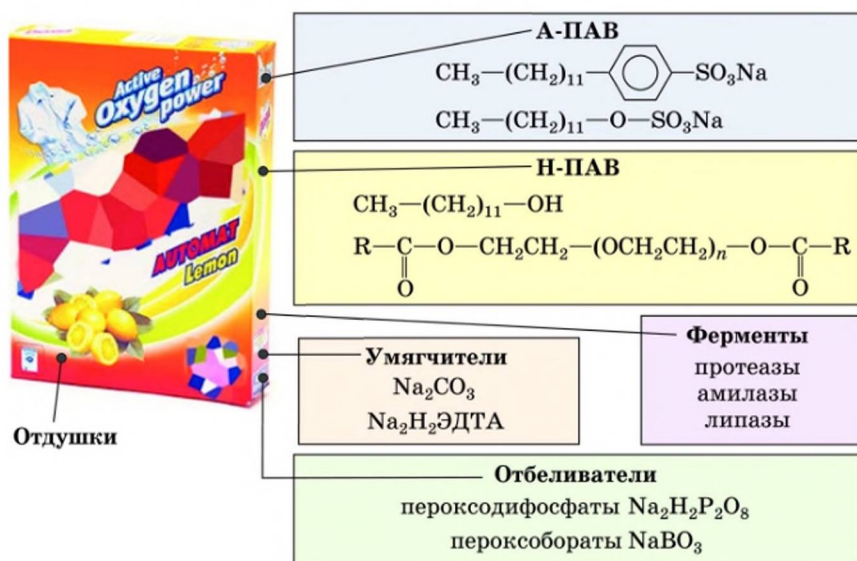


При сильном подкислении раствор мыла разрушается — из него выпадают белые аморфные осадки высших карбоновых кислот.

Раньше мыло получали только из природных жиров, подвергая их щелочному гидролизу — *омылению*. В состав говяжьего жира входят преимущественно глицериды стеариновой кислоты, поэтому производимый на мыловаренных заводах продукт представлял главным образом стеарат натрия. В состав различных сортов туалетного мыла вводят пальмитаты (соли пальмитиновой кислоты) и лаураты (соли лауриновой кислоты), которые получают гидролизом сложных эфиров из плодов масличной пальмы. Чем больше в мыле лаурата, тем оно нежнее. Помимо солей карбоновых кислот, придающих мылу моющие свойства, готовый продукт содержит также смягчающие вещества (глицерин), наполнители (оксид титана(IV)), регуляторы кислотности среды (лимонная кислота) и солевого баланса (хлорид натрия), отдушки.

К другим типам анионных поверхностно-активных веществ относят замещённые сульфонаты RSO_3Na и сульфаты ROSO_3Na натрия, представляющие собой натриевые соли органических сульфокислот или монозамещённых сложных эфиров серной кислоты. Среди веществ этих классов наиболее распространены додецилбензосульфонат натрия и лаурилсульфат натрия (схема 8). В отличие от карбоновых кислот, сульфокислоты, как и серная кислота, относятся к сильным, поэтому арилсульфонаты и алкилсульфаты не гидролизуются — их растворы имеют нейтральную реакцию среды. Лишены они и других недостатков обычного мыла, например не теряют своих моющих свойств и в жёсткой воде, устойчивы в кислотной среде. Однако, в отличие от солей карбоновых кислот, эти вещества очень медленно разлагаются микроорганизмами, легко проходят через очистные сооружения и поэтому скапливаются в природе, загрязняя окружающую среду. Об этом надо помнить и не выливать воду, оставшуюся от стирки белья, в открытые водоёмы. Ведь замещённые сульфонаты и сульфаты — важнейшая составная часть разнообразных стиральных порошков. Помимо них, в состав стирального порошка обычно входят антиосадители (антиресорбенты), препятствующие обратному осаждению загрязнений на ткани. К их числу относят полимеры, например натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), часто называемую поликарбоксилатом, или циклические полифосфаты. Введение в состав моющего средства ферментов уско-

Стиральный порошок и его состав



рует удаление некоторых загрязнений, например пятен от соков, вина, крови. В стиральных порошках используют в основном *протеазы* — ферменты, вызывающие гидролиз белков. В некоторые типы порошков помимо них добавляют *амилазы* (ускоряют расщепление крахмала) и *липазы* (способствуют гидролизу жиров). Для умягчения воды в моющие средства добавляют кальцинированную соду или вещества, связывающие ионы кальция, например трилон Б. На упаковках такие средства часто неправильно называют комплексообразователями. Некоторые виды порошков содержат также парфюмерные отдушки, придающие выстиранному белью приятный запах, красители, антимикробные средства. Для увеличения срока хранения в твёрдые моющие средства вводят безводный сульфат натрия, который способен поглощать воду, тем самым предотвращая слеживание порошка. В порошки, предназначенные для машинной стирки, добавляют вещества, препятствующие обильному образованию пены. Следует помнить, что порошок, используемый для ручной стирки, не подходит для стиральных автоматов из-за обильного выделения пены и возможного попадания её в двигатель. При выборе порошка смотрите, для какой стирки он предназначен!

Отбеливатели используют как самостоятельно, так и в виде добавок в определённые виды порошков, предназначенных для стирки белого белья. Принцип действия отбеливателей основан на окислении или восстановлении окрашенных загрязнений, находящихся на волокне. Окисляющие отбеливатели бывают двух типов: кислородные, представляющие собой производные пероксида водорода (гидроперит $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, перборат натрия $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, перкарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$), и хлорные, содержащие гипохлорит (NaClO) или дихлорцианурат натрия ($\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{ONa}$). В процессе отбеливания кислородные отбеливатели выделяют кислород, который также оказывает отбеливающее и бактерицидное действие. Хлорные отбеливатели «работают» только при низкой температуре, так как при кипячении гипохлориты разлагаются. Из-за гидролиза они создают сильнощелочную среду, что способствует разрушению шерсти, шёлка и целлюлозных волокон (хлопка, льна). Кислородные отбеливатели более мягкие, а их эффективность возрастает при нагревании. В этом случае бельё часто подвергают кипячению. Восстанавливающие отбеливатели (например, дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и ронгалит $\text{HOCH}_2\text{S}(\text{O})\text{ONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) менее распространены. Они неэффективны уже в тёплой воде, практически не разрушают шерсть и шёлк, но способны изменять окраску некоторых тканей. Их не следует применять для стирки окрашенных тканей и тканей с рисунком. При пользовании отбеливателем необходимо внимательно читать прилагающуюся к нему инструкцию и не превышать указанную в ней температуру.

Если ткань со временем пожелтела или приобрела сероватый оттенок, ей можно вернуть белизну при помощи оптического отбеливателя, например небольшого количества синего красителя. В качестве его традиционно использовали пигмент ультрамарин, а в настоящее время и органические красители. Все они хорошо растворимы в воде, легко смываются с белья при последующей стирке. Если взять слишком много синьки, она может неравномерно распределиться по ткани, что ухудшит её внешний вид. Современные оптические отбеливатели (белофоры) представляют собой флуоресцентные красители, поглощающие ультрафиолетовое излучение и преобразующие его в фиолетовое или голубое. Иногда их добавляют в химические волокна прямо при их формировании. В таком случае синтетическое волокно, например полиэфирное, при облучении светом начинает ярко светиться. Это используют, конструируя одежду для велосипедистов, рабочих, ремонтирующих дороги.

В последние годы в продаже появились средства, называемые *кондиционерами*, — они делают ткани или волосы более мягкими

и снимают электростатический заряд. Принцип действия кондиционеров для белья легко понять, зная, как построена хлопчатобумажная ткань. Хлопок представляет собой практически чистый полисахарид целлюлозу, которая построена из остатков β -глюкозы, соединённых в полимерные цепочки. В каждом остатке глюкозы имеются три гидроксильные группы, которые, взаимодействуя друг с другом, придают каждой макромолекуле форму полой трубки. Несколько упрощая изложение, можно считать, что отдельные такие трубки и представляют собой ворсинки, из которых состоит волокно. На поверхности ворсинок имеется некоторое количество гидроксильных групп, которые способны образовывать между собой водородные связи. Именно поэтому при сгибе хлопчатобумажной ткани отдельные ворсинки легко прилипают друг к другу и удерживаются в этом положении. Иными словами, хлопчатобумажные ткани легко мнутся. Чтобы уменьшить взаимодействие между ворсинками, нужно нейтрализовать отрицательный заряд на гидроксильных группах, выступающих из волокна наружу. Это достигается использованием *катионных поверхностно-активных веществ (К-ПАВ)*, представляющих собой соли органических аминов с длинными углеводородными заместителями. При обработке ткани катионным ПАВ содержащиеся в нём катионы ориентируются полярными группами к поверхности ткани, а малополярными частями наружу (рис. 195), тем самым препятствуя взаимодействию между различными ворсинками. В результате этого ткань становится более мягкой, воздушной.

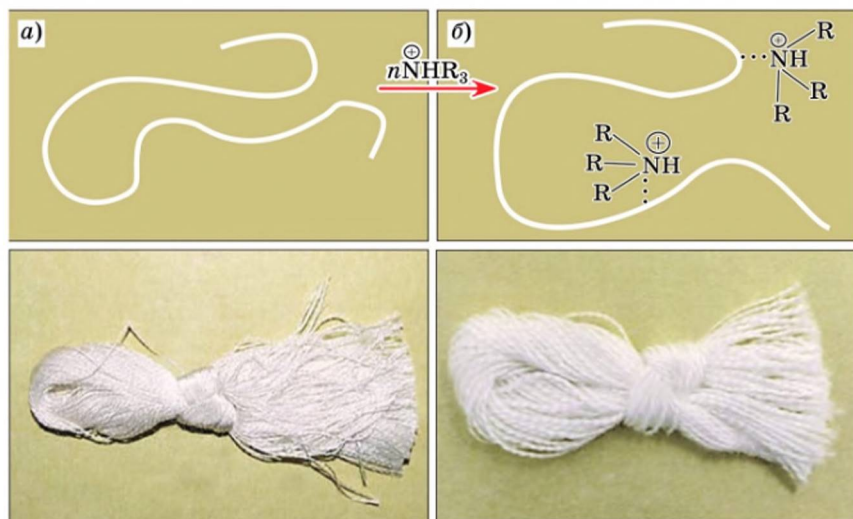


Рис. 195. Хлопчатобумажные нитки до обработки (а) и после обработки (б) кондиционером



Рис. 196. Устройство
аэрозольного баллончика
и средство для мытья окон

ется — становится сухой, может потрескаться. Чтобы этого не произошло, после работы руки моют с мылом, а затем смазывают растительным маслом, глицерином или увлажняющим кремом.

Средства для чистки окон и зеркал содержат в своём составе поверхностно-активные вещества, а также аммиак, создающий щелочную среду. Небольшие количества гидроксид-ионов позволяют легко удалять загрязнения. В распылительном баллоне смесь находится под давлением газа-носителя — пропана, бутана, изобутана. Все эти газы горючи, поэтому содержащие их аэрозоли не следует хранить и использовать вблизи пламени. При нажатии на клапан содержимое флакона выдавливается, превращаясь в устойчивую пену (рис. 196).

Зубная паста предназначена для гигиены и лечебно-профилактического воздействия на твёрдые ткани зубов, дёсны и слизистые оболочки полости рта. В её состав входят вещества с абразивным, антимикробным и моющим действием (схема 9). До 40% объёма пасты составляют абразивные вещества, которые чистят поверхность зуба, способствуют снятию налёта с эмали, предотвращая её разрушение микроорганизмами. Долгие годы в роли важнейшего абразива выступал мел — химически осаждённый карбонат кальция CaCO_3 . Он и сейчас входит в состав зубных порошков и дешёвых зубных паст. Однако его действие небезопасно для людей с чувствительной эмалью зубов или с оголёнными шейками зубов, поэтому в большинстве современных паст используется более мягкий абразив — силикагель SiO_2 и оксигидроксид

Химическая чистка одежды проводится без воды, но с использованием органических растворителей, хорошо растворяющих жиры. К их числу принадлежат спирт, скипидар, бензин, а также хлорсодержащие тетрахлорэтан, хлороформ. В быту для удаления масляных пятен часто используют бензин. Следует помнить, что он горюч, а его пары образуют с воздухом взрывчатые смеси. Поэтому работу с ним проводят на открытом воздухе вдали от огня. Кожа рук при соприкосновении с бензином обезжиривается

Состав зубной пасты



алюминия AlOOH , отличающиеся высокой полирующей способностью и щадящим действием на зубную эмаль. Входящие в состав зубной пасты связующие вещества (загустители) способствуют созданию однородной консистенции. Многие из них представляют собой продукты натурального происхождения, вырабатываемые, например, из морских водорослей, а также искусственно полученные производные целлюлозы. Входящие в состав пасты увлажняющие вещества (глицерин, полиэтиленгликоль) придают зубной пасте пластичность, необходимую для лёгкого выдавливания её из тюбика. Одновременно они способствуют сохранению влаги в пасте при её хранении, повышают температуру замерзания, увеличивают стабильность пены, улучшают вкусовые качества. Для обеспечения равномерного распределения пасты в труднодоступных местах полости рта, а также для дополнительного удаления налёта с зубов требуются пенообразователи, в роли которых выступают различные ПАВ. Безвредная их концентрация в зубной пасте составляет 1—2%.

Большое распространение получили противокариесные пасты, в них содержание соединений фтора составляет 0,8—0,9%. В большинство зубных паст добавляют фториды для профилактики кариеса. При их концентрации до 1500 мг/кг зубной пасты они считаются безвредными. Фториды подавляют обмен веществ бактерий, содержащихся в зубном налёте, а значит, и их способность

к образованию кислот, оказывающих разрушающее действие на зубную эмаль. Кроме того, фториды задерживают образование и распространение бактериального налёта. Фториды также минерализуют твёрдую ткань зубов, тем самым повышая их устойчивость к кариесу и воздействию кислот.

Содержащиеся в некоторых зубных пастах пирофосфаты и соединения цинка препятствуют образованию зубного камня. Для повышения вкусовых качеств зубной пасты в неё вводят подсластители, например сахарин. Особенно богаты им детские пасты. Для увеличения длительности хранения в пасту добавляют соли бензойной кислоты, препятствующие развитию микроорганизмов. Ароматические вещества используются для улучшения вкусовых качеств зубной пасты. Приятный аромат зубных паст объясняется присутствием в них ароматических веществ, как синтетических, так и природных, которые входят в состав экстрактов мяты, корицы, эвкалипта. Они оказывают также и освежающее действие.

Лабораторный опыт 27. Знакомство с моющими средствами

1. В стакане с водой растворите выданное вам моющее средство, стараясь не допускать вспенивания.

2. Разделите раствор на четыре равные части. К первой из них добавьте лакмус или фенолфталеин, во вторую — раствор хлорида кальция, к третьей прилейте 5% -й соляной кислоты, а четвёртую энергично перемешайте до образования пены. Отметьте происходящие изменения и объясните их.

3. Проведите те же самые операции с другими моющими средствами.

4. Результаты оформите в виде таблицы.

Моющее средство	Реакция на фенолфталеин	Реакция на раствор CaCl_2	Реакция на 5% -й раствор HCl	Характеристика пены

Сделайте вывод, какими из средств можно пользоваться в жёсткой воде, какие пригодны для машинной стирки (в этом случае образование обильной пены недопустимо).

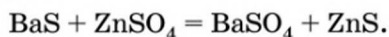
1. Почему водный раствор мыла имеет щелочную реакцию среды?
2. Какие особенности строения имеют молекулы или ионы поверхностно-активных веществ? В чём заключается механизм их действия по удалению загрязнений?
3. Старый совет гласит, что, если шерстяное изделие колется, надо постирать его с хозяйственным мылом в горячей воде. В чём химический смысл данной операции?
4. Изучите состав стирального порошка, которым вы пользуетесь. Постарайтесь объяснить роль каждого из компонентов, входящих в его состав.
5. Почему вылитый в почву раствор стирального порошка наносит больший вред окружающей среде, чем раствор мыла?
6. Предложите, как получить из куска природного мела химически осаждённый мел, входящий в состав зубного порошка.
7. Какие виды отбеливателей вы знаете? На чём основано действие химических отбеливателей; оптических отбеливателей?
8. Можно ли хлорсодержащим отбеливателем обрабатывать натуральный шёлк? Почему?
9. Изучите состав зубной пасты, которой вы пользуетесь. Постарайтесь объяснить роль каждого компонента, входящего в её состав.
10. Какую роль при чистке зубов играют содержащиеся в зубной пасте абразивные материалы, пенообразователи, соединения фтора?

§ 80 Пигменты и краски

Для придания определённого цвета тканям, пластмассе, пищевым продуктам и многим другим изделиям используют разнообразные красящие вещества. Краску готовят, смешивая красящее вещество с жидкостью, называемой связующим веществом или просто связующим. Красящие вещества, растворимые в связующем, называют красителями, а нерастворимые — пигментами. Большинство пигментов представляют собой неорганические соединения, а красителей — органические.

Первоначально в качестве пигментов использовали природные минералы, которые отделяли от пустой породы и истирали в порошок. Знатные египтянки в качестве румян для лица использовали киноварь HgS , подчёркивали глаза сурьмяным блеском Sb_2S_3 . Уже в Древнем Риме некоторые пигменты стали получать искусственно, например *свинцовые белила* — основной карбонат свинца $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. В XVIII—XIX вв. по мере открытия новых элементов появились новые минеральные пигменты. Так, при действии на раствор хромата калия K_2CrO_4 нитратом свинца образуется жёлтый оса-

док хромата свинца (*жёлтый свинцовый крон*). При замене хромата калия на сульфат выпадает белый осадок сульфата свинца. Совместное осаждение этих двух солей приводит к получению светло-жёлтого пигмента, оттенки которого легко варьировать, меняя соотношение реагентов. Свинцовые белила в настоящее время не используют из-за их токсичности. На смену им пришли *титановые белила* — краска на основе пигмента оксида титана(IV) TiO_2 . В качестве белых пигментов используют также сульфид цинка (*цинковые белила*), мел. В отличие от цинковых или титановых белил, мел, несмотря на большую дешевизну, редко используют при приготовлении красок. Это объясняется его низкой кроющей способностью (укрывистостью), т. е. способностью закрывать поверхность изделия так, чтобы она не просвечивала сквозь слой краски. Укрывистость пигмента определяется разностью в показателях преломления вещества пигмента и вещества грунта, на который его наносят. Белый пигмент липотон представляет собой смесь сульфида цинка и сульфата бария, образующуюся при взаимодействии растворов сульфата цинка и сульфида бария:



Важнейшие зелёные пигменты (рис. 197) — гидратированный оксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*изумрудная зелень*), оксид хрома, твёрдый раствор оксида кобальта(II) в оксиде цинка ZnO (*зелёный кобальт*), медянка — смесь основных ацетатов меди(II). В качестве красных, коричневых и жёлтых пигментов используют различные формы оксидов и гидроксидов железа: жёлтый $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*жёлтый марс*), красный Fe_2O_3 , чёрный Fe_3O_4 . Пигмент светло-коричневого цвета содержит 93% Fe_2O_3 и 7% FeO , ярко-коричневый — 85% Fe_2O_3 и 15%

Рис. 197. Минеральные пигменты: 1 — кадмий красный; 2 — белила; 3 — сиена натуральная; 4 — охра красная; 5 — кобальт синий; 6 — сажа газовая; 7 — изумрудная зелень; 8 — охра светлая; 9 — хром



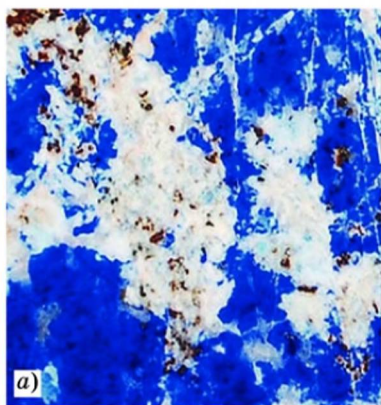


Рис. 198. Минерал лазурит (а) и порошок ультрамарина (б)

FeO. Природный пигмент охра представляет собой смесь гидратированного оксида железа(III) с глиной. Жёлто-коричневая *сиена*, в отличие от охры, содержит небольшое количество оксида марганца. Очень красивы синие пигменты лазурит и азурит. Несмотря на сходные названия, они имеют различный химический состав. *Азури́т* (горная синь) — это основной карбонат меди $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. *Лазури́т* (ляпис-лазурь) представляет собой природный алюмосиликат, синяя окраска которого вызвана содержащимися в нём группами S_3^{2-} . Искусственно его получают спеканием белой глины с сульфидом натрия. Полученный порошок (*ультрамарин*) используют для удаления жёлтого оттенка в красках, бумаге, цементной плитке. Употребляют его также и для подсинивания белья (рис. 198). Распространённым чёрным пигментом служит *угольная сажа*. Например, она входит в состав типографской краски, картриджей для чёрно-белых принтеров. *Металлические пигменты* представляют собой тонко измельчённые порошки и пудры алюминия, меди и цинка и их сплавов. Они имеют шарообразную и чешуйчатую форму частиц. Получают их измельчением фольги (главным образом обрезков) или распылением расплавленного металла. Металлические пигменты, особенно пигменты, полученные из алюминиевой фольги, отличаются высокой укрывистостью, теплоотражательной способностью, антикоррозионными свойствами и атмосферостойкостью. Кроме того, они обладают хорошими декоративными свойствами и используются часто как декоративные пигменты. К наиболее распространённым относят бронзу (сплав меди и цинка). Её применяют, в частности, для создания покрытий, имитирующих позолоту.

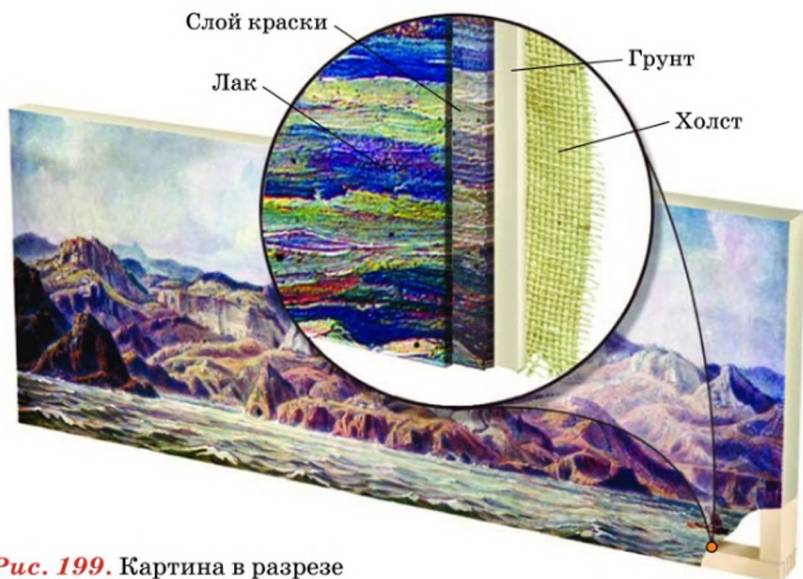


Рис. 199. Картина в разрезе

Краска представляет собой суспензию красителя в связующем. По высыхании связующее обеспечивает скрепление пигмента с грунтом, создаёт прочный и устойчивый красочный слой, обеспечивает сохранность красок. В зависимости от вида связующего существуют разные виды красок (масляные, водоэмульсионные) и техники живописи. Гуашь и акварель представляют собой пигмент, разведённый в воде.

В качестве основы для масляной живописи обычно используют *холст* — грубую льняную или пеньковую ткань. Краски, нанесённые непосредственно на холст, через некоторое время жухнут — теряют цвет; масло, содержащееся в красках, может испортить холст, и тогда картина погибнет. Кроме того, холст имеет серый цвет, который может проступать сквозь слой пигмента. Чтобы избежать этого, холст грунтуют — пропитывают столярным клеем, поверх которого наносят слой из толчёного мрамора, мела или белил. Готовую картину иногда покрывают лаком (рис. 199). Лаки отличаются от красок тем, что после высыхания образуют прозрачную плёнку. Простейшими примерами лаков являются высыхающие растительные масла (льняное масло), смолы натурального происхождения (янтарь, канифоль), специально обработанная целлюлоза и т. д. Синтетических плёнообразователей, используемых в производстве лаков, гораздо больше. Это алкидные, эпоксидные, карбамидо- и меламино-

формальдегидные смолы. В лаки часто вводят красящие вещества для придания поверхности какого-либо оттенка.

Другим важным элементом лакокрасочного покрытия является *растворитель* или разбавитель. Для лаков используются органические растворители или вода. Лаки на водной основе быстро сохнут и, что важно, не имеют запаха. Благодаря введению специальных добавок (*сиккативы*, свинцовые и марганцевые соли органических кислот) лак быстрее застывает, становится более прочным и стойким, ровнее ложится.

Алкидные *олифы* являются продуктами переэтерификации растительных масел. При этом происходит замена остатка трёхатомного спирта глицерина в молекулах масла на остаток четырёхатомного спирта — пентаэритрита и остатков одноосновных жирных кислот на двухосновные. В результате этого увеличивается число реакционноспособных групп масла и его способность к реакциям поликонденсации и полимеризации, т. е. способствует ускорению высыхания.

Органические красители представляют собой цветные органические соединения, способные придавать окраску различным материалам (волокнам, бумаге, пластмассам, резине). В отличие от минеральных пигментов, они растворяются в воде и некоторых органических растворителях, например маслах. Окраска вещества обусловлена его способностью избирательно поглощать свет в видимой области спектра. Такое поглощение света молекулой вещества становится возможным, если в ней содержатся участки с повышенной электронной плотностью, например кратные связи. *Органические заместители, введение которых в молекулу приводит к возникновению окраски, называют хромофорами, а сами окрашенные вещества — хромогенами* (табл. 17).

Таблица 17

Некоторые хромофоры

Название группы	Формула
Этилен	>C=C<
Карбонил	>C=O
Азометин	>C=N—
Азо	—N=N—
Нитро	—NO_2
Нитрозо	—N=O

Введение в молекулы хромогенов определённых групп (*ауксохромов*), например OH , NH_2 , OCH_3 , NHCH_3 , приводит к усилению окраски, хотя сами по себе эти группы не являются хромофорами.

Жёлтая, оранжевая или красная окраска многих цветов, плодов и корнеплодов (рябина, морковь, хурма, перец, томаты) обусловлена присутствием в них *каротиноидов* — веществ, производных от каротина. β -Каротин — углеводород, содержащий большое число двойных связей, чередующихся с одинарными (рис. 200). Для содержащегося в плодах томатов каротиноида ликопина характерен более глубокий красный цвет. При созревании плодов содержащийся в них зелёный краситель хлорофилл разлагается, а концентрация ликопина возрастает, что и приводит к изменению окраски. Интересно, что в плодах абрикосов содержится как ликопин, так и каротин. Зёрна кукурузы, яичный желток и апельсиновый сок обязаны своей окраской каротиноиду зеаксантину, который, в отличие от каротина, содержит две OH -группы. В организме человека каротиноидные красители превращаются в витамин А, поэтому содержащие их плоды полезны для организма. Так как все эти вещества хорошо растворимы в жирах, для более полного усвоения витамина рекомендует-

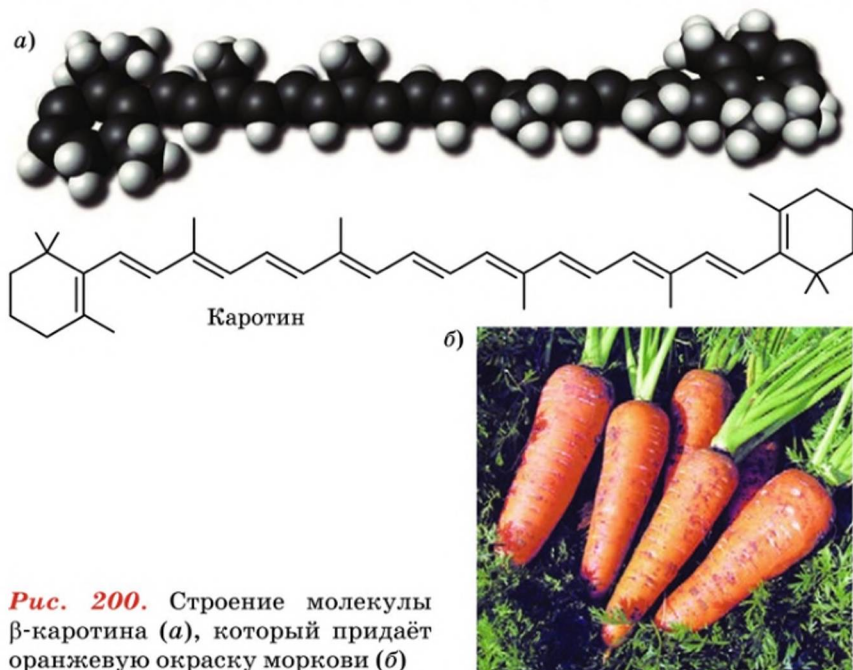


Рис. 200. Строение молекулы β -каротина (а), который придаёт оранжевую окраску моркови (б)

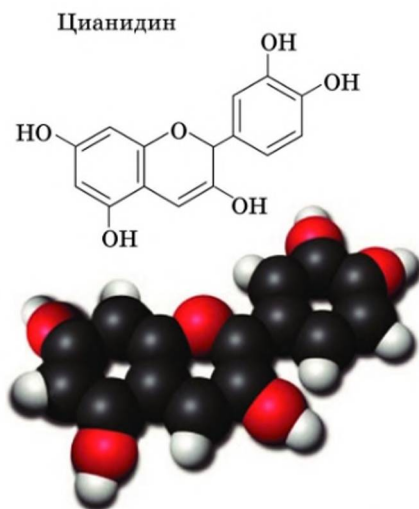
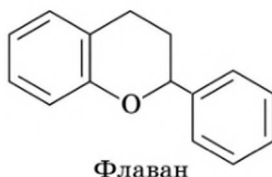


Рис. 201. Строение цианидина и плоды, в которых он содержится

ся употреблять их одновременно с жирной пищей, например есть тёртую морковь со сметаной.

Многие вещества, придающие тёмно-красную, малиновую, фиолетовую и синюю окраску лепесткам цветов, листьям и плодам, являются производными флавана, состоящего из двух бензольных колец и ещё одного шестичленного кольца, включающего атом кислорода.

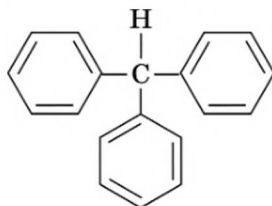


Многие *флавоноиды* присутствуют в растениях в форме гликозидов, т. е. химически связаны с молекулами сахаров, например глюкозы. Это обеспечивает им хорошую растворимость в воде и спирте. Флавоноид цианидин придаёт характерную окраску спелым плодам ежевики, чёрной смородины, вишни, тёмным сортам винограда (рис. 201). Сходный по строению пеларгонидин содержится в цветах герани, плодах малины и земляники. Многие флавоноиды способны менять окраску в зависимости от кислотности среды. Именно поэтому простейших индикаторов. Сходное строение имеют и танины, применяемые в качестве дубильных веществ. Флавоно-

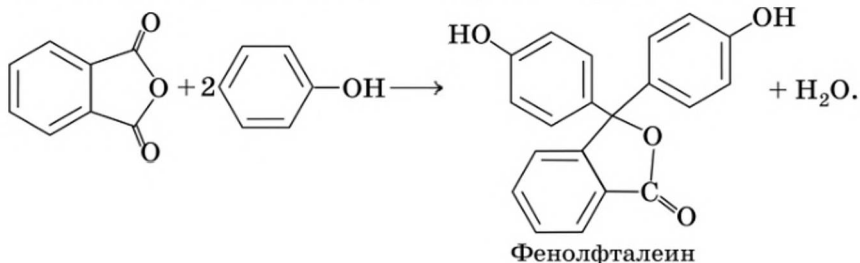
иды играют в природе важную функцию — они поглощают опасное ультрафиолетовое излучение, а также связывают свободные радикалы, тем самым замедляя процессы внутриклеточного старения. Именно поэтому врачи рекомендуют включать в рацион питания больше фруктов и ягод, а также пить зелёный чай, содержащий большое число производных флавана.

Среди искусственно полученных красителей большую роль играют *азосоединения*, к числу которых принадлежит индикатор *метилоранж*. Все они содержат бензольные кольца и группировку —N=N— , играющую роль хромофора. Многие азокрасители хорошо растворимы в воде, равномерно окрашивают волокна. В то же время их кальциевые и бариевые соли в воде нерастворимы, что позволяет использовать их в качестве пигментов.

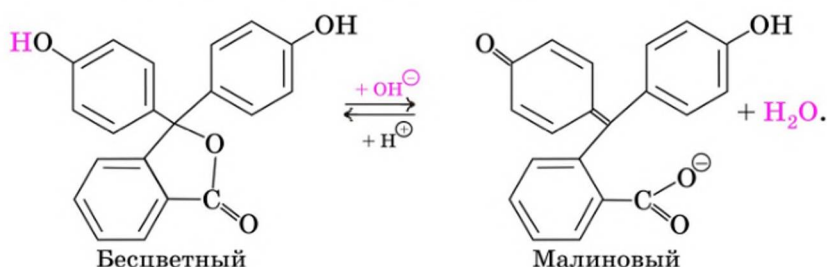
К числу ароматических веществ принадлежат также и красители — производные углеводорода *трифенилметана*.



Они обладают исключительно ярким и чистым цветом, легко окрашивают шерсть и шёлк, а после обработки танином — и хлопок. Недостатком трифенилметановых красителей является их нестойкость к изменению кислотности среды: некоторые из этих веществ, например фенолфталеин, используют в качестве индикаторов. *Фенолфталеин* представляет собой бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде, но хорошо — в спирте. Чтобы приготовить слабый раствор фенолфталеина, навеску вещества сначала растворяют в спирте, а затем в полученный раствор при перемешивании добавляют в воду. Синтез фенолфталеина проводят нагреванием фенола и фталевого ангидрида с серной кислотой:



В кислой среде фенолфталеин бесцветен, он существует в форме внутреннего сложного эфира — продукта взаимодействия карбоксильной группы одного из бензольных колец и гидроксогруппы, находящейся при центральном атоме углерода. При добавлении щёлочи сложный эфир гидролизуется, а третичный спирт отщепляет воду, при этом фенольный фрагмент молекулы приобретает хиноидную структуру. Это приводит к появлению хромофорной группировки и возникновению интенсивно-малиновой окраски. При подкислении процесс протекает в обратном направлении:



Индикатор *лакмус* получают из некоторых видов лишайников (рис. 202). Для этого лишайники в течение нескольких недель выдерживают в содовом растворе с добавлением аммиака. Затем их сушат и обрабатывают этанолом, экстра-

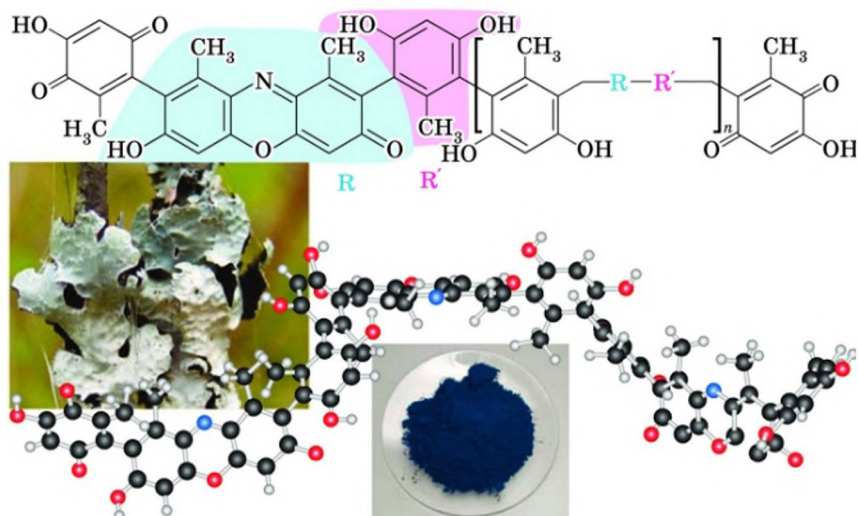


Рис. 202. Лакмус и лишайник, из которого он получен

гируя другие пигменты. После длительной очистки получают порошок синего цвета, растворимый в воде. В кислотной среде раствор лакмуса окрашивается в красный цвет, в нейтральной имеет фиолетовую окраску, а в щелочной — синюю.

Строение лакмуса было изучено всего несколько десятилетий назад. Оказалось, что это сложный органический полимер, состоящий из связанных в цепь фрагментов гетероциклов феноксазона и орсинола. Он образуется при окислении природных красителей лишайников в щелочной среде. Раньше лакмус использовали для окрашивания тканей, однако уже давно на смену ему пришли более прочные красители. Сейчас лакмус используют лишь как пищевой краситель и для окрашивания микробиологических препаратов. В школьных лабораториях вместо лакмуса всё чаще применяют лакмоид — синтетический краситель, получаемый из резорцина и напоминающий лакмус лишь по окраске.

Производным трифенилметана является и краситель *бриллиантовый зелёный*, используемый в качестве дезинфицирующего средства (зелёнка).

В наиболее простом способе крашения краситель переходит на ткань непосредственно из водного раствора (*прямое крашение*). В некоторых случаях для лучшего связывания красителя на ткань перед крашением наносят протравы (гидроксид алюминия, таннин), прочно соединяющиеся как с волокном, так и с красителем (*протравное крашение*). Процесс взаимодействия красителя с волокном может быть обратимым. В этом случае при стирке (особенно при кипячении) возможен обратный переход красителя с ткани в раствор. В быту мы наблюдаем это при стирке непрочно окрашенных тканей. Например, чёрная ткань после стирки может приобрести коричневатый или синеватый оттенок, зелёная — желтоватый. Перейдя в раствор, краситель способен вызвать окрашивание других тканей. Особенно сильное вымывание красителя возможно при первой стирке. Поэтому изделия из цветных тканей следует стирать отдельно.

Промышленность выпускает не только однородно окрашенные волокна, но и ткани с рисунком. Его наносят на специальных машинах методом печати (печатный узор), используя специальную краску, которая имеет консистенцию густой пасты.



Рис. 203. Краситель индиго (а); джинсовая ткань, окрашенная им (б)

Некоторые красители, называемые кубовыми, нерастворимы в воде, но под действием восстановителей легко переходят в форму, растворимую в щелочах (такой щелочной раствор называют «кубом»). При их последующем окислении кислородом воздуха вновь образуется исходный краситель, который прочно оседает на ткани.

Среди кубовых красителей наиболее известен *индиго* — вещество тёмно-синего цвета (рис. 203). До конца XIX в. его добывали из листьев некоторых растений, а сейчас производят синтетическим путём. В больших количествах индиго используют для крашения хлопчатобумажных тканей (именно он придаёт синюю окраску джинсам).

Производные индиго окрашены в различные оттенки зелёного или синего цвета. Один из них — *индигокармин* используют для окраски кондитерских изделий (мармелада, конфет, кремов), а также напитков (рис. 204). Другой разрешённый в нашей стране синтетический пищевой краситель — *жёлтый тартазин* (E102) представляет собой азосоединение.

Синтетический красный краситель *амарант* (E123), также представляющий собой азосоединение, в настоящее время запрещён российским законодательством. Его заменяют выделяемыми из природного сырья *антоцианами*, представляющими собой экстракты из кожицы винограда, чёрной сморо-



Рис. 204. Пищевые красители, придающие различную окраску мармеладу (а); смешение двух красителей придаёт зелёный цвет напитку «Тархун» (б)

дины (E163, фиолетово-красный цвет) или из сахарной свёклы (E162, свекольно-красный цвет).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества называют пигментами; красителями?
2. Какие материалы использует художник для написания картины? Расскажите, как готовят масляную краску.
3. Вместо льняного масла художник использовал для приготовления краски касторовое масло, содержащее гораздо меньшее количество остатков непредельных жирных кислот. К чему это приведёт?
4. По легенде, оранжево-красный пигмент сурик Pb_3O_4 впервые был получен случайно во время большого пожара в Пирее. Напишите уравнение реакции его образования из минерала галенита PbS , судно с которым находилось в порту Пирея.
5. Предложите способ получения цинковых белил исходя из оксида цинка.
6. Пигмент синий кобальт, представляющий собой алюминат кобальта CoAl_2O_4 , используют для подглазурной росписи керамических изделий, например гжельской керамики. Предложите способ синтеза этого вещества из нитратов кобальта и алюминия.
7. Чем обусловлена окраска органических красителей? Что называют хромофором, хромогеном, ауксохромом?
8. Какие красители называют кубовыми? Приведите пример.

§ 81 Химия в строительстве

При строительстве и отделке зданий трудно обойтись без цемента, бетона, гипса. Всё это примеры вяжущих веществ, которые при смешивании с водой образуют тестообразную массу. При высыхании масса превращается в монолит. Медленно затвердевая, так называемый раствор связывает друг с другом кирпичи, каменные блоки или иные материалы, соприкасающиеся с ним.

Одним из древнейших вяжущих веществ является *гипс*, известный ещё в Древнем Египте. Это вещество представляет собой двуводный сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, встречающийся в природе в виде минерала (рис. 205). Обжиг гипса при 150°C приводит к потере значительной части кристаллизационной воды:



Образующийся при этом полуводный сульфат кальция называют *жжёным гипсом*. При разведении водой он быстро твердеет (схватывается), снова превращаясь в дигидрат. Это сопровождается увеличением объёма на 1%. Распирываясь в процессе схватывания, гипс с высокой точностью воспроизводит поверхность формы, в которую он помещён. Благодаря этому жжёный гипс применяют как материал для слепков, точных копий скульптуры (рис. 206). В отличие от мрамора,

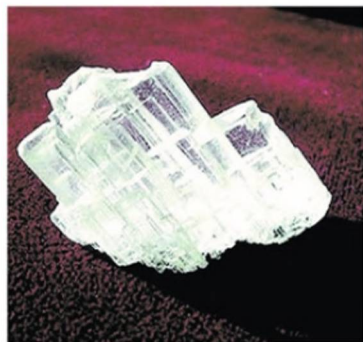


Рис. 205. Гипс



Рис. 206. Изготовление гипсового слепка

гипс — мягкий материал, даже при слабом нажиме ноготь оставляет на нём след. Для увеличения прочности гипса скульпторы добавляют в него квасцы.

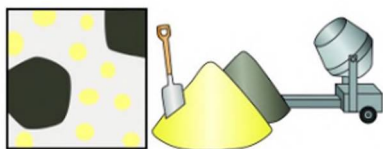
При кладке кирпичных стен и для штукатурных работ строители используют известковый раствор — взвесь порошка гашёной извести (гидроксида кальция) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кварцевого песка (оксида кремния) SiO_2 в воде. Обычно на одну часть извести берут две части песка. Иногда для большей прочности связывания добавляют цемент, такой раствор строители называют известково-цементным. При высыхании из раствора выделяются кристаллы гидроксида кальция, которые срастаются друг с другом. Со временем гидроксид кальция постепенно реагирует с углекислым газом, в небольшом количестве содержащимся в воздухе. Образующийся при этом порошок карбоната кальция представляет собой рыхлую массу, которая заполняет все пустоты, способствуя ещё более прочному сращиванию отдельных зёрен кварцевого песка. Для полного высыхания известкового раствора необходимо несколько недель. Как можно ускорить высыхание? Для этого требуется повысить концентрацию углекислого газа в воздухе. Например, в оштукатуренном помещении ставят жаровню с раскалёнными углями, плотно закрывают двери и окна.

Известь, необходимую для штукатурных работ, получают обжигом известняка в специальных печах. Для приготовления извести годятся только известняки, не содержащие примесей, а также мрамор и раковины. Грязные известняки, в состав которых наряду с карбонатом кальция входят доломит, глина или песок, при обжигании дают нечистую известь. Раньше её называли тощей, в отличие от жирной, получаемой из чистого известняка. При обжиге выделяется углекислый газ и остаётся плотная каменистая масса оксида CaO , называемая негашёной известью или кипелкой. Для гашения извести порошок оксида обливают водой, которую берут в массовом соотношении 1 : 1. Реакция оксида кальция с водой протекает настолько энергично, что от выделяющейся теплоты раствор начинает кипеть, поднимаются клубы пара. Каменистая масса негашёной извести, поглотив воду, рассыпается в порошок. Такую известь, представляющую собой гидроксид кальция, называют пушонкой. Её и используют для приготовления цементного раствора. Иногда гашение извести проводят прямо на месте. Для этого выкапывают в зем-

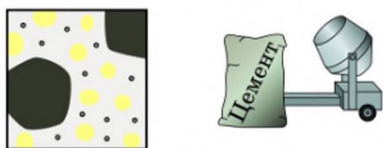
ле яму, укрепляют её стены досками и заполняют примерно на треть кипелкой, добавляют воду.

Внутренние поверхности зданий после штукатурки шпательюют — покрывают тонким белым слоем, состоящим из мела или гипса. Поверх него клеят обои или наносят краску. Традиционно используемые масляные краски содержат пигмент, льняное масло, которое при высыхании образует прозрачную плёнку, и растворитель, например скипидар или керосин. Запах растворителя при покраске чувствуется за несколько десятков метров, и длительно находиться в таком помещении опасно для здоровья. Использование водоэмульсионных красок, представляющих собой водные эмульсии синтетических полимеров на основе поливинилацетата, полиметилметакрилата, полистирола, гораздо более удобно. Они практически не имеют запаха. По мере испарения воды полимер, в котором растворён краситель, превращается в тонкую эластичную плёнку.

При кладке стен помимо известкового раствора используют *цемент*. Римляне получали его из извести и вулканического пепла. Римский учёный Плиний Старший писал о цементе, что этот порошок «может служить оплотом против волн морских и, будучи погружён в воду, превращается в твёрдый камень, для волн неодолимый, и становится ежедневно твёрже». Вулканический пепел для получения цемента продолжали использовать вплоть до XIX в., когда ему на смену пришёл цемент, изготавливаемый из извести и глины. Новый цемент, в отличие от старого, римского, называли портланд-цементом, по имени местечка в Англии, где залегают песчаники, впервые использованные для его производства. Портланд-цемент представляет собой серый порошок, полученный при обжиге смеси трёх частей известняка и одной части глины. В печах при температуре 1400°C известняк разлагается до оксида кальция, который взаимодействует с обезвоженной глиной, превращаясь в силикаты и алюминаты кальция: алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, трёхкальцевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Оксид железа, придающий глине характерный землистый цвет, превращается в алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Все эти вещества входят в состав цементного клинкера — массы, образовавшейся в результате обжига. После охлаждения клинкер размалывают и просеивают через тончайшие сита. Чем тоньше помол, тем прочнее цемент. В зависимости от прочности цемент делят на марки: 300, 400, 500, 600.



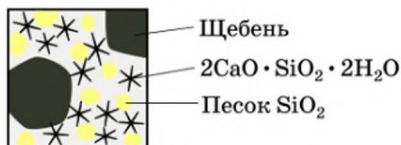
Приготовление смеси песка и щебня



Приготовление бетона



Заливка бетона



Затвердевание бетона

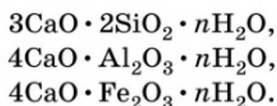


Рис. 207. Процессы, происходящие при получении и затвердевании бетона

фундаментов зданий, изготовления панелей, применяемых в массовом жилом строительстве.

Под действием влаги воздуха, углекислого газа и перепадов температур цемент и бетон постепенно разрушаются —

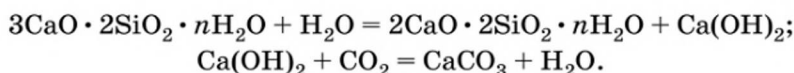
Для затвердевания клинкер смешивают с водой — на 1 кг порошка в среднем берут 450 мл воды. Приготовленная взвесь, называемая цементным раствором, со временем твердеет (рис. 207). При добавлении воды многие вещества, входящие в состав клинкера, переходят в раствор, а со временем кристаллизуются из него в виде гидратов:



Эти вещества, представляющие собой химические соединения, условно записываемые для простоты в виде комбинации оксидов, и составляют основу цементного камня, образующегося при затвердевании цементного раствора. Они придают ему прочность и долговечность. Бетон, в состав которого введена железная арматура, называют железобетоном.

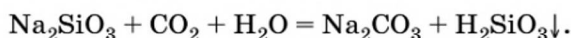
При затвердевании цемент даёт усадку — уменьшается в объёме. Для уменьшения усадки и увеличения прочности в него добавляют песок, щебень, мраморную крошку и иные наполнители. Полученный материал называют *бетоном*. Бетон используют для заливки

они теряют прочность гораздо быстрее, чем природный камень. Попадая в поры, вода растворяет и разлагает соединения кальция, которые придают материалу прочность:



В строительстве и в быту широко используют *клеи*. Так называют вещества, которые при смешивании с водой или органическим растворителем превращаются в гель — желеобразную массу, застывающую при высыхании. Способность склеивать поверхности зависит как от состояния самих поверхностей (их текстуры, смачиваемости, химической природы материала), так и от состава клея. Прежде чем использовать клей, следует внимательно ознакомиться с его составом и инструкцией по применению.

Простейшим клеящим веществом является *силикат натрия* Na_2SiO_3 . Долгое время раствор этого вещества использовался для склеивания бумаги и картона. В продажу он поступает под названием канцелярского клея. Этот клей имеет щелочную реакцию среды, поэтому следует избегать попадания его на кожу, особенно — в глаза. На склеиваемые поверхности канцелярский клей наносят тонким слоем. Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе жилых помещений, силикат натрия превращается в кремниевую кислоту, которая и образует гель:



Бумага, склеенная канцелярским клеем, со временем желтеет и портится, так как разрушается щёлочью. Особенно губительно канцелярский клей действует на фотографии.

В быту для склеивания бумаги и хлопчатобумажных тканей используют *крахмальный клейстер*. Для его получения крахмал размешивают в небольшом количестве холодной воды, а образовавшуюся белую суспензию при помешивании вливают в кипящую воду. Остывая, раствор густеет, превращаясь в гель. Крахмальный клейстер не выдерживает длительного хранения. Клейстер хорошо склеивает бумагу и хлопок — волокна, состоящие из целлюлозы. Это объясняется тем, что и крахмал, и целлюлоза состоят из остатков глюкозы, которые способны образовывать друг с другом водородные связи. При высыхании крахмальный клейстер образует тонкий прозрачный эластичный слой, который не разрушает бумагу. Поэтому раньше клейстер использовали для поклей-

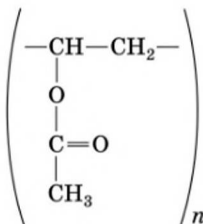
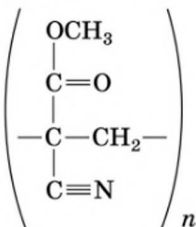


Рис. 208. Клей ПВА

ки обоев, наклейки фотографий. Однако такой клеевой слой во влажном воздухе служит питательной средой для микроорганизмов, могут поедать его и насекомые. Поэтому в настоящее время его использование ограничено. Многие современные клеи для бумаги, картона, обоев, линолеума и древесины делают на основе *поливинилацетата* (ПВА) (рис. 208). При высыхании полимер образует тонкую прочную плёнку. С химической точки зрения ПВА представляет собой полимер на основе сложного эфира, образованного уксусной кислотой и непредельным виниловым спиртом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$. Подобно другим сложным эфирам, этот полимер гидролизует-



ся, превращаясь в *поливиниловый спирт* $(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$. В отличие от поливинилацетата, он растворим в воде, используется как заменитель пищевого желатина, входит в состав клеев (клеящий карандаш).

В последние годы широкое распространение получил суперклей, используемый для склеивания керамики, стекла, кожи, пластмасс. В его основе лежит *метилцианоакрилат* (рис. 209), который начинает полимеризоваться под действием следов влаги, содержащихся в воздухе. Реакция полимеризации происходит настолько быстро, что клей, если он попал на кожу, уже невозможно смыть и приходится отделять его механически. Для склеивания поверхности, обработанные суперклеем, следует плотно прижать друг к другу. Прочность соединения достигается за счёт заполнения полимеризующимся клеем мельчайших трещин, а также за счёт образования химических свя-



Рис. 209. Суперклей

зей со склеиваемым материалом. Жидкий клей растворяет многие полимеры, что также надо учитывать при его использовании. В отличие от других клеящих веществ, метилцианоакрилат имеет высокую химическую активность. С этим связано и его токсическое действие на организм. Все работы с этим клеем рекомендуется проводить на открытом воздухе.

Некоторые клеи, особенно подходящие для склеивания резины, например широко распространённый клей «Момент», представляют собой раствор каучука в органическом растворителе со специальными добавками. Смоченные таким клеем поверхности необходимо сначала некоторое время выдержать на воздухе и лишь затем плотно соединить. Склеивание «Моментом» основано на полимеризации каучука под действием специального ускорителя, входящего в состав клея. Процесс полимеризации активизируется только после насыщения раствора кислородом. Для этого и требуется выдерживание смазанных клеем поверхностей на воздухе. Аналогично клею «Момент» происходит полимеризация и эпоксидного клея, однако в этом случае растворы полимера и ускорителя полимеризации, называемого отвердителем, продаются в отдельных пузырьках, их смешивают перед использованием.

Лабораторный опыт 28. Клеи

1. Нанесите на бумагу слой силикатного (канцелярского) клея и дайте ему высохнуть. Как изменились свойства бумаги? Легко ли её согнуть? Повторите этот опыт с клеем ПВА и крахмальным клейстером. Дайте объяснения.

2. Ознакомьтесь с образцами клеев, принесёнными из дома или находящимися в кабинете химии. Какие из них требуют введения отвердителя? Какие для склеивания необходимо предварительно выдержать на воздухе?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Можно ли наложить гипсовую повязку, используя гипс от старой повязки? Как это сделать?
2. Как изменится срок хранения гипса при перенесении его в сырой подвал, при замене бумажной упаковки на полиэтиленовую?
3. Как готовят штукатурку? На какой химической реакции основано нанесение штукатурки?

4. Почему оштукатуренные стены сушат, используя жаровню с углями? Можно ли её заменить на электрический обогреватель?
5. Объясните, почему красочный слой фрески никогда не отстает от штукатурки, а масляная краска, которой покрашена стена, через несколько лет трескается и опадает.
6. Сколько килограммов гашёной извести можно получить из 1 т известняка, содержащего 10% кварцевого песка?
7. Какие краски называют вододисперсионными? Как отличить такую краску от масляной?
8. Объясните, почему поливинилацетат растворим в бензоле, а поливиниловый спирт — в воде.
9. На чём основано действие клеев? Приведите примеры.

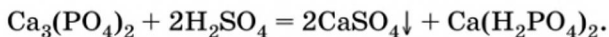
§ 82

Химия в сельском хозяйстве

Все химические элементы, за исключением углерода и кислорода, растения получают из почвы. Часто в почвах, особенно при их нерациональном использовании, создаётся недостаток многих питательных веществ, в первую очередь соединений азота, фосфора и калия. Для повышения урожайности эти элементы вносят в почву искусственно в виде **минеральных удобрений — веществ, вносимых в почву для питания растений**. Производимые химической промышленностью удобрения подразделяют на простые, содержащие один питательный элемент (азот, фосфор или калий), и комплексные, содержащие сразу несколько питательных элементов (схема 10).

Встречающиеся в природе фосфорит и апатит содержат фосфор в виде среднего фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, который нерастворим в воде и плохо усваивается растениями. Для получения легкоусваиваемых удобрений фосфорит и апатит подвергают химической переработке, заключающейся в превращении средней соли в кислоту.

Важнейшими **фосфорными удобрениями** являются **суперфосфат**, **двойной суперфосфат** и **преципитат**. Простой суперфосфат представляет собой смесь гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с дигидрофосфатом кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, образующуюся при обработке мелко размолотого фосфорита серной кислотой:



Серная кислота сравнительно быстро вытесняет из фосфорита фосфорную кислоту, которая затем в течение нескольких недель взаимодействует с дополнительным количеством

Классификация минеральных удобрений

Минеральные удобрения	
ПРОСТЫЕ	КОМПЛЕКСНЫЕ
Азотные NH_4NO_3 аммиачная селитра; $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ мочеви́на; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ аммофоска; KNO_3 калийная селитра; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$ нитрофоска
Калийные KCl хлорид калия; K_2SO_4 сульфат калия	
Фосфорные $\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ простой суперфосфат; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ двойной суперфосфат; $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ преципитат	

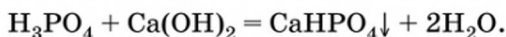
фосфорита, постепенно превращаясь в растворимую кислую соль.

Простой суперфосфат — удобрение со сравнительно невысоким содержанием фосфора, так как значительную его часть составляет гипс, не представляющий питательной ценности для растений. Его образования удаётся избежать, заменив серную кислоту на фосфорную:

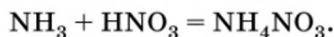


Удобрение, полученное таким образом, называют двойным суперфосфатом.

Преципитат представляет собой фосфорное удобрение на основе гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Он нерастворим в воде, но, в отличие от фосфорита, усваивается растениями на кислых почвах. Для приготовления преципитата к раствору фосфорной кислоты прибавляют известковое молоко:



Важнейшее азотное удобрение — аммиачную селитру — в больших количествах получают взаимодействием аммиака с азотной кислотой:



Простейшими калийными удобрениями служат соли калия — хлорид и сульфат.

Много калия содержит также калийная селитра KNO_3 — комплексное азотно-калиевое удобрение.

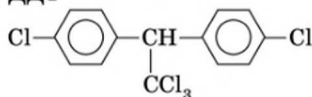
Взаимодействием фосфорной кислоты с аммиаком получают аммофос, состоящий из кислых фосфатов аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ценным удобрением является нитрофоска, содержащая азот, фосфор и калий. Её получают сплавлением гидрофосфата аммония, аммиачной селитры и хлорида калия.

При внесении в почву избытка азотных удобрений нитраты, хорошо растворимые в воде, попадают в растения, а затем и в организм человека. В больших количествах нитраты опасны для здоровья человека, их допустимая суточная доза составляет примерно одну треть грамма. Больше всего нитратов накапливается в листьях шпината, салата, капусты, петрушки, укропа, корнеплодах моркови и редиса. В 1 кг этих продуктов может содержаться до 4 г нитрат-ионов, что более чем в 10 раз превышает допустимую суточную дозу.

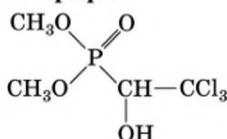
Использование удобрений преследует задачу вырастить высокий урожай. Однако не менее важно его сохранить, защитить от всевозможных вредителей. Эту задачу выполняют *пестициды*. В соответствии со своими функциями их подразделяют на *инсектициды*, губительно действующие на насекомых, *гербициды*, уничтожающие сорняки, *фунгициды*, убивающие грибки. Старейшим синтетическим инсектицидом является *дихлордифенилтрихлорметилметан*, сокращённо называемый ДДТ (рис. 210, а). Он действует на нервную систему насекомых, вызывая их гибель. В природе не существует механизмов переработки ДДТ, поэтому, попав в почву, он сохраняется в ней годами. Этот препарат способен накапливаться в растительных и животных организмах. Попав в пищевую цепь, он в конечном счёте оказывается и в организме человека. Из-за высокой токсичности этот препарат в настоящее время снят с производства. Другой хлорсодержащий препарат — *гексахлорциклогексан* (гексахлоран, ГХЦГ) получают хлорированием бензола на свету. Это вещество активно используется в сельском и лесном хозяйстве для борьбы с клещами, саранчой. Другую группу инсектицидов представляют производные различных фосфорных кислот. К их числу относят *хлорофос* (рис. 210, б), *тиофос*, *карбофос* (рис. 210, в), *дихлофос*. Хлорофос (1-гидрокси-2,2,2-трихлор-этил-О,О-диметилфосфонат) представляет собой белый кристаллический порошок, растворимый в воде, бензоле, эфире. В водном растворе он постепенно гидролизруется, превращаясь в хлорацетальдегид и фосфорную кислоту. При использовании хлорофоса необходимо соблюдать меры предосторожности.



а) ДДТ



б) Хлорофос



в) Карбофос

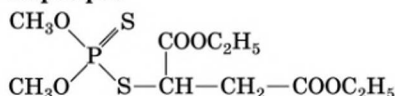


Рис. 210. Инсектициды: а — ДДТ; б — хлорофос; в — карбофос

рожности. При отравлении препаратом наблюдается нервное возбуждение, зрачок сокращается до размера точки, чувствуется одышка, происходит повышение артериального давления. При тяжёлом отравлении возможны судороги, нарушение дыхания, нарушение сердечного ритма.

При отравлении этим препаратом, а также другими инсектицидами пострадавшего необходимо немедленно вывести из отравленной зоны, снять загрязнённую одежду, а кожу тщательно промыть тёплой водой с мылом. При попадании препарата внутрь пострадавшему дают выпить несколько стаканов воды с питьевой содой (1 чайная ложка на стакан воды), затем вызывают рвоту. Эту манипуляцию повторяют 2—3 раза, после чего дают ещё полстакана 2%-го раствора соды и активированный уголь.

Особую группу препаратов составляют *ускорители роста корней*. В растворах этих веществ садоводы перед посадкой замачивают саженцы, луковицы и семена. Многие из этих веществ, например гетероауксин, представляют собой карбоновые кислоты, содержащие гетероцикл индол.

Вещества, отпугивающие, но не убивающие кровососущих насекомых (комаров, мошек, слепней), называют *репеллентами*. Репелленты наносят на кожу, обрабатывают ими одежду, пропитывают двери и стенки палаток для отпугивания кровососущих насекомых. С давних пор для этих целей использовали дым костров, а помещения окуривали сухой травой полыни. При обилии кровососущих насекомых лицо и открытые участки тела смазыва-

ли гвоздичным, камфорным, можжевельным или кедровым маслом. В настоящее время для нанесения на кожу используют репелленты в виде кремов, лосьонов, гелей, эмульсий, аэрозолей. В состав современных препаратов также входят эфирные масла (лавандовое, сосновое, гвоздичное, гераниевое) и активные добавки, увеличивающие время действия препарата. Однако главным действующим началом в них служат диэтилтолуамид (ДЭТА) и диметилфталат (ДМФ), которые в больших количествах небезопасны для здоровья человека. Поэтому задача химиков — снизить количество действующего вещества в препарате и усилить его эффективность за счёт всевозможных добавок.

Лабораторный опыт 29.

Знакомство с минеральными удобрениями и изучение их свойств

Рассмотрите выданные вам образцы минеральных удобрений. Разделите их на группы в соответствии со схемой, приведённой в параграфе. Зарисуйте схему в тетрадь, указав в ней лишь те удобрения, которые вам выданы. Изучите растворимость в воде удобрений, выданных вам в пробирках. Результаты наблюдений запишите в тетрадь.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества называют удобрениями? На какие группы они делятся?
2. Эффективность фосфорных удобрений принято оценивать по массовой доле P_2O_5 в каждом из них. Рассчитайте долю P_2O_5 в простом и двойном суперфосфате.
3. Обработка фосфорита горячей концентрированной азотной кислотой вместо серной приводит к образованию раствора, действуя на который аммиаком, получают комплексное удобрение. Напишите уравнения реакций.
4. Сульфат аммония наряду с аммиачной селитрой является важным азотным удобрением. Предложите метод его получения из азота.
5. Сравните содержание азота в мочеvine $(NH_2)_2CO$, аммиачной селитре NH_4NO_3 , натриевой селитре $NaNO_3$. Какое из этих удобрений является наиболее эффективным?
6. Юному агроному дано задание подкормить яблоню аммиачной селитрой, приготовив раствор из расчёта 1 г соли на 1 л воды. Однако аммиачной селитры у него не оказалось, и он решил заменить её на калийную. Какую массу калийной селитры надо растворить в 1 л воды, чтобы получить раствор с концентрацией азота, которая требовалась?

7. Какие вещества называют инсектицидами, фунгицидами, гербицидами, репеллентами? Докажите, что использование этих препаратов имеет и положительные, и отрицательные последствия.
8. Что надо делать при отравлении инсектицидами?

§ 83 Неорганические материалы

Ещё столетие назад многие предметы, окружающие нас в повседневной жизни, изготавливали не из пластмасс, а из неорганических материалов. К их числу относят металлы и сплавы, с которыми вы познакомились в 10 классе, а также стекло и керамику.

Первые изделия из стекла появились в Месопотамии и Египте в III тысячелетии до н. э. При их изготовлении использовали смесь песка, соды и извести. В 50-х гг. до н. э. была создана технология выдувания стекла, ставшая позднее особым видом искусства. Художественная роспись по стеклу, освоенная мастерами по производству и обработке стекла, позволила создавать прекрасные вещи. Возможно, одним из наиболее известных изделий является Портлендская ваза, выполненная в стиле камеи (рис. 211). Вероятно, в процессе изготовления вазы кобальтовое стекло синего цвета (цвет создавался добавлением в смесь оксида кобальта) частично опускали в тигель с расплавленным белым стеклом перед его выдуванием и приданием изделию окончательной формы. Желаемые очертания придавались вазе до изготовления фигурок.

С тех пор технология выплавки стекла значительно совершенствовалась, однако принципы, лежащие в её основе, остались неизменными. Тугоплавкое кварцевое стекло получают охлаждением расплавленного кварца. В отличие от кристаллического кварца, оно состоит из беспорядочных



Рис. 211. Портлендская ваза

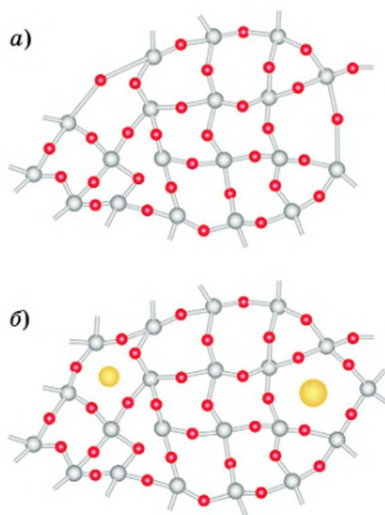
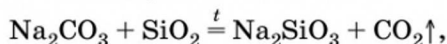


Рис. 212. Структура кварцевого (а) и силикатного (б) стекла

трёхмерных сеток, в которых каждый атом кислорода соединён с двумя атомами кремния, а каждый атом кремния — с четырьмя атомами кислорода (рис. 212). Такое стекло необычайно тугоплавко, для отливки изделий требуются очень высокие температуры. В промышленности гораздо удобнее отливать силикатные стёкла, содержащие атомы металлов. Простейшее силикатное стекло представляет собой силикат натрия и кальция, его формулу принято записывать в виде соединения оксидов: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. В его структуре трёхмерная сетка из атомов кремния и кислорода в некоторых местах оказывается разорванной, что приводит к уменьшению прочности и резкому понижению температуры плавления. Стекло, в отличие от кристаллических тел, не имеет определённой температуры плавления и при остывании расплава постепенно загустевает. Из загустевшего полужидкого стекла выдувают художественные изделия, прессовкой получают различную посуду, специальными машинами вытягивают пластины оконного стекла, отливают толстые стёкла, идущие на производство зеркал. Обычное силикатное стекло размягчается при температуре около 500°C , тогда как тугоплавкие стёкла выдерживают нагревание до 900°C , а кварцевое плавится лишь при температуре около 1500°C .

Силикатное стекло прозрачно, прочно, не проводит электрический ток и является плохим проводником тепла. Именно поэтому мы не замерзаем зимой в отапливаемых помещениях, несмотря на большие размеры окон. Главный недостаток стекла — хрупкость. С этим свойством, наверное, знаком каждый — редко кому не доводилось разбить какой-нибудь стеклянный предмет! Стекло устойчиво к действию многих химических веществ. Оно нерастворимо в воде, не реагирует даже с концентрированными кислотами. Исключение составляет лишь плавиковая кислота HF , переводящая стекло в смесь фторидов.

Для варки стекла используют чистый кварцевый песок, известняк и соду. Приготовленную смесь нагревают до высокой температуры (1400 °С). В этих условиях кварц реагирует с содой, вытесняя из неё углекислый газ:



а также вступает во взаимодействие с оксидом кальция, образующимся при разложении известняка.

Кварцевый песок берётся в избытке, поэтому стекло не является смесью чистых силикатов натрия и кальция, а представляет собой твёрдый раствор этих соединений в кремнезёме.

Добавляя в расплав различные оксиды, получают *цветные стёкла*. Например, оксиды железа окрашивают стекло в зелёный, голубой или красно-бурый цвета, оксид кобальта(II) — в синий, оксид хрома(III) — в зелёный, оксид марганца(III) — в фиолетовый, оксид меди(I) — в красный. Вводя в расплав порошок полевого шпата, получают матовое молочное стекло. В XIX в. особенно ценилось урановое стекло, окрашиваемое в зеленовато-жёлтый цвет оксидами урана. При частичной замене известняка на оксид свинца(II) получается *хрусталь* — стекло, обладающее способностью сильно преломлять лучи света и хорошо полирующееся (рис. 213). Частичная замена кремнезёма на оксид бора приводит к образованию *боросиликатных стёкол*, размягчающихся при более высокой температуре, чем обычные силикатные. Боросиликатное стекло марки «пирекс» идёт на изготовление термостойкой лабораторной посуды.

Керамикой (от греч. *керамос* — глина) в быту называют изделия из глины, обожжённые в печи. Так в древних Афинах назывался район, где работали гончары. Человечество освоило изготовление глиняной посуды ещё в каменном веке, задолго до того, как была открыта выплавка бронзы и железа. Изделия из обожжённой глины широко используют и в наши дни — в качестве строительных и облицовочных материалов (кирпич, плитка, черепица), посуды и предметов декора (фарфор, фаянс).

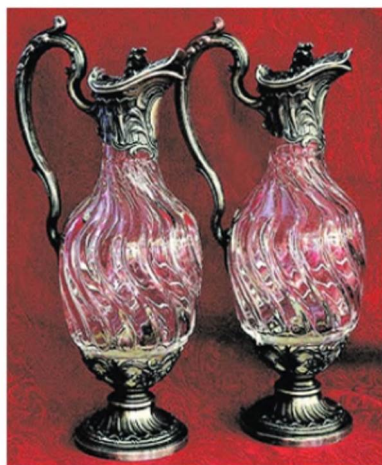


Рис. 213. Изделия из хрусталя

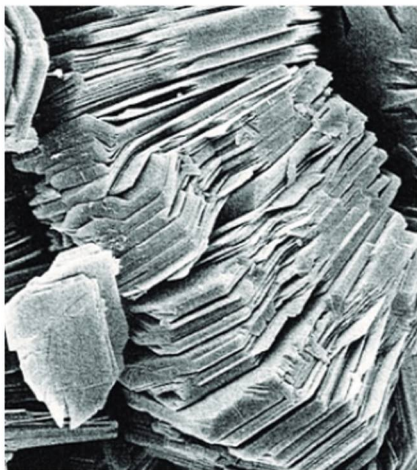


Рис. 214. Каолинит под микроскопом

Глина, или каолинит, — кристаллическое вещество белого цвета. Кристаллы каолинита представляют собой тонкие шестиугольные пластинки размером около 0,00005 см (рис. 214). Если их намочить, они крепко слипаются, как листы мокрой бумаги. В таком состоянии глина обладает способностью удерживать воду в промежутках между кристаллами. Вода, содержащаяся во влажной глине, действует на неё подобно смазке — кристаллы легко скользят друг относительно друга. Кому приходилось

ходить по влажной глинистой почве, тот знает, как непросто удержать равновесие, чтобы не упасть! Влажная глина по пластичности напоминает пластилин — из неё легко вылепить изделие даже сложной формы. Когда глина подсыхает, отдельные кристаллы каолинита слипаются друг с другом, образуя жёсткую и твёрдую массу, которая сохраняет ту форму, которую ей придали. После сушки керамические изделия обжигают в печи — при этом отдельные кристаллики соединяются в единую твёрдую массу, состоящую из муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кристаллизующегося в форме игл, и твёрдых растворов на его основе. Игольчатые кристаллы муллита придают керамическим изделиям прочность.

После обжига керамика имеет невыразительный серый или жёлто-коричневый цвет, в зависимости от примесей, содержащихся в глине. Для получения рисунка на фарфоровые и фаянсовые изделия наносят тонко растёртые оксиды металлов. При обжиге они реагируют с муллитом, образуя ярко окрашенные вещества. Во многих сортах керамики имеются мелкие поры, в которых может накапливаться влага. Чтобы избежать этого и придать изделию красивый цвет, его перед обжигом покрывают тонким слоем высококачественной цветной глины (ангобом) или стеклянной глазурью.



Рис. 215. Художественная керамика: блюдо из майолики (Дерута, Италия) и сахарница из глазурованного фарфора (Севр, Франция)

Обжигом неочищенной глины, окрашенной соединениями железа в жёлтый или бурый цвет, получают кирпич, черепицу, огнеупорные материалы.

Фарфором (рис. 215) называют керамику, отличающуюся непористым строением. Для её изготовления используют очень чистую глину белого цвета, не содержащую примесей. При обжиге она становится пористой, поэтому фарфоровые изделия обычно покрывают глазурью и расписывают. Краска может быть нанесена как поверх глазури (надглазурная роспись), так и непосредственно по фарфоровой массе (подглазурная роспись). Так как нанесение глазури связано с обжигом изделия при высокой температуре, для подглазурной росписи используют лишь пигменты, которые обладают высокой термической устойчивостью, например растворы солей переходных металлов, окрашивающие изделие в неяркие полупрозрачные акварельные тона. Для подглазурной росписи часто применяют и тенарову синь — алюминат кобальта CoAl_2O_4 , известный каждому по гжельской керамике (рис. 216).

Лишь небольшую часть фарфора выпускают в бисквите, т. е. неглазурованным. Белая матовая поверхность бисквита хорошо передаёт объёмность формы, поэтому он служит материалом для изготовления скульптуры, медалей, рельефов.

Родиной фарфора считают Китай, где он появился в IV—VI вв. в результате постепенного совершенствования рецепта приготовления керамической массы. В странах Западной Европы начиная с XVI в. из легкоплавящейся силикатной массы, близкой по составу молочному стеклу, производили очень похожий на китайский фарфор материал, называемый мягким фарфором. Подобно фарфоровым изделиям, его покрывали прозрачной свинцовой



Рис. 216. Гжельская керамика, пигмент тенарова синь, используемый для её росписи

глазурью и расписывали. Разновидностью мягкого фарфора является костяной фарфор, при производстве которого в массу добавляется костяная зола. Рецепт производства настоящего фарфора (иногда, в отличие от мягкого, называемого твёрдым) китайцы в течение столетий успешно скрывали от иностранцев. Секрет удалось раскрыть лишь в начале XVIII в. немецкому мастеру Иоганну Фридриху Бетгеру, положившему начало знаменитому мейсенскому фарфору. В России регулярное производство фарфора было налажено лишь в середине XVIII в. Д. И. Виноградовым, который самостоятельно раскрыл секрет изготовления фарфоровой массы.

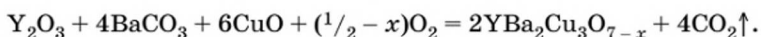
Внешне с фарфором сходен *фаянс*, отличающийся от него большей пористостью, меньшей плотностью и полной непрозрачностью. Фаянс был известен в Европе и на Ближнем Востоке ещё в древности. Фаянсовая посуда по сравнению с фарфоровой более массивна и совсем не пропускает свет.

Майоликой называют крупнопористые изделия из цветной обожжённой глины (см. рис. 215). Неглазурованная майолика благодаря наличию крупных пор пропускает воду, поэтому изделия из майолики обязательно покрывают непрозрачной эмалью. Поверх сырой эмали перед обжигом поверхность изделия расписывают. Керамические майоликовые плитки издревле использовались для облицовки стен зданий. На Руси их называли изразцами. Изделия гжельских мастеров также представляют собой майолику.

Обжиг керамической массы при высоких температурах приводит к получению плотного материала, называемого *каменной массой*. Изделия из каменной массы обычно украшают тонким рельефом и покрывают глазурью.

В технике используют специальную керамику, представляющую собой тугоплавкие оксиды металлов. Например, алундовые тигли, выдерживающие нагревание до высоких температур, изготавливают из оксида алюминия.

В 1987 г. немецкие физики Й. Г. Беднорц и К. А. Мюллер получили Нобелевскую премию за сделанное ими годом ранее открытие керамических материалов, обладающих *сверхпроводимостью при температуре жидкого азота*, т. е. примерно при -200°C . Такие вещества, будучи сверхпроводниками, способны проводить ток, не оказывая сопротивления, т. е. без тепловых потерь. Важнейшее соединение, открытое Беднорцем и Мюллером, — это двойной купрат иттрия и бария состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где x — это индекс, показывающий нестехиометрию фазы. Для его получения подвергают спеканию оксиды или соли трёх металлов:



Открытие немецких учёных вызвало целый бум в науке — ведь ранее были известны материалы, обладающие сверхпроводимостью лишь при температурах чуть выше абсолютного нуля. Учёные пытались создать материалы, обладающие сверхпроводимостью при комнатной температуре, однако эта задача оказалась невыполнимой. Интерес к высокотемпературным сверхпроводникам постепенно угас, а оксидные сверхпроводящие фазы пока не нашли широкого практического применения.

Большое распространение в технике получили керамико-металлические материалы, *керметы*, получаемые спеканием порошков металла и керамики (Al_2O_3 , ZrO_2). Керметы имеют высокую твёрдость, устойчивы в агрессивных средах. Они идут на изготовление деталей турбин и двигателей, режущего инструмента.

Среди неорганических материалов высокой твёрдостью обладают некоторые *тяжёлые металлы* (вольфрам, тантал) и их *бинарные соединения* (борид ниобия, карбид вольфрама). Из них делают режущие поверхности инструмента. Рекордсменом по твёрдости среди всех материалов является алмаз — он в 6 раз твёрже карбида вольфрама и в 8 раз превосходит самую твёрдую сталь. В технике используют синтетические *алмазы*. В последние годы им на смену пришли кристаллы кубической модификации нитрида бора — вещества, изоэлектронного алмазу и имеющего такую же кристаллическую решётку.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что служит сырьём для силикатной промышленности и какие важнейшие продукты она выпускает?
2. Какой состав имеет силикатное стекло? Чем оно по свойствам отличается от кварцевого стекла?
3. Чтобы сделать острые края стеклянной палочки плавными, их вносят в пламя и выдерживают в нём некоторое время, постоянно вращая палочку. Можно ли так подровнять края палочки, сделанной из стали, древесины, кварцевого стекла? Почему?
4. Какая погода лучше подходит для бетонирования дорожки на дачном участке — жаркая сухая или холодная дождливая?
5. На каких свойствах глины основано производство керамики?
6. Зачем фарфоровые и фаянсовые изделия покрывают глазурью?
7. Силикат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ входит в состав цемента. Напишите уравнение реакции образования этого вещества при спекании смеси кварцевого песка и известняка.
8. Силикатный (белый) кирпич получают действием воды на смесь кварцевого песка и негашёной извести. Затем сформованные кирпичи нагревают, обрабатывая их водяным паром. Напишите уравнения реакций, если известно, что готовый силикатный кирпич состоит из смеси SiO_2 и $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
9. Один из силикатов кальция, входящих в состав цемента, содержит в своём составе 52,63% Ca и 12,28% Si. Выведите формулу этого соединения и запишите её в виде комбинации оксидов.
10. Какие вы знаете сверхтвёрдые материалы? Назовите их.
11. Как можно доказать, что в состав сверхпроводящей керамики входят барий и медь? Напишите уравнения реакций.

ГЛАВА 10. ХИМИЯ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ

§ 84 Особенности современной науки

Наш мир очень быстро меняется. Оглядываясь всего на несколько лет назад, мы удивляемся, как много всего произошло за это время. Это касается не только нашей личной жизни — быта, учёбы, работы, отдыха, но и общественной жизни, одной из частей которой является наука. Современная химия кардинально отличается от той, какой она была 100, 50 и даже всего 30 лет назад, когда некоторые из авторов учебника поступали в университет. Разумеется, законы природы остались такими же, однако коренным образом изменились способы представления и обработки химической информации.

Главное изменение связано с компьютерами, которые повлияли не только на скорость обработки и накопления информации, но и на сам научный образ мышления, на подходы учёных к изучению природы. Появилась возможность численно решать многие уравнения теоретической химии, рассчитывать с их помощью геометрию и энергию молекул, анализировать сложные молекулярные спектры, поэтому довольно большая часть научных исследований сейчас выполняется на экране компьютера.

С одной стороны, жизнь учёных стала намного более удобна. Теперь не надо рыться в справочниках для поиска информации об интересующем вас веществе — достаточно набрать его название в базе данных, и все данные появятся на экране. Нет необходимости заказывать журналы в библиотеке, а потом делать ксерокопии нужных страниц — практически вся научная литература сейчас доступна в PDF-формате. К тому же библиографические базы данных позволяют быстро получать полные подборки статей по заданным ключевым словам.

С другой стороны, большой объём доступной информации зачастую превышает возможности человека и затрудняет мыслительные процессы. Иногда подлинное творчество, которое отличает настоящую науку, подменяется компиляциями, а свежие идеи тонут в потоке химической информации.

Какие же общие черты можно выделить в современной химии?

1. Узкая специализация научных работников. Химических знаний накоплено очень много, поэтому невоз-

можно быть хорошим специалистом сразу в нескольких областях — это возможно только на школьных олимпиадах, но не в науке. Если посмотреть на типичную научную статью в любой области химии, то первое, что бросается в глаза, — большое число авторов. Современная наука делается не одиночками, а достаточно большими коллективами. Один человек синтезирует вещество, другой измеряет его спектры, третий проводит компьютерный расчёт структуры, четвёртый пишет введение и обзор литературы, пятый объясняет полученные результаты, шестой формулирует выводы и ставит задачи на будущее и т. д.

2. Тесная связь с другими научными дисциплинами. Современную химию невозможно себе представить без физики, математики, информатики и биологии. Физические методы исследования используются для установления структуры всех новых веществ и материалов, математические методы — для построения моделей химических реакций, анализа и обработки данных, статистического предсказания свойств ещё не открытых молекул. Информатика создаёт оптимальные алгоритмы для всех компьютерных расчётов, используемых в химии. Биология предоставляет учёным-химикам интереснейшие объекты для исследования — живые системы, сложность которых превосходит всё, что могла создать сама химия за несколько сотен лет своего существования. В результате наиболее востребованными оказываются те учёные, которые, кроме химии, хорошо ориентируются и в смежных областях знания.

3. Растущая доля расчётных, теоретических работ. Бурное развитие компьютерной техники и вычислительных алгоритмов привело к тому, что появилось огромное количество теоретических работ, в которых рассчитываются свойства молекул. Раньше, до эры компьютеров, теоретические работы называли «бумажной химией», теперь употребляют термин «компьютерная химия» или «химия на экране». Многие химики-синтики, читая теоретические работы, удивляются: «Какая же это химия, когда во всей статье нет ни одной химической формулы». И тем не менее расчётные работы вносят огромный вклад в химию. Во многих случаях они позволяют делать важные предсказания о свойствах веществ, помогают проникнуть в самую суть химических превращений и понять, как именно, шаг за шагом, и почему реагенты превращаются в продукты реакции. Хотя по-прежнему химия — это в первую очередь экспериментальная наука.

4. Огромный объём информации, которую необходимо учитывать. Чтобы стать профессиональным химиком, надо быть в курсе всего, что делается в той области исследований, которая вас интересует, а для этого надо много читать. Списки литературы в научных статьях обычно содержат не менее 30—50 ссылок, а в научных обзорах и монографиях — несколько сотен. Причём цитировать надо только те статьи, которые вы использовали в своей работе, а прочитать надо в несколько раз больше.

5. Высокие расходы на научные исследования. Широко известно определение науки, данное одним из выдающихся учёных: «Наука — лучший способ удовлетворять своё любопытство за счёт государства». В современном мире (не только в России) зарплата научных работников невелика. В результате учёным-химикам часто приходится заниматься не тем, что им нравится или их интересует, а тем, за что платят деньги. Например, сейчас многие химики переключились на работы в области нанотехнологий, так как в эту область вложены большие финансовые ресурсы.

И всё же, несмотря на большие изменения за последние годы, химия остаётся прекраснейшей из наук. В ней есть всё: изящные структуры, красивые формулы, необычные превращения — и, что немаловажно, её результаты обладают большой практической ценностью. Хороший химик всегда и во все времена будет востребован обществом.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как вы считаете, сейчас легче делать научные открытия, чем 100 лет назад, или нет?
2. Какие положительные изменения произошли в химии за последние 30 лет?

§ 85

Методология научного исследования

В основе химии и других естественных наук лежит *научное познание*, т. е. деятельность, направленная на получение нового знания об окружающем мире. Субъектом этой деятельности выступает либо одиночный исследователь, либо целый научный коллектив, а объектом — вещества, их свойства, превращения. Научное познание направлено на описание, объяснение и предсказание явлений окружающего мира, а также на применение научных знаний в практической деятельности. Процесс познания носит ступенчатый характер.

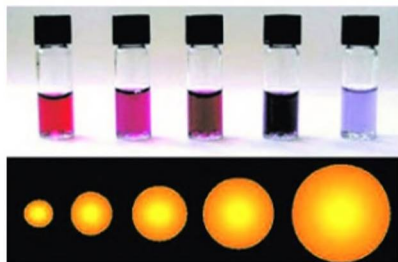


Рис. 217. Зависимость цвета золотой коллоидной дисперсии от размера частиц

исследований. Более подробно с поиском научной информации вы познакомитесь в следующем параграфе.

После того как вся литература по данному вопросу собрана и изучена, вы приступаете к эксперименту. Роль эксперимента в химии необычайно важна. Вы, конечно, осознали это, выполняя практические и лабораторные работы, наблюдая демонстрационные опыты или читая их описание в книге. Чтобы сделать описание основных этапов научного познания более наглядным, остановимся на конкретном примере. Представим, что вы получаете золото, состоящее из частиц разного размера. Объекты, состоящие из атомов и молекул и имеющие размер менее 100 нм, принято называть *наночастицами*. Благодаря малому размеру они обладают свойствами, отличными как от отдельных атомов, так и от объемного материала, состоящего из многих миллиардов атомов. Известно, что многие физические свойства вещества, например его окраска, тепло- и электропроводность, температура плавления, зависят от размера частиц. Существует много способов получения коллоидных частиц золота. Простейший из них состоит в восстановлении золотохлористоводородной кислоты цинком в присутствии поверхностно-активных веществ, стабилизирующих наночастицы. О размере наночастиц можно судить по окраске образуемого ими коллоидного раствора (рис. 217). Разрушая коллоид, частицы выделяют в виде порошка. Такое золото ни по цвету, ни по окраске не похоже на привычный нам слиток. Целью исследования, например, служит определение температур плавления нанозолота с различным размером частиц. Результаты наблюдений исследователь представляет в виде графика (рис. 218), на который он наносит точки, соответствующие температурам плавления золота с размером частиц 2, 3, 5, 7, 11 и 15 нм (обозначены на рисунке красным). Как объяснить получен-

На первом этапе происходит постановка проблемы. Например, важно изучить влияние размера частиц вещества на их свойства. На втором этапе (наблюдение) происходит сбор информации и накопление фактов. Прежде всего, необходимо провести поиск литературы — изучить, что было сделано в этом направлении до начала ваших собственных

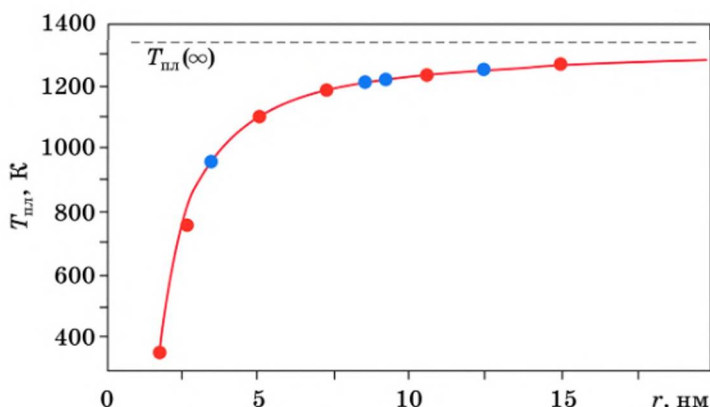


Рис. 218. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц (точками обозначены экспериментальные данные, гладкая кривая — теоретические данные)

ные результаты? Для этого высказывается *гипотеза* (от греч. *hypothesis* — основание, предположение). Так называют рабочее предположение, нуждающееся в практической проверке. Соединим экспериментальные точки плавной кривой, которая, по мнению исследователя, характеризует истинный ход зависимости. Для проверки правильности этой гипотезы учёный проводит дополнительные исследования. Например, он получает частицы золота с размером 4, 8, 9 и 12 нм, определяет их размер и полученные результаты наносит на график (синие точки). Точки прямо ложатся на кривую. Это означает, что высказанная гипотеза верна. Правильность гипотезы подтверждает и тот факт, что при размере частиц, стремящемся к бесконечности, эта кривая стремится к асимптоте — она соответствует температуре плавления слитка золота.

За этапом проверки гипотезы следует теоретическое объяснение результатов. Как объяснить, что золото, состоящее из частиц радиусом менее 100 нм, плавится при температуре на 250 °С ниже, чем обычное золото? Учёные объясняют это повышенной поверхностной энергией наночастиц, т. е. частиц с размером от 1 до 100 нм. Атомы внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, которое изменяет их энергию Гиббса. Анализируя зависимость энергии Гиббса от давления и температуры, учёные вывели уравнение, связывающее температуру плавления и размер наночастиц:

$$T_{пл}(r) = T_{пл}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{тв-ж}}{\Delta H_{пл} \rho_{тв} r} \right),$$

где $T_{\text{пл}}(r)$ — температура металла, состоящего из частиц радиусом r , $T_{\text{пл}}(\infty)$ — температура плавления обычного металла, $\sigma_{\text{тв-ж}}$ — поверхностное натяжение между жидкой и твёрдой фазами, $\Delta H_{\text{пл}}$ — удельная теплота плавления, $\rho_{\text{тв}}$ — плотность твёрдого вещества.

При теоретическом объяснении могут использоваться два способа исследования — *индукция* и *дедукция*. **Дедукция** — это логическое умозаключение от общего к частному, от общих суждений к частным выводам. **Индукция** — логическое умозаключение от частных фактов к общим выводам, которые впоследствии становятся законами.

На заключительном этапе учёный осуществляет проверку полученных теоретических выводов на практике (например, проверяет, правильно ли описывает данное уравнение изменение температуры другого металла в наносостоянии, например наносеребра). Если уравнение «работает», его можно обобщить, распространив на более широкий круг объектов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называют научным познанием?
2. Что является субъектом и объектом научного познания?
3. Перечислите основные этапы и методы научного познания.
4. Что называют дедукцией; индукцией? Приведите примеры.
5. Какую роль в химии играет эксперимент? Приведите примеры.
6. Заполните схему «Этапы научного исследования».

Этапы научного исследования



Информация — один из главных продуктов современной цивилизации. Объём информации, производимой химиками, постоянно и очень быстро растёт. Ежегодно химики синтезируют и подробно описывают сотни тысяч новых веществ. Огромное количество химической информации, накопленной и опубликованной в химической литературе за последнюю сотню лет, переведено в электронную форму и содержится в базах данных, снабжённых системами поиска. Для того чтобы быстро найти информацию об интересующем вас веществе, надо всего лишь получить доступ к базе данных и освоить синтаксис системы поиска. Рассмотрим наиболее крупные источники информации, используемые в среде профессиональных химиков.

В первую очередь химиков интересуют свойства веществ и методики проведения реакций. Раньше эта информация была доступна только в бумажном виде, сейчас вся бумажная информация дублирована в электронной форме, значительная часть данных публикуется только в электронном формате.

Самые обширные базы данных созданы в Институте научной информации ISI (Филадельфия, США), который издаёт сборник Chemical Abstracts, содержащий рефераты всех статей, имеющих хоть какое-то отношение к химии. Каждый год в этот сборник добавляется более 800 тыс. статей. Вся информация из них переносится в базы данных специальной службой Chemical Abstracts Service (CAS), в которой работают десятки тысяч профессиональных химиков. CAS предоставляет доступ ко всей информации, опубликованной начиная с XIX в. и по настоящее время в научных журналах и патентах, причём не только химических, но и биологических, медицинских, физических, инженерных и др. — всех, связанных с химией. Базы данных CAS включают ссылки на миллионы научных статей из более чем 10 тыс. научных журналов со всего мира. Помимо широкого охвата информация, предоставляемая CAS, отличается выдающейся оперативностью: все базы данных обновляются ежедневно.

Зная индивидуальный номер вещества, можно с помощью системы поиска найти любую имеющуюся в базах данных информацию о его строении, физических и химических свойствах, а также, с целью поиска более детальной информации, ссылки на те статьи, где это вещество было охарактеризовано. В качестве примера перечислим лишь малую долю тех свойств, которые можно найти в CAS: названия, молекулярная формула, структурная формула, молекулярная масса, молярный объём, температуры плавления и кипения, плот-

ность, энтальпия испарения, растворимость в воде, давление пара, показатель преломления, коэффициент разделения между октанолом и водой (характеризующий гидрофобность вещества), константа кислотной диссоциации, число акцепторов водорода (атомов кислорода и азота), число атомов водорода, способных к образованию водородных связей, и др.

Все базы данных CAS снабжены современными системами поиска и анализа данных. Рассмотрим в качестве примера, как осуществляется поиск данных по молекулярной формуле вещества, например бромбензола. В соответствующей строке системы поиска вводим молекулярную формулу c6h5br, причём элементы можно вводить в любом порядке, используя заглавные или строчные буквы.

На этот запрос система Scifinder выдаёт 59 веществ с их структурными формулами и номерами CAS. Такое большое число связано с тем, что у брома и углерода есть по два распространённых в природе изотопа: ^{12}C , ^{13}C и ^{79}Br , ^{81}Br .

Выделив интересующее нас вещество, можно с помощью меню получить необходимую информацию о нём: литературные ссылки, химические реакции с его участием, трёхмерные модели, список фирм-поставщиков и др. Аналогичным образом осуществляется поиск и по многим другим характеристикам веществ и химических реакций, а также по авторам или названиям статей, ключевым словам. Фактически не выходя из-за рабочего стола, можно узнать всё, что сделано в химии за последние 150 лет.

Много ссылок на бесплатные информационные ресурсы приведено в рубрике «За страницами учебника». В современном глобальном информационном пространстве возможности для поиска научной химической информации поистине безграничны.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Утверждают, что химики синтезировали около 20 млн веществ. В то же время база данных CAS содержит информацию о более чем 80 млн веществ (см. www.cas.org). Как разрешить это кажущееся противоречие?
2. Приведите примеры 3—4 веществ, имеющих более одного названия.
3. Сколько существует молекул C6H5Br, содержащих два атома ^{13}C и один атом ^{79}Br ?
4. Используя бумажные или электронные ресурсы, подробно опишите свойства бензолгексакарбоновой кислоты.
5. Используя бумажные или электронные ресурсы, найдите методики синтеза диметилсульфоксида и витамина B_6 (пиридоксина).

Используя учебник 10 класса, вспомните правила безопасности при работе в лаборатории и правила обращения с веществами.

Практическая работа 1. Экспериментальное решение задач по теме «Галогены»

Реактивы: соляная кислота; хлориды цинка, натрия, бария; бромид натрия; иодиды натрия, калия; карбонаты натрия, магния; сульфат натрия; нитраты серебра, свинца(II); фосфат калия; хлорная вода; бромная вода; иодная вода; цинк; оксид магния; твёрдый карбонат натрия с примесью хлорида натрия; крахмальный клейстер; лакмус.

1. Получите раствор хлорида магния тремя различными способами. Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращённом ионном виде.

2. Докажите, что в состав соляной кислоты входят ионы водорода и хлорид-ионы.

3. Получите иодную воду из раствора иодида натрия (калия). Докажите образование иода при помощи качественной реакции.

4. Опытным путём докажите, что выданный образец карбоната натрия содержит примесь хлорида натрия.

5. В пронумерованных пробирках находятся растворы хлорида цинка, иодида калия, карбоната натрия, соляная кислота, иодная вода (в а р и а н т I); растворы хлорида натрия, иодида натрия, фосфата калия, бромная вода, соляная кислота (в а р и а н т II). Опытным путём определите, в какой пробирке находится каждый раствор. Напишите уравнения реакций.

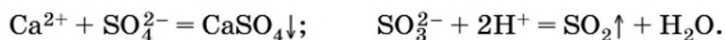
6. Воспользовавшись реактивами, имеющимися на столе, проведите реакции, которым соответствуют следующие сокращённые ионные уравнения:



Практическая работа 2. Экспериментальное решение задач по теме «Халькогены»

Реактивы: соляная, серная кислоты; сульфаты натрия, магния, меди(II); сульфит натрия; сульфид натрия; карбонат натрия; хлориды кальция, бария; частично окисленный на воздухе порошок сульфита натрия; фенолфталеин; лакмус; бромная вода.

1. Докажите качественный состав серной кислоты.
2. Определите при помощи химических реакций, является ли выданная вам соль сульфатом или хлоридом.
3. Докажите, что выданный вам образец сульфита натрия содержит примесь сульфата натрия.
4. В три пробирки налейте по 1 мл раствора сульфида натрия. Добавьте в первую раствор фенолфталеина, во вторую — бромную воду, в третью — раствор сульфата меди(II). Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.
5. В трёх пронумерованных пробирках без этикеток находятся растворы серной кислоты, сульфата магния, соляная кислота (в а р и а н т I); растворы серной кислоты, карбоната натрия, сульфата натрия (в а р и а н т II). Определите, в какой пробирке содержится каждое вещество.
6. Проведите химические реакции, которым соответствуют следующие сокращённые ионные уравнения:



Напишите уравнения реакций в полном ионном и молекулярном виде.

Практическая работа 3. Получение аммиака и изучение его свойств

Реактивы: хлорид аммония; гидроксид кальция; растворы аммиака, серной кислоты, хлорида (сульфата) алюминия, хлорида цинка, сульфата меди(II); фенолфталеин; бромная вода.

Оборудование: лабораторный штатив с лапкой, держатель для пробирок, спиртовка, спички, штатив для пробирок, пробирки (6 шт.), пробка с газоотводной трубкой, ложка, стеклянная палочка, вата, кристаллизатор с водой, индикаторная бумага.

1. Получение и собирание аммиака.

В небольшую фарфоровую чашку или на лист бумаги насыпьте две ложечки хлорида аммония и одну ложечку гидроксида кальция. Смесь перемешайте стеклянной палочкой. Запах какого газа вы почувствовали?

Насыпьте смесь в сухую пробирку. Отверстие пробирки закройте пробкой с газоотводной трубкой. Укрепите пробирку в лапке штатива так, чтобы дно находилось несколько выше отверстия. В противном случае капли воды, образующейся в результате реакции, могут попасть на горячую часть пробирки, отчего она треснет. На газоотводную трубку наденьте другую пробирку, предназначенную для сбора аммиака. Эта про-

бирка, а также газоотводная трубка обязательно должны быть сухими. Объясните, почему аммиак собирают в пробирку, расположенную отверстием вниз. Можно ли собирать аммиак методом вытеснения воды? Почему?

Слегка прогрейте пробирку со смесью пламенем спиртовки, а затем нагревайте в том месте, где находится смесь. Какое вещество образуется на стенках пробирки? Поднесите к отверстию пробирки для сбора газа влажную индикаторную бумагу. Что вы наблюдаете? Повторяйте эту процедуру несколько раз до тех пор, пока не обнаружите аммиак. После этого прекратите нагревание. Напишите уравнение реакции.

2. Свойства аммиака.

Попробуйте поджечь выделяющийся газ, поднеся к отверстию газоотводной трубки зажжённую лучинку. Что вы наблюдаете? Удаётся ли получить устойчивое пламя? Напишите уравнение реакции.

В пробирку с аммиаком внесите на кончике шпателя свежеполученный оксид хрома(III), предварительно нагретый в пламени спиртовки. Закройте пробирку пробкой и встряхните. Напишите уравнение реакции каталитического окисления аммиака кислородом. Какую роль играет оксид хрома(III)?

К отверстию пробирки с аммиаком поднесите стеклянную палочку, смоченную соляной кислотой. Что происходит? Что представляет собой образовавшийся белый дым?

Аккуратно снимите пробирку с газоотводной трубки и тут же, не переворачивая, плотно закройте её отверстие большим пальцем руки. Опустите отверстие пробирки в кристаллизатор с водой и лишь после этого уберите палец. Что происходит? Почему вода поднялась в пробирке? (Если вода в пробирке не поднимается, закройте под водой отверстие пробирки пальцем, выньте её из сосуда, встряхните, затем, не отнимая палец, вновь погрузите в воду и откройте.)

Снова закройте пальцем отверстие пробирки под водой, выньте её из сосуда и переверните вниз дном. Вы получили водный раствор аммиака.

3. Свойства водного раствора аммиака.

Изучите свойства водного раствора аммиака, воспользовавшись как полученным вами продуктом, так и содержимым склянки, находящейся на столе. Налейте в пробирку 1—2 мл раствора аммиака и добавьте несколько капель фенолфталеина. Что наблюдаете? О чём свидетельствует появление окраски? Нагрейте раствор до кипения. Как изменяется окраска? Почему?

Налейте в пробирку 1—2 мл водного раствора аммиака, добавьте несколько капель фенолфталеина, а затем серной кислоты до исчезновения окраски. Напишите уравнение реакции.

К 1 мл бромной воды прилейте водный раствор аммиака до полного исчезновения окраски. Если реакция происходит медленно, аккуратно нагрейте пробирку. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Назовите окислитель и восстановитель.

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида или сульфата алюминия и прибавьте к нему такое же количество раствора аммиака. Что происходит? Какое вещество выпадает в осадок? Напишите уравнение реакции. Проверьте, растворяется ли осадок гидроксида алюминия в избытке аммиака. Сделайте выводы о физических и химических свойствах аммиака.

Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата меди(II) и по каплям прибавляйте к нему водный раствор аммиака. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Проведите аналогичный опыт с раствором соли цинка.

Практическая работа 4. Экспериментальное решение задач по теме «Элементы подгруппы азота»

Реактивы: раствор нитрата натрия, содержащего примесь фосфата натрия; цинк; медь; азотная и фосфорная кислоты; хлориды бария, аммония, натрия; нитраты натрия, аммония, серебра; сульфат аммония; карбонат натрия; гидроксид натрия; лакмус; фенолфталеин; оксид меди(II).

1. Докажите, что выданное вам вещество является сульфатом аммония.

2. Определите, содержит ли выданный вам раствор нитрата натрия примесь фосфата натрия.

3. Проведите реакции, характерные для азотной кислоты.

4. Проведите реакции, характерные для фосфорной кислоты.

5. В трёх пронумерованных пробирках без этикеток находятся растворы веществ: в а р и а н т I — хлорида аммония, хлорида натрия, нитрата натрия; в а р и а н т II — хлорида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония. Определите, в какой пробирке содержится каждое вещество.

6. Воспользовавшись реактивами, имеющимися на столе, проведите реакции, которым соответствуют следующие сокращённые ионные уравнения:



Практическая работа 5. Экспериментальное решение задач по теме «Металлы главных подгрупп»

Реактивы: растворы карбоната натрия, гидроксида натрия, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция, гидроксида кальция, сульфата магния, сульфата алюминия, сульфата натрия, сульфата калия, хлорида бария, нитрата бария, нитрата серебра, хлорида алюминия, нитрата алюминия, гидроксида калия; соляная кислота; карбонат кальция.

Оборудование: лабораторный штатив, прибор Кирюшкина, стакан (100 мл), штатив для пробирок.

1. В пробирках без этикеток находятся растворы веществ. При помощи качественных реакций определите, какое вещество находится в каждой пробирке:

- а) карбонат натрия, хлорид кальция, гидроксид кальция;
- б) сульфат алюминия, хлорид алюминия, хлорид кальция;
- в) нитрат бария, сульфат магния, сульфат калия.

2. Используя выданные вам вещества, получите осадок карбоната кальция и переведите его в гидрокарбонат кальция.

3. Полученный раствор гидрокарбоната кальция превратите в карбонат кальция двумя способами.

4. Распознайте при помощи одного реактива:

- а) карбонат натрия, хлорид алюминия и хлорид кальция;
- б) сульфат алюминия, сульфат магния и сульфат натрия;
- в) хлорид калия, хлорид кальция, хлорид алюминия.

5. Получите: а) из хлорида алюминия нитрат алюминия; б) из сульфата натрия хлорид натрия; в) из гидроксида калия нитрат калия; г) из карбоната кальция хлорид кальция.

Практическая работа 6. Получение медного купороса

Реактивы: оксид меди(II); серная кислота (20% -й раствор).

Оборудование и материалы: пробирка, химический стакан на 50 мл, стеклянная палочка, ложечка, лабораторный штатив, спиртовка, держатель для пробирок, воронка, фильтр или кусок фильтровальной бумаги, фарфоровая чашка.

1. Заполните пробирку на одну четверть выданным вам раствором серной кислоты. Поместите пробирку в держатель и аккуратно нагрейте раствор почти до кипения, сначала прогрев всю пробирку в пламени, а затем нагревая нижнюю часть пробирки. Следите, чтобы отверстие пробирки во время

нагревания было направлено в сторону от вас и соседей. Насыпьте в пробирку немного порошка оксида меди(II). Перемешайте раствор стеклянной палочкой. Что вы наблюдаете? Прибавьте следующую порцию оксида меди и снова перемешайте. Добавляйте оксид меди в раствор до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Запишите уравнение реакции и наблюдения в тетрадь.

2. Отделите непрореагировавший оксид меди фильтрованием. Закрепите воронку на кольце штатива, носик её опустите в чистый химический стакан. Приготовьте фильтр и, пользуясь стеклянной палочкой, перенесите на него раствор сульфата меди.

3. Фильтрат перелейте в фарфоровую чашку и упарьте до появления плёнки на поверхности жидкости.

4. Поставьте раствор, находящийся в фарфоровой чашке, кристаллизоваться в сосуд со льдом. Выделившиеся кристаллы отфильтруйте. Дополнительное количество кристаллов может быть получено при испарении оставшегося раствора, из которого уже выделились кристаллы. Какой цвет имеют кристаллы медного купороса? При наличии в кабинете химии микроскопа рассмотрите форму кристаллов и зарисуйте их.

Практическая работа 7. Экспериментальное решение задач по теме «Металлы побочных подгрупп»

Реактивы: железо (порошок); растворы гидроксида натрия, хлорида железа(III), сульфата железа(III), сульфата меди(II), хлорида цинка, хлорида кальция, хлорида бария, хлорида хрома(III), дихромата калия, нитрата серебра, азотной кислоты, серной кислоты, соляной кислоты; пероксид водорода или бромной воды.

1. Из порошка железа получите гидроксид железа(III).
2. Подтвердите опытным путём качественный состав:
 - а) хлорида железа(III);
 - б) сульфата железа(III).
3. Получите из раствора сульфата меди(II) оксид меди(II) и переведите его в нитрат меди(II).
4. Распознайте при помощи одного реактива:
 - а) хлорид железа(III) и сульфат железа(III);
 - б) сульфат железа(II) и сульфат железа(III);
 - в) хлорид цинка и хлорид кальция.
5. Исходя из железа получите гидроксид железа(II).
6. Получите гидроксид хрома(III) и докажете его амфотерность.

7. Получите гидроксид цинка и докажите его амфотерность.

8. Получите хромат калия из гидроксида хрома(III).

9. Получите из железа раствор хлорида железа(II) и прилейте к нему раствор дихромата калия. Что вы наблюдаете? Чем вызвано изменение окраски раствора? Какое из соединений выступает в роли окислителя, а какое — в роли восстановителя?

10. Химическим путём очистите железный гвоздь от ржавчины.

Практическая работа 8. Получение соли Мора

Реактивы: сульфаты железа(II) и аммония.

Соль Мора — это шестиводный двойной сульфат железа(II)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость двойной соли меньше растворимости двух исходных средних солей, поэтому при сливании горячих растворов сульфатов железа(II) и аммония образуется раствор, из которого выделяются кристаллы соли Мора. Чем медленнее проводится охлаждение, тем крупнее её кристаллы.

1. Растворите при нагревании 8 г железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. При отсутствии железного купороса его можно получить заранее из железа и серной кислоты.

2. Приготовьте концентрированный раствор сульфата аммония, растворив 4 г соли в 5 мл горячей воды.

3. Слейте горячие растворы, перемешайте их и оставьте кристаллизоваться. Что вы наблюдаете? Если кристаллизации не происходит, потрите о внутреннюю стенку сосуда стеклянной палочкой или бросьте в стакан *затравку* — кристаллик соли Мора, выданный учителем. Когда раствор остынет, поместите сосуд с раствором в ёмкость со льдом или снегом.

4. Выделившиеся кристаллы отфильтруйте, отожмите между листами фильтровальной бумаги. Опишите внешний вид вещества, его окраску, зарисуйте форму кристаллов.

5. При помощи качественных реакций докажите качественный состав соли Мора.

6. Высушите вещество и сдайте его учителю.

Практическая работа 9. Скорость химических реакций. Химическое равновесие

Реактивы: растворы иодида калия (1% -й и 0,5% -й), пероксида водорода (3% -й), оксида кремния, марганца(IV), же-

леза(III); крахмальный клейстер; мел; мрамор; растворы хлорида железа(III) и роданида аммония.

Оборудование и материалы: штатив с пробирками, спиртовка, держатель для пробирок, секундомер.

1. Пронумеруйте четыре пробирки, закрепив на них бумажки с номерами или сделав на них надписи маркером. В две первые пробирки прилейте по 2 мл 0,5% -го раствора иодида калия (или иодида натрия), а в третью и четвертую — 1% -й раствор этой соли. Во все пробирки внесите по несколько капель крахмального клейстера. Растворы в пробирках 2 и 4 нагрейте до кипения. Затем ко всем четырём пробиркам прилейте равные объёмы 3% -го раствора пероксида водорода, выполнив это по возможности одновременно. Отметьте последовательность появления синей окраски. Опыт можно поставить более строго при наличии секундомера. В этом случае его надо проводить последовательно с каждым раствором, включая секундомер во время приливания пероксида водорода и останавливая его при появлении синей окраски. Результаты наблюдений перенесите в таблицу.

Номер пробирки	Концентрация раствора KI, %	Температура раствора	Время или последовательность появления окраски	Фактор, влияющий на скорость реакции
1	0,5	Комнатная		
2	0,5	Горячий раствор		
3	1,0	Комнатная		
4	1,0	Горячий раствор		

О чём свидетельствует появление синего окрашивания? Напишите уравнение реакции, зная, что пероксид водорода выступает в роли окислителя. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры.

2. В три пробирки налейте по 2 мл раствора пероксида водорода. В первую из пробирок внесите немного оксида кремния, во вторую — оксида марганца(IV), в третью — оксида железа(III). Что наблюдаете? Какие вещества катализируют разложение пероксида водорода? Напишите уравнение реак-

ции разложения пероксида водорода и укажите вещества, увеличивающие скорость её протекания.

3. Положите в одну пробирку небольшое количество порошка мела, а во вторую — примерно такое же количество кусочков мрамора. В обе пробирки прилейте 10%-ю соляную кислоту. Что наблюдаете? В каком случае скорость выделения газа выше? Вспомните, что влияет на скорость гетерогенной реакции, и приведите объяснение. Напишите уравнение реакции.

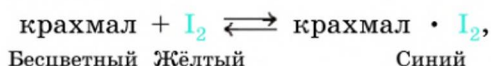
4. В химическом стакане смешайте равные объёмы сильно разбавленных растворов хлорида железа(III) и роданида аммония (калия). Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции и объясните появление окраски, предполагая, что она вызвана образованием роданида железа(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3^*$. Данная реакция обратима. Изучите, как влияет на её положение изменение концентраций исходных веществ и реагентов. Для этого в четыре пронумерованные пробирки налейте по 2 мл полученного раствора. Первую пробирку оставьте для сравнения, добавив в неё 2 мл воды. Во вторую пробирку налейте равный объём раствора хлорида железа(III), в третью — роданида аммония, в четвёртую — концентрированный раствор хлорида аммония. Отметьте, как изменилась по сравнению с эталонной окраска в каждом случае. Результаты занесите в таблицу. Сделайте вывод о смещении положения равновесия при изменении концентраций реагентов и продуктов.

Номер пробирки	Добавленный реагент	Изменение окраски	Причина изменения окраски
1	H_2O	Эталонная окраска	—
2	FeCl_3		
3	NH_4SCN		
4	NH_4Cl		

5. Налейте в пробирку несколько капель крахмального клейстера и добавьте 3 мл воды. К полученному раствору прибавьте несколько капель иодной воды до появления синей

* Окраска возникает при вхождении одного роданид-иона в координационную сферу железа и обусловлена ионом $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

окраски. Разделите полученный раствор на две равные части. Одну из них нагрейте на пламени спиртовки. Как изменяется интенсивность окраски? Охладите раствор. Если после охлаждения окраска не достигает прежней интенсивности, внесите в пробирку несколько капель иодной воды. Синяя окраска крахмала обусловлена возникновением неустойчивого соединения с иодом. Условно представив происходящий процесс уравнением



определите знак его теплового эффекта (экзотермическая или эндотермическая реакция). Мотивируйте свой ответ.

Практическая работа 10. Крашение тканей

Реактивы: красители конго красный, метиловый оранжевый, индиго; 20% -й раствор серной кислоты; 10% -й раствор гидроксида натрия; отбеливатель.

Познакомьтесь с образцами красителей и тканей, выданных учителем. Пользуясь текстом учебника, вспомните особенности различных видов крашения.

ПРЯМОЕ КРАШЕНИЕ

1. Налейте в стакан примерно 25 мл холодной воды и внесите в него на кончике влажной стеклянной палочки краситель конго красный (или другой, выданный учителем). Отметьте цвет раствора.
2. Поместите в раствор образец хлопчатобумажной и шерстяной ткани или толстые нити из этих тканей. Как быстро они начинают окрашиваться?
3. Нагрейте раствор и доведите его до кипения, выньте образцы, пользуясь стеклянной палочкой, промойте их под красной и отожмите. Опишите цвет и интенсивность окраски.

КИСЛОТНОЕ КРАШЕНИЕ

1. Налейте в стакан примерно 25 мл воды и растворите в нём немного красителя метилового оранжевого.
2. Разделите раствор на три равные части. В первой из них добавьте 2 мл 20% -й серной кислоты, во вторую — 4 мл этого же раствора, а третью пробирку оставьте для сравнения. Как изменился цвет растворов при подкислении?
3. Во все три пробирки внесите одинаковые образцы тканей. Изучите, сразу ли начинается окрашивание.

4. Доведите каждый раствор до кипения, а затем выньте ткани, промойте их водой и изучите интенсивность окраски. Сделайте выводы.

КУБОВОЕ КРАШЕНИЕ

1. Налейте в стакан примерно 25 мл воды, добавьте 2 мл 10% -го раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя — отбеливатель на основе дитионита натрия или ронгалита.
2. Внесите в раствор кубовый краситель, например индиго, взяв его кончиком влажной стеклянной палочки. Отметьте, хорошо ли он растворяется в воде.
3. Нагревайте пробирку в стакане с горячей водой, постоянно перемешивая раствор до полного исчезновения синей окраски. Если окраска не исчезает, добавьте дополнительное количество отбеливателя. Объясните, какую роль при крашении играет щелочной раствор отбеливателя.
4. Внесите в раствор кусочек хлопчатобумажной ткани и нагревайте его ниже температуры кипения в течение 3—5 мин. Как изменяется окраска ткани?
5. Выньте образец, отметьте его окраску, а затем разделите его на две части. Одну часть ткани промойте водой. Как изменяется окраска?

ЗАНИМАТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ И СИНТЕЗЫ

Здесь приведено описание опытов, которые могут быть осуществлены на факультативных занятиях по химии или показаны во время химических вечеров. Эксперименты, отмеченные знаком ▲, проводит учитель в вытяжном шкафу. Описание опыта с указанием последовательности всех проводимых операций, а также количеств реагентов называют *методикой*. Опыты, ставящие своей целью получение и выделение того или иного вещества, называют *синтезом*. Методики *препаративных синтезов*, т. е. синтезов, в которых требуемое вещество образуется со значительным выходом, приведены в специальной литературе. Описания некоторых простейших синтезов вы найдёте в этом разделе.

Перед проведением синтеза следует ознакомиться со свойствами получаемого вещества — температурами плавления и кипения, цветом, растворимостью, а также областями его применения. Важно знать, насколько это вещество ядовито, какой вред оно способно нанести организму, каковы правила обращения с ним и меры первой помощи при отравлении. Далее следует внимательно прочитать методику, написать уравнение реакции и, проведя расчёт, оценить, в каких количественных соотношениях берутся реагенты (в стехиометрических или какое-то из веществ рекомендовано взять в избытке). Причины этого следует обсудить с учителем. После этого напишите в тетради список реактивов, посуды и лабораторного оборудования, необходимых для проведения опыта. Составьте план работы, обсудите его с учителем и с его разрешения приступайте к синтезу. После завершения работы взвесьте выделенное вещество и определите его выход. Задача химика — не только синтезировать то или иное вещество, но и определить его состав, т. е. проанализировать. Готовясь к работе, заранее подумайте, какие качественные реакции вы могли бы использовать для определения состава вещества.

Кристаллизация из пересыщенного раствора

В колбу насыпьте 25 г ацетата натрия (соль уксусной кислоты), прибавьте 15 мл воды и нагрейте до растворения соли. Затем закройте её листом бумаги и оставьте охлаждаться. Когда раствор остынет до комнатной температуры, бросьте



Рис. 219. Кристаллизация пересыщенного раствора ацетата натрия

в него кристаллик ацетата натрия (рис. 219). Что вы наблюдаете? Потрогайте дно колбы рукой. Как изменилась температура раствора?

Получение малахита

Возьмите 10 г медного купороса и 4,2 г кальцинированной соды (или 3,4 г пищевой соды). Каждую навеску перенесите в отдельный стакан и растворите в 50 мл воды. Полученные растворы слейте в большой стакан. Нагревайте раствор до тех пор, пока образовавшийся голубой осадок не превратится в зелёный. Осадок отфильтруйте и промойте водой.

Получение железного купороса

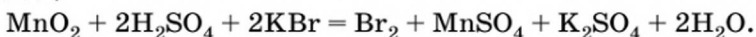
Возьмите навеску железных опилок массой 10 г, перенесите её в стакан на 200 мл и прилейте 50 мл 20%-го раствора серной кислоты. Стакан с раствором поставьте на металлическую сетку и осторожно нагрейте его пламенем спиртовки или погрузите в горячую воду. Когда железо перестанет растворяться, профильтруйте горячий раствор и оставьте фильтр медленно охлаждаться. Затем поместите его в кристаллизатор со льдом. Выделившиеся кристаллы железного купороса отфильтруйте, отожмите между листами фильтровальной бумаги и поместите в плотно закрывающуюся склянку.

Получение горькой соли

Навеску оксида магния массой 5 г перенесите в стакан и прилейте 55 мл 20%-го раствора серной кислоты. Полученный раствор профильтруйте, фильтрат перелейте в фарфоровую чашку и выпарьте. Сухую соль поместите в склянку.

▲ Получение брома и бромной воды

Бром (и иод) получают действием концентрированной серной кислоты на смесь оксида марганца(IV) и бромида (или иодида):



При нагревании пары галогена отгоняют и конденсируют в приёмнике.

Бромную воду используют в качестве окислителя, а также для идентификации органических соединений, содержащих кратные связи между атомами углерода.

В фарфоровой чашке или на листе бумаги смешайте одну ложечку бромида калия и две ложечки порошка оксида марганца(IV). Заполните полученной смесью пробирку приблизительно на одну четверть и прилейте 70%-й серной кислоты до половины объёма пробирки. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, укрепите пробирку наклонно в лапке штатива. Газоотводную трубку опустите в пробирку с водой так, чтобы она едва касалась жидкости. Аккуратно нагревайте пробирку со смесью. Если при нагревании содержимое пробирки начнёт подниматься к отверстию, на время отодвиньте спиртовку. Какая жидкость конденсируется в верхней части нагреваемой пробирки и капает в пробирку-приёмник? Когда под слоем воды соберётся несколько капель брома, прекратите нагревание и тотчас приподнимите пробирку со смесью на штативе так, чтобы конец газоотводной трубки не касался воды. Дождитесь, когда последние капли брома стечут по газоотводной трубке вниз. Полученный бром вместе с бромной водой перенесите в склянку.

▲ Взаимодействие алюминия с бромом

В сухую пробирку, укреплённую вертикально в лапке штатива, налейте примерно 1 мл брома. Под пробирку поставьте поднос с песком. Обработайте напильником или наждачной бумагой 2—3 гранулы алюминия или небольшие кусочки алюминиевой фольги, пинцетом поместите их в пробирку с бромом. Закройте пробирку пробкой с вставленной в неё вертикальной стеклянной трубкой, выступающей наружу на 20—30 см. Опустите створки вытяжного шкафа. Через некоторое время начнётся бурная реакция, сопровождающаяся выделением паров брома и бромида алюминия. После её окончания дождитесь, когда пробирка остынет, и аккуратно (не вынося из вытяжного шкафа) погрузите её в сосуд с большим количеством воды, а затем залейте раствором соды.

▲ Взаимодействие алюминия с иодом

Смешайте равные объёмы алюминиевой пудры (используется для приготовления серебряной краски) и кристаллического иода, истёртого в порошок. Так как иод легко окрашивает бумагу, готовить смесь удобнее в сухой колбе. Насыпьте смесь кучкой на сухую фарфоровую плитку или жестяную пластину, в центре смеси сделайте небольшое углубление, в которое при помощи стеклянной трубочки внесите несколько капель воды. Через некоторое время произойдёт бурная реакция, сопровождающаяся образованием фиолетовых паров иода, а иногда и пламени.

Проделайте аналогичный опыт с магнием. Будьте осторожны, так как смесь магния с иодом при внесении в неё капли воды загорается.

▲ Получение хлороводорода и соляной кислоты

Насыпьте в пробирку хлорид натрия и осторожно налейте концентрированную серную кислоту так, чтобы она лишь смочила соль. Закрепите пробирку наклонно в лапке штатива и закройте её пробкой с изогнутой трубкой, конец которой опустите в сухую пробирку. Отверстие пробирки-приёмника закройте кусочком ваты. Нагрейте пробирку со смесью соли и кислоты. Что вы наблюдаете? Через некоторое время поднесите к отверстию пробирки-приёмника фиолетовую лакмусовую бумажку, смоченную водой. Как изменяется цвет индикатора? Как только над пробиркой, в которой собирается хлороводород, появится туман, прекратите нагревание. Закройте пробирку пробкой, в которую вставлена короткая стеклянная трубка с оттянутым внутренним концом, переверните её отверстием вниз и внесите в кристаллизатор с водой. Что вы наблюдаете? Если вода не начинает заполнять пробирку, аккуратно наклоните её в кристаллизаторе так, чтобы капелька воды попала внутрь стеклянной трубки. Почему вода внутри пробирки бьёт фонтаном? Изучите свойства раствора, образовавшегося в пробирке. Испытайте его действие на цинк, оксид магния, растворы нитрата серебра, карбоната натрия.

Приготовление крахмального клейстера и иодкрахмальной бумаги

Фильтровальную бумагу, пропитанную крахмальным клейстером и раствором иодида калия, называют иодкрахмальной. В присутствии окислителей (хлора, озона) она окрашивается в синий цвет.

Для приготовления крахмального клейстера разотрите пальцами примерно 1 г (одну десятую часть чайной ложки) картофельного крахмала с очень небольшим количеством воды до образования жидкой кашицы. Эту кашицу вылейте в стакан с кипящей водой и прокипятите на медленном огне ещё несколько минут. Полученный мутноватый раствор и есть крахмальный клейстер. Чтобы хранить его длительное время, к нему добавляют несколько кристалликов хлорида цинка или кальция, дают отстояться, затем прозрачный раствор сливают в склянку.

Для приготовления иодкрахмальной бумаги растворите в крахмальном клейстере иодид калия (0,2 г в 100 г клейстера), пропитайте полученным раствором лист фильтровальной бумаги и высушите в затемнённом месте. Сухой лист разрежьте на полоски. Хранят бумагу в тёмных склянках.

При помощи иодкрахмальной бумаги можно определить наличие озона в атмосфере. Для этого полоску бумаги поместите в низкий сосуд с водой так, чтобы конец полоски выступал из раствора наружу. Поставьте сосуд на окно. В присутствии озона иодкрахмальная бумага посинеет.

Озон в пробирке

Небольшое количество озона образуется при взаимодействии пероксида бария BaO_2 с охлаждённой концентрированной серной кислотой. В одну пробирку насыпьте немного порошка пероксида бария, а в другую налейте 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Охладите пробирки во льду или в смеси измельчённого льда и поваренной соли. Прилейте кислоту к пероксиду бария, продолжая охлаждать вещества. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой. Присутствие озона установите по запаху или по посинению иодкрахмальной бумаги.

▲ Получение сульфидов цинка и алюминия

Приготовьте смесь 1 г порошка цинка и 0,5 г серы, насыпьте её на железную пластинку, помещённую на треногу или на кольцо штатива. Аккуратно подожгите смесь горячей лучиной и сразу же опустите створки вытяжного шкафа. Изучите свойства образовавшегося белого порошка: проверьте, растворим ли он в воде, соляной кислоте. Прodelайте аналогичный опыт, взяв вместо цинка порошок алюминия той же массы.

Получение «купоросного масла»

Заполните сухую пробирку примерно на одну четверть железным купоросом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, укрепите её в держателе и внесите в пламя спиртовки, наклоняя пробирку так, чтобы дно было немного выше отверстия. Держите отверстие пробирки над сухим широким стаканом. Что происходит с веществом? По каким признакам можно судить о протекании реакции? При сильном и продолжительном нагревании из отверстия пробирки начинает валить густой дым — это серный ангидрид. Взаимодействуя с водяным паром, он превращается в серную кислоту, капли которой падают в стакан. Докажите, что жидкость в стакане — серная кислота.

Обугливание сахара серной кислотой

В небольшой сухой стакан без носика или в мерный цилиндр насыпьте 25 г (полторы столовых ложки) измельчённого сахарного песка, добавьте 2 мл воды и перемешайте. Затем аккуратно, по стеклянной палочке прилейте в стакан 12 мл концентрированной серной кислоты. Оставьте стеклянную палочку в стакане, расположив её вертикально. Что вы наблюдаете? Объясните причину обугливания сахара и выдавливания угольной массы из стакана.

▲ «Лисий хвост» из цилиндра

При окислении оксида азота(II) образуется оксид азота(IV), бурно-оранжевый цвет которого напоминает окраску лисиды.

Соберите прибор, как показано на рисунке 32, заменив газоотводную трубку резиновым шлангом, опущенным в кристаллизатор с водой. В колбу налейте крепкие растворы нитрита и иодида калия (натрия), а в воронку — 50%-ю серную кислоту. Заполните промывалку раствором щёлочи. По каплям прибавляйте серную кислоту. Выделяющийся газ собирайте в цилиндр методом вытеснения воды. Когда цилиндр заполнится, под водой закройте его отверстие стеклом, переверните и выньте. Какой цвет имеет газ в цилиндре? Снимите стекло с цилиндра. Что вы наблюдаете?

▲ Горение угля и серы в расплавленной селитре

Заполните сухую пробирку на одну треть калийной селитрой, закрепите её вертикально в лапке штатива и нагрейте. Когда селитра расплавится и из расплава начнут выделяться

пузырьки кислорода, накалите на горелке уголёк, держа его щипцами, и бросьте в пробирку. Прекратите нагревание. Поставьте под пробирку поднос с песком и закройте вытяжной шкаф. Раскалённый уголёк начинает прыгать по поверхности селитры, иногда даже вылетает из пробирки. Когда уголь сгорит, бросьте в пробирку кусочек серы. Сера горит очень ярко, с выделением такого количества теплоты, что пробирка раскаляется добела, стекло размягчается и изменяет форму.

Реакция, которой более пяти тысяч лет

Восстановление свинца углём было освоено человеком ещё в бронзовом веке. Мы несколько изменили древнюю методику, что позволит легче выделить свинец из смеси продуктов.

В ступке приготовьте смесь из 40 г оксида свинца(II), 1 г угля и 5 г безводного сульфата натрия. Сульфат натрия служит *плавнем*, т. е. веществом, переводящим побочные продукты реакции в легкоплавкие соединения, легко отделяемые от свинца. Готовую смесь перенесите в тигель, поместите его в фарфоровый треугольник, укрепленный на кольце штатива, закройте крышкой и сильно прокалите в пламени горелки. Когда тигель остынет, вытряхните его содержимое на лист бумаги. Найдите в полученной массе шарики свинца.

«Неорганический сад»

Приготовьте раствор силиката натрия, растворив одну часть силикатного клея в пяти частях тёплой воды. Полученный раствор налейте в большой стакан и аккуратно поместите на дно несколько крупных кристалликов медного купороса, хлорида железа(III), солей кобальта, никеля, хрома(III), алюминия, кальция. Поставьте стакан на освещённое место. Через некоторое время из каждого кристалла начнёт расти «деревце». Обратите внимание на то, что на верхушке каждого «деревца» находится пузырёк с воздухом, благодаря которому оно растёт вверх. Отметьте, из каких солей «деревья» растут быстрее. Рост «деревца» объясняется гидролизом образующихся силикатов.

Хрустящая оловянная палочка

Расплавьте олово, нагрев его в фарфоровом тигле на пламени горелки. Расплав вылейте в пробирку, туго обёрнутую бумагой и закопанную в песок. Когда металл остынет, аккуратно разбейте пробирку и извлеките оловянную палочку.

Вместо пробирки можно воспользоваться трубкой из нескольких слоёв плотной бумаги, закрытой с одного конца. При комнатной температуре олово пластично. Согните оловянную палочку — слышится характерный хруст, вызванный скольжением отдельных кристалликов олова относительно друг друга. Нагретое до 200 °С олово теряет пластичность и становится хрупким. Оно легко ломается при сжатии плоскогубцами.

▲ Сплав Вуда

Этот сплав, содержащий 15% Sn, 15% Pb, 10% Cd и 60% Bi, относится к наиболее легкоплавким — он плавится при 69 °С.

Взвесьте 10 г олова, 10 г свинца, 7 г кадмия и 40 г висмута. Олово нагрейте до плавления в железном тигле и залейте слоем парафина толщиной 1 см. Затем при постоянном перемешивании добавляйте в расплав свинец, потом кадмий и, наконец, висмут. Дайте сплаву остыть, затем извлеките его из тигля и очистите от парафина.

Из готового сплава отлейте палочку, как описано в предыдущем опыте. Палочку поместите в стакан с кипятком и наблюдайте, как она плавится.

▲ Взаимодействие нитрита натрия с серой

Тщательно разотрите в ступке смесь 1 г серы и 4,3 г нитрита натрия, перенесите её на керамическую плитку и положите горкой. Подожгите смесь горящей лучинкой. Происходит вспышка, сопровождающаяся выделением большого количества теплоты.

Получение пирофорного оксида железа(II)

К раствору сульфата железа(II) прилейте раствор оксалата калия. Выпавший жёлтый осадок $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отфильтруйте и высушите на воздухе. Полученное вещество перенесите в сухую пробирку и нагрейте, держа пробирку горизонтально, чуть-чуть приподнимая дно, чтобы выделяющаяся вода не попадала на порошок. Когда разложение закончится, прогрейте всю пробирку пламенем для удаления паров воды и закройте отверстие ватой. Продуктом разложения оксалата железа является чёрный мелкодисперсный порошок оксида железа(II) FeO , воспламеняющийся на воздухе вследствие окисления. Для проведения опыта на кольцо штатива или треногу положите лист фильтровальной бумаги, подставив под него противень с песком. С расстояния примерно

30—40 см высыпьте из пробирки, закреплённой в держателе, полученный оксид железа на лист. Взаимодействуя с воздухом, он разогревается, от выделяющейся теплоты фильтровальная бумага загорается.

Свинцовый цемент

Смешайте свинцовый глёт с глицерином до образования густой пасты. Положите её в форму. Через некоторое время образуется цемент, которым можно приклеить стекло к металлу.

▲ «Вулкан»

На керамическую плитку насыпьте горкой дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Зажгите длинную лучинку и аккуратно внесите горящий конец в верхнюю часть горки, не погружая внутрь (иначе она потухнет). Что вы наблюдаете? Во время извержения «вулкана» отойдите в сторону, так как выделяющийся «пепел» — оксид хрома(III) — канцерогенен. Перед проведением опыта рекомендуется закрыть стол большим листом бумаги (газетой), на которую осядет «пепел». После опыта её необходимо свернуть и выбросить.

Химический серпентарий

Серпентарием называют место, где разводят змей. Мы познакомим вас с одним из рецептов получения химических змей. Другие аналогичные реакции описаны в книге Б. Д. Стёпина, Л. Ю. Аликберовой, ссылка на которую приведена в списке литературы.

В фарфоровую чашку поместите смесь из 12 г дихромата аммония и 4 г нитрата аммония. Подожгите смесь лучинкой. Из чашки «выползает змея», состоящая из оксида хрома(III). Меняя соотношения реагентов, удаётся регулировать скорость её «выползания». Попробуйте получить несколько «змей», поджигая смесь с разных сторон одновременно.

▲ Вспышка смеси перманганата калия с глицерином

Насыпьте на фарфоровую пластинку перманганат калия, расположив его горкой. В центре горки дном пробирки сделайте углубление, в которое влейте примерно 2 мл глицерина. Отойдите от лабораторного стола на несколько метров. Примерно через 30—40 с над пластинкой появится дымок, за которым последует яркая вспышка.

Алюмотермия

Смесь оксида железа(III) с алюминием, называемую термитом, ранее использовали для сварки. Для её приготовления смешайте 30 г оксида железа(III), предварительно высушенного в пламени спиртовки, и 9 г мелкого порошка алюминия (его рекомендуется напилить напильником из дюралюминиевого бруска). Смесь поместите в небольшой керамический горшок, отверстие которого закройте керамическими кусочками. Горшок следует укрепить на треноге или в штативе, подставив под него ящик с песком. Перед проведением опыта уберите все горючие предметы, находящиеся в радиусе 2—3 м от термита. Опыт следует проводить в хорошо проветриваемом помещении или на открытом воздухе. Наиболее эффектен он в темноте. Для поджигания термита воспользуйтесь смесью перманганата калия с глицерином. В термите, помещённом в горшок, сделайте большое углубление, которое заполните перманганатом, размещая его также и на поверхности термита. Глицерин следует приливать к перманганату так, чтобы он не соприкасался с термитной смесью. От теплоты, выделяющейся при взаимодействии перманганата с глицерином, термит загорается, и из горшка вырывается целый сноп искр. Расплавленный металл вытекает через нижнее отверстие в песок. Когда всё остынет, найдите корольёк металла и отделите его от шлаков ударами молотка (металл ковкий, а шлаки хрупкие).

▲ Восстановление свинца магнием

Приготовьте смесь из 10 г оксида свинца(II) и 1 г порошка магния, поместите её в железный тигель и нагрейте на спиртовке. Происходит вспышка. После того как тигель остынет, изучите его содержимое. На стенках тигля заметны блестящие застывшие капли свинца.

▲ Вспышка смеси перманганата калия и алюминия

Приготовьте смесь перманганата калия и алюминиевой пудры, тщательно её перемешайте, поместите на фарфоровую или металлическую пластинку и зажгите длинной лучинкой. Происходит сильная вспышка. Смесь нужно готовить непосредственно перед проведением опыта. Хранить её нельзя.

Получение гидроксида железа(II)

Гидроксид железа(II) получают по реакции обмена, действуя на соль железа(II) раствором щёлочи. В обычных условиях образуется грязно-зелёный осадок, содержащий атомы железа в двух степенях окисления (+2 и +3). Для получения белого осадка гидроксида железа(II) следует готовить растворы в воде, предварительно доведённой до кипения (с целью удалить растворённый кислород) и при охлаждении насыщенным углекислым газом. Вместо этого мы рекомендуем действовать на свежеприготовленный раствор сульфата железа(II) концентрированным (40% -м) раствором гидроксида калия. В такой среде растворимость газов гораздо меньше, чем в воде, что препятствует быстрому окислению. Выпадает белый осадок, который некоторое время сохраняется на дне сосуда.

Таинственная надпись

На листе белой бумаги (желательно фильтровальной) при помощи деревянной или стеклянной палочки сделайте раствором хлорида кобальта какую-либо надпись. Когда бумага высохнет, надпись становится едва заметной. Для проявления надписи бумагу гладят утюгом или держат над горячей комфоркой. Опыт основан на том, что гидрат хлорида кобальта окрашен в розовый цвет, а безводная соль — синяя. При испарении воды окраска постепенно изменяется. Попробуйте писать на бумаге раствором смеси хлоридов кобальта и никеля. Аналогичный опыт можно провести, заменив хлорид кобальта медным купоросом. В этом случае для проявления надписи бумажку держат над открытой склянкой с крепким раствором аммиака. Надпись будет окрашена в ярко-синий цвет, что объясняется образованием аммиачного комплекса меди.

Гравировка по меди

Хорошо очищенную медную пластинку залейте с обеих сторон парафином и на нём острой иглой процарапайте рисунок или надпись. Затем пластинку осторожно (пинцетом) погрузите в стакан с 30% -й азотной кислотой (**в вытяжном шкафу**). Через 15 мин пластинку выньте, промойте водой и вытрите, а затем нагрейте для удаления парафина. На пластинке остаётся рисунок или надпись.

Синтез гидрокарбоната натрия

Приготовьте насыщенный раствор хлорида натрия в 20 мл 10% -го раствора аммиака. Для этого в колбу поместите отмеренный объём раствора аммиака и насыпьте около 7 г хлорида натрия. Энергично перемешивайте раствор стеклянной палочкой в течение 10 мин, после этого нерастворившуюся соль отфильтруйте. Через фильтрат пропускайте углекислый газ из аппарата Киппа до тех пор, пока не прекратится выделение белого осадка. Осадок отделите фильтрованием, промойте спиртом и высушите на воздухе при комнатной температуре. Небольшое количество вещества положите в фарфоровый тигель и прокалите в пламени горелки. Что вы наблюдаете?

Синтез алюмокалиевых квасцов

Растворите 1,8 г сульфата калия K_2SO_4 в 8 мл кипящей воды и 6,6 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 8 мл кипящей воды. Если соль не растворяется полностью, добавьте ещё немного воды. Смешайте полученные растворы в стакане и охладите стакан сначала до комнатной температуры, а затем — в кристаллизаторе со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтруйте, отожмите между листами фильтровальной бумаги. Рассмотрите форму кристаллов под микроскопом. Вырастите крупный кристалл квасцов. Для этого приготовьте насыщенный раствор (растворимость $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при 20 °C 11,4 г кристаллогидрата в 100 г воды), отберите наиболее правильный кристалл и опустите его на дно. Проверяйте раствор один раз в неделю, каждый раз переворачивая кристалл. Если на дне образуются другие кристаллы, удаляйте их.

▲ Синтез хлорида меди(II)

В фарфоровую чашку налейте 14 мл воды, 14 мл 36% -й соляной кислоты и 4 мл 68% -й азотной кислоты. В полученный раствор внесите 5 г медной стружки или кусочков медной проволоки. Начинается бурная реакция. Когда скорость выделения газа уменьшится, аккуратно подогрейте чашку. Проводите нагревание до тех пор, пока объём раствора не сократится примерно наполовину. Охладите раствор до комнатной температуры, а затем до 0 °C, перелив его в стакан и погрузив в кристаллизатор со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и промойте спиртом. Высушите их при комнатной температуре, взвесьте и сдайте учителю.

§ 1

8. 9,6 г H_2O .
9. 23 г Na и 378 мл H_2O .
10. NiO. 1,49 л H_2 .
12. 3,7 г Mg.

§ 2

4. 9 p, 10 n, 9 \bar{e} .
5. 77,5% хлора-35 и 22,5% хлора-37.
6. Нет.

§ 3

5. 0,88% Cl_2 .
6. 9,05% Cl_2 .
8. 32,5 г FeCl_3 .
10. 44,8 л H_2 , 160 г NaOH.
13. 3,2% HCl.

§ 4

4. 96,7%.
8. 8,52 г P_2O_5 .

§ 5

2. $V(\text{HCl}) : V(\text{HBr}) = 2,2 : 1$.
5. 4,48 л HCl.
9. 400 кг.
11. 0,163% HCl.
12. 60% Ar, 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

§ 6

11. 25 г.
12. CaF_2 .

§ 7

5. 0,223 г.
6. В 820 раз.
8. SO_2 . 50% S, 50% O.

§ 8

5. 2,24 л O_3 , 8,96 л O_2 .

§ 9

8. 18,8 л O_2 .

§ 10

2. 16 p, 18 n, 16 \bar{e} .
3. SO_2 .
4. Наибольшая — в MnS, наименьшая — в PbS.
5. а) $1,2 \cdot 10^{24}$; б) $6,0 \cdot 10^{22}$.
10. 56 л SO_2 .

§ 11

2. $1,8 \cdot 10^{20}$.
5. 8,4 л H_2S .
8. 3,5 л H_2S .

§ 12

5. 9,5% SO_2 .
8. 6,2% Na_2S , 4,4% NaHS.

§ 13

5. 9,2 М H_2SO_4 .
10. 448 мл.
13. 9,3% CuSO_4 .

§ 14

4. 6,75 кг As.
6. As.

§ 15

5. 112 л N_2 . В 560 раз.
8. 4 л NH_3 .

§ 16

2. 100 л NO, 125 л O_2 .
4. 16,5 л NH_3 .
5. 47,7% и 23,8 М NH_3 .
8. 45,8% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1,5% NH_3 .
10. 4,48 л NH_3 .
16. 32,1 г NH_4Cl и 177,9 г H_2O .

§ 17

9. 11,2 л N_2 .

§ 18

5. 45,8% Ag, 54,2% Cu.

7. 17 г $NaNO_3$.

8. 32 г S.

9. 28,75 г $LiNO_3$.

§ 19

3. 40 моль P.

9. 21,3 г P_2O_5 .

§ 20

5. 120 г.

6. 49 г.

10. 95%.

12. Можно.

13. 8,9% $H_4P_2O_7$.

§ 21

4. 360 г C_{60} .

5. 28,5 кг C.

§ 22

10. 89,3%.

12. 13,25 г Na_2CO_3 .

14. 18,7 мл раствора HNO_3 ,
3,2% $Ca(NO_3)_2$.

15. NH_4HCO_3 .

§ 23

7. 476 г C.

8. В 2 раза.

§ 24

11. $NaHCO_3$, 19,8%.

14. 250 г.

§ 25

5. $B_2H_6 + 3O_2 =$
 $= B_2O_3 + 3H_2O + 2040 \text{ кДж.}$

§ 26

3. 50,3 см.

4. 2,16 см.

9. 110 г Pb_3O_4 .

13. 64,4 кг Zn.

14. 33,6 м³ Cl_2 .

§ 27

5. 50% Zn, 50% Cu.

7. Cu : Au = 1,03 : 1.

8. Al.

9. NbO.

10. Cu_3Al .

12. 60% Zn, 40% Al.

13. 48,08 г.

§ 28

4. LiH.

6. Rb.

§ 29

3. NaCl.

4. 176 г.

10. 2,27 кг Ti.

12. Na_2O_2 .

§ 30

8. 815 кг Na_2CO_3 .

11. 30,5 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

12. 40,9%.

§ 31

4. 280 л O_2 .

§ 32

3. 72 кг Mg.

§ 33

5. 268,8 л H_2 .

7. Три и одну треть.

§ 34

7. 48 мг Ca.

8. 444 мг $CaCl_2$.

§ 35

10. 12,3 г AlN.

13. 96,4%.

14. 48,6% Al, 51,4% Cu.

§ 37

4. 452,2 кг Sn.

9. Cl₂O.

§ 39

3. 616 г Cr.

§ 40

12. 7,6 г Cr₂O₃.

13. 14,7 г K₂Cr₂O₇.

§ 41

7. В MnO₂.

10. 8,29 л Cl₂, 108,5 мл соляной кислоты.

§ 42

3. Fe₂O₃.

§ 43

7. 26,4 г FeS.

8. 89,6 л H₂.

9. 28 г.

§ 44

12. 30,78 г FeSO₄.

§ 45

11. 210 м³ SO₂.

13. 69,7% Cu, 30,3%

Cu(NO₃)₂.

15. 63% HNO₃.

18. 28 г.

§ 46

4. 71,4% Ag, 28,6% Zn.

11. 0,15 моль Ag,

0,45 моль Cu.

§ 47

8. $8,91 \cdot 10^{21}$ атомов Au.

§ 48

11. 62,4 г Zn.

§ 50

5. 11430 лет.

6. 6 млрд лет.

7. 7 α-распадов
и 4 β-распада.

§ 51

4. 1000 км/с.

5. д, г, б, а, в.

§ 53

6. Правильный треугольник
с атомом В в центре.

§ 54

8. 0,564 нм.

9. 4,03 г/см³.

§ 55

2. КЧ = 6.

3. 48% пустот.

4. КЧ = 12. 6 атомов на
ячейку.

§ 57

1. 242 кДж.

2. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 =$
 $= \text{SO}_3 + 171 \text{ кДж.}$

3. 643 г глюкозы.

§ 58

2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} =$
 $= 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 852 \text{ кДж.}$

3. 32 г SO₂.

4. -1,9 кДж/моль.

5. -66 кДж/моль.

$Q_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = -33 \text{ кДж/моль.}$

6. $Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = -44 \text{ кДж/моль}$.

8. $E(\text{N}-\text{H}) = 391 \text{ кДж/моль}$.

§ 60

2. $10^{15} \text{ Дж/(К} \cdot \text{с)}$.

3. $\Delta S_{\text{фотосинт}} = -262 \text{ Дж/К}$.

$\Delta S_{\text{окисл}} = +262 \text{ Дж/К}$.

§ 61

8. а) Увеличится в 3 раза;

б) увеличится в 6 раз; в) увели-

чится в 9 раз; г) не изме-

нится.

§ 62

3. В 7,84 раза.

4. 0,008 моль/(л · мин).

5. На 30 градусов.

6. 81 кДж/моль.

7. $E_A = 104 \text{ кДж/моль}$,

$k = 5,7 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$.

8. Двое суток.

§ 63

4. В 120 раз.

5. В $2,8 \cdot 10^{12}$ раз.

§ 64

5. $K = 2,16 \text{ (моль/л)}^2$.

6. $K = 3$.

7. $K = 24$.

8. В обратном.

10. В 2 раза.

11. 0,8 моль В.

§ 65

4. Выделяется.

$K_{400} = 2,1$;

$K_{500} = 0,45$.

§ 66

2. а) $\text{pH} = 2,0$;

б) $\text{pH} = 14,0$.

3. а) $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ М}$,

$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ М}$;

б) $[\text{H}^+] = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$,

$[\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ М}$;

в) $[\text{H}^+] = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ М}$,

$[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ М}$;

г) $[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ М}$,

$[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ М}$.

4. а) $\text{pH} = 1,0$; б) $\text{pH} = 4,6$;

в) $\text{pH} = 8,5$; г) $\text{pH} = -0,2$.

5. pH увеличился на 1.

6. $\text{pH} = 12,4$.

7. $\text{pH} = 1,2$.

356 мл раствора NaOH.

8. LiOH.

§ 67

3. $[\text{H}^+] = 0,22 \text{ М}$,

$K = 0,173$.

6. 4%.

7. а) $\text{pH} = 2,4$; б) $\text{pH} =$

$= 11,6$.

8. $[\text{H}^+] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$,

$\alpha = 1,2\%$.

9. 5,9 М NH_3 .

10. В 9 раз. pH увеличится

на 0,48.

11. 300 мл. pH увеличится

на 0,3.

12. $8,5 \cdot 10^{-29}$.

13. 150 л.

14. $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ М PbI}_2$.

§ 68

5. 1 ч.

6. 16,1 г Al.

7. 2,4% NaOH.

§ 69

9. 622 кг NH_4NO_3 .

10. 53,2%.

§ 70

5. 155 кг H_2SO_4 .

§ 71

7. 16 тыс. м³.

8. 1400 колонн.

9. 14 раз.

§ 78

9. 26 мл H₂O.

§ 81

6. 666 кг Ca(OH)₂.

§ 82

2. 38,4% и 60,7% .

5. Мочевина.

6. 2,53 г KNO₃.

§ 83

9. 3CaO · SiO₂.

§ 86

3. 6 молекул.

Теплоты образования веществ при 25 °С

Вещество	$Q_{\text{обр'}}$ кДж/моль	Вещество	$Q_{\text{обр'}}$ кДж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	1675	$\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}$	1207
$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	0	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	92
$\text{Br}_{2(\text{г})}$	-31	$\text{HI}_{(\text{г})}$	-24
$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	242
$\text{C}_{(\text{алмаз})}$	-2	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	286
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	75	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	21
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	-226	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	46
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	+55	$\text{NaCl}_{(\text{ТВ})}$	411
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	277	$\text{O}_{2(\text{г})}$	0
$\text{CO}_{(\text{г})}$	110	$\text{O}_{3(\text{г})}$	-143
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	393	$\text{SiO}_{2(\text{кварц})}$	906
$\text{CaO}_{(\text{ТВ})}$	635		

Константы диссоциации кислот и оснований при 25 °С

Кислота	$K_1 (pK_1)$	$K_2 (pK_2)$	$K_3 (pK_3)$
H ₂ SO ₄	—	$1,1 \cdot 10^{-2}$ (2,0)	
CCl ₃ COOH	$2,2 \cdot 10^{-2}$ (1,7)		
H ₂ SO ₃	$2,0 \cdot 10^{-2}$ (1,7)	$6,3 \cdot 10^{-8}$ (7,2)	
H ₃ PO ₄	$7,2 \cdot 10^{-3}$ (2,1)	$6,2 \cdot 10^{-8}$ (7,2)	$4,6 \cdot 10^{-13}$ (12,3)
HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$ (3,2)		
HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$ (3,3)		
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$ (3,7)		
CH ₃ COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$ (4,8)		
H ₂ CO ₃	$4,3 \cdot 10^{-7}$ (6,4)	$4,7 \cdot 10^{-11}$ (10,3)	
H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$ (7,0)	$1,2 \cdot 10^{-13}$ (12,9)	
HClO	$2,8 \cdot 10^{-8}$ (7,6)		
C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$ (10,0)		
H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$ (15,7)		
Ba(OH) ₂	—	0,23 (0,6)	
Ca(OH) ₂	—	$5,9 \cdot 10^{-2}$ (1,2)	
Fe(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$ (1,9)	$5,5 \cdot 10^{-8}$ (7,3)	
NH ₃	$1,7 \cdot 10^{-5}$ (4,8)		
Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-5}$ (4,9)	$4,9 \cdot 10^{-7}$ (4,3)	
Al(OH) ₃	$8,3 \cdot 10^{-9}$ (8,1)	$2,1 \cdot 10^{-9}$ (8,7)	$1,0 \cdot 10^{-9}$ (9,0)
Fe(OH) ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$ (10,3)	$1,8 \cdot 10^{-11}$ (10,7)	$1,5 \cdot 10^{-12}$ (11,8)

Произведения растворимости веществ при 25 °С

Вещество	ПР	Концентрация насыщенного раствора, моль/л
CaSO_4	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
MgCO_3	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Mg(OH)_2	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
CaCO_3	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
BaSO_4	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-25}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$
AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2S	$7,2 \cdot 10^{-50}$	$2,6 \cdot 10^{-17}$
CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$

Некоторые пищевые добавки

Пищевые красители			
Натуральные	Код	Синтетические	Код
Куркумины	E100	Тартразин	E102
Сахарный колер	E150	Жёлтый «солнечный закат»	E110
Каротин	E160		
Красный свекольный	E162	Понсо пунцовый	E124
Танин	E181	Синий блестящий	E143
		Чёрный блестящий	E151
Консерванты			
Сорбиновая кислота	E200	Формиат натрия	E237
Сорбат натрия	E201	Нитрит калия	E249
Бензойная кислота	E210	Нитрит натрия	E250
Бензоат натрия	E211	Нитрат натрия	E251
Метилпарабен*	E218	Нитрат калия	E252
Сульфит натрия	E221	Уксусная кислота	E260
Гидросульфит натрия	E222	Ацетат калия	E261
Антиокислители			
Аскорбиновая кислота	E300	Аскорбат калия	E303
Аскорбат натрия	E301	Лактат калия	E325
Аскорбат кальция	E302	Лимонная кислота	E330
Эмульгаторы			
Лецитин	E322	Эфиры	E473
Полисорбат 60	E435	сахарозы	
Подсластители			
Сорбит	E420	Сахарин	E954
Аспартам	E951	Ксилит	E967
Усилители вкуса			
Глутаминовая кислота	E620	Глутамат кальция	E623
Глутамат натрия	E621	Глутамат магния	E625
Глутамат калия	E622	Глицин	E640

* Метилвый эфир *n*-гидроксibenзойной кислоты.

Список литературы

1. Агафошин Н. П. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. — М.: Просвещение, 1982.
2. Алексинский В. Н. Занимательные опыты по химии. — М.: Химия, 1995.
3. Воронков М. Г., Рулев А. Ю. О химии и химиках и в шутку и всерьёз. — М.: Мнемозина, 2011.
4. Вступительные экзамены и олимпиады по химии. Опыт Московского университета. — М.: Изд-во МГУ, 2011.
5. Гольдфарб Я. Л., Ходаков Ю. В., Додонов Ю. Б. Сборник задач и упражнений по химии. — М.: Дрофа, 2005.
6. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. — Л.: Химия, 1985.
7. Ерёмин В. В. Теоретическая и математическая химия для школьников. — М.: МЦНМО, 2014.
8. Ерёмин В. В., Кузьменко Н. Е. Сборник задач и упражнений по химии. Школьный курс. — М.: Экзамен, 2007.
9. Кузьменко Н. Е., Ерёмин В. В., Попков В. А. Начала химии. — М.: Экзамен, 2013.
10. Леенсон И. А. Занимательная химия. — М.: Росмен, 2000.
11. Лисичкин Г. В., Бетанели В. И. Химики изобретают. — М.: Просвещение, 1990.
12. Мезенин Н. А. Занимательно о железе. — М.: Металлургия, 1985.
13. Раков Э. Вещества и люди. Заметки и очерки о химии. — М.: Академкнига, 2003.
14. Стёпин Б. Д., Аликберова Л. Ю. Занимательные задания и эффектные опыты по химии. — М.: Дрофа, 2006.
15. Титова И. М. Вещества и материалы в руках художника. — М.: Мирос, 1994.
16. Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы: пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1980.
17. Фримантл М. Химия в действии. В 2 т. — М.: Мир, 1998.
18. Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика. — М.: Мир, 1989.
19. Химия. Международная олимпиада в Москве. — М.: Дрофа, 2011.
20. Хоффман Р. Такой одинаковый и разный мир. — М.: Мир, 2001.
21. Шалимова Н. И. Чёрная металлургия — что это? — М.: Металлургия, 1986.
22. Штремплер Г. И. Химия на досуге. — М.: Просвещение, 1996.
23. Энциклопедия для детей. Т. 17: Химия. — М.: Аванта+, 2001.
24. Энциклопедия химических элементов. — М.: Дрофа, 2000.
25. Эпштейн Д. А. Химия в промышленности. — М.: Просвещение, 1983.
26. Эткинс П. Молекулы. — М.: Мир, 1991.

Интернет-ресурсы для внеклассной и самостоятельной работы

<http://elementy.ru/>

Научно-популярный проект «Элементы большой науки» (физика, химия, математика, астрономия, науки о жизни, науки о Земле). Новости науки, книги, научно-популярные статьи, лекции, энциклопедии.

<http://potential.org.ru/>

Сайт научно-популярного журнала «Потенциал». Журнал издаётся с 2005 г., с 2011 г. — раздел «Химия».

<http://www.hij.ru/>

Сайт научно-популярного журнала «Химия и жизнь», издаётся с 1965 г.

<http://www.chemnet.ru/rus/elibrary/>

Открытая электронная библиотека химического портала «Chemnet», содержит электронные учебные и информационные материалы для школьников и учителей. В ней можно найти учебники по общей и неорганической химии, органической химии, мультимедиа-материалы, а также задачи химических олимпиад с решениями, задачи вступительных экзаменов для абитуриентов, материалы для преподавателей по психологии и педагогике, яркие тематические коллекции видеороликов и интерактивных 3D-иллюстраций.

<http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>

Информационные материалы об олимпиадах: Московской городской, Всероссийской, Менделеевской, международной. Приведены задачи теоретических и экспериментальных туров, подробные решения, списки и фотографии победителей.

<http://chem.olymp.mioo.ru>

Система дистанционного обучения, направленная в первую очередь на подготовку к олимпиадам всех уровней — от школьных до международной. Сайт содержит огромное количество задач, сгруппированных как по темам, так и по олимпиадам. По всем основным разделам химии приведён теоретический материал и разобраны решения типовых задач.

<http://www.nanometer.ru/>

Портал по нанотехнологиям. Основная цель — развитие образования в области нанотехнологий и подготовка к интернет-олимпиаде по нанотехнологиям.

<http://webelements.com/>

Надёжная справочная информация о химических элементах и их свойствах.

<http://periodictable.ru/>

Русскоязычный сайт о свойствах химических элементов.

<http://www.cas.org/>

Сайт Chemical Abstract Service — самый авторитетный информационный в мире химии интернет-ресурс (сайт платный).

Примерные темы для проектной деятельности

1. Исследуем старые стёкла

Эксперты отличают стёкла XIX в. от более новых, используя ультрафиолетовые лучи. Старые стёкла в ультрафиолетовых лучах светятся зелёным светом (флуоресцируют), а обычное оконное стекло, сделанное в XX в. или в настоящее время, — нет. Что такое флуоресценция? В чём секрет флуоресценции старых стёкол?

2. Микроэлементы для растений

В состав комплексных витаминов входят микроэлементы — медь, марганец, цинк и др. Микроэлементы необходимы и растениям, в почве их часто не хватает. Предложите способы введения микроэлементов в почву.

3. Средство от гололёда

Зимой улицы крупных городов посыпают поваренной солью или хлоридом кальция. В соль добавляют поверхностно-активные вещества. Как влияет соль на среду нашего обитания (например, зелёные насаждения вдоль дорог, лапы домашних животных, подошвы обуви)? Чем это вызвано? Можно ли заменить используемые составы на менее вредные для окружающей среды, но также помогающие бороться с гололёдом?

4. Производим индикаторы

Известно, что сок черники или свёклы меняет свою окраску подобно лакмусу. Чем это вызвано? Найдите другие плоды и листья растений, сок которых можно использовать в качестве индикатора.

5. Нужно ли заменить синтетическую ваниль натуральной?

В качестве пищевой добавки в кондитерские изделия и в глазированные сырки используют ванилин. Природный ванилин получают из стручков ванили, а синтетический производят в лаборатории. В магазине можно приобрести как порошок ванилина, так и плоды ванили. Какому растению они принадлежат? Постарайтесь из стручков ванили выделить ванилин и сравните его с синтетическим. Изложите свои соображения о целесообразности использования натуральной ванили вместо синтетической.

6. Готовим масляную краску

Масляная краска представляет собой суспензию окрашенного вещества (пигмента) в органическом связующем. Выберите цвет, который вам нравится, и подберите пигменты, которые позволяют его получить. Изучите промышленные технологии изготовления краски. Попробуйте получить краску в лаборатории.

7. Готовим состав для снятия ржавчины

Известно, что очистить железо от ржавчины легко при помощи ортофосфорной кислоты. Как это объяснить? Можно ли заменить её другими кислотами или солями фосфорной кислоты?

8. Исследуем взаимодействие медного купороса с содой

Изучите, что образуется при сливании растворов медного купороса и карбоната натрия (а также гидрокарбоната натрия), используя различные условия (температура, концентрация) и разный порядок соединения реагентов. Реакцию среды контролируйте при помощи универсального индикатора. Изучите цвет полученных осадков, а также исследуйте характер их взаимодействия с кислотами и разложение при нагревании. Изучив литературу, выскажите предположения о составе полученных веществ.

9. Готовим термокраски

Термокрасками называют вещества, обратимо изменяющие цвет при нагревании. Такими свойствами обладают комплексы хлорида кобальта(II) с уротропином. Изучите литературу, получите комплексы, продемонстрируйте изменение окраски, найдите объяснение этому факту. Попробуйте изготовить температурный сенсор или термокарандаш (сделанная им на фарфоре или стекле надпись изменяет цвет при нагревании). Попробуйте заменить хлорид-ионы в комплексе на другие анионы и изучить, как это влияет на окраску вещества.

10. Растим дендриты

Дендритами называют сложнокристаллические образования древовидной (ветвящейся) структуры. Такие кристаллы вырастают при вытеснении одного металла другим из растворов их солей. Попробуйте получить дендриты олова, свинца, меди, серебра, висмута и других металлов. Приготовьте фотоальбом дендритов, исследуйте их свойства.

11. Готовим магнитные жидкости

Магнитные жидкости, или жидкости с ферромагнитными свойствами, подобно железным предметам, притягиваются магнитом. На основе каких веществ делают ферромагнитные жидкости? Где они применяются? Соберите литературу и приготовьте одну из подобных жидкостей в школьной лаборатории.

12. Изучаем вклад российских химиков в развитие науки

Изучите историю развития химии в XIX в., выработайте критерии, позволяющие оценить вклад учёных в развитие науки. Отберите 50 фамилий наиболее известных химиков, примените к ним выработанные вами критерии и составьте рейтинг. Наверняка среди них окажутся русские химики. Подготовьте сообщения о пяти учёных с самым высоким рейтингом.

13. Изучаем лёд

Изучите по литературным источникам модификации льда. Как построен обычный лёд? Рассмотрите под микроскопом форму различных снежинок. Объясните, что общего в их строении. Смоделируйте на компьютере структуру нескольких снежинок.

14. Окрашенная поваренная соль

В природе встречается поваренная соль не только бесцветная, но и окрашенная в разные цвета. Изучив литературу, выясните, в какие именно цвета и чем вызвана окраска. Попробуйте вырастить окрашенные кристаллы поваренной соли в лаборатории, а также изменить форму кристаллов.

15. Собираем коллекцию минералов

Целью данного проекта является сбор самостоятельной коллекции или пополнение школьной коллекции минералов. Желательно сузить тему до минералов определённого элемента (железа, меди, цинка) или заниматься сбором минералов, встречающихся в данной местности. Учащиеся должны охарактеризовать свойства собранных минералов как физические, так и химические, найти информацию об использовании их в народном хозяйстве.

16. Химическая радуга

Задача данного проекта — собрать коллекцию химических соединений (получить их самостоятельно или найти в готовом виде в кабинете химии), окраска которых соответствует всем цветам спектра. Постарайтесь собрать максимальное число веществ, которые представили бы весь цветовой круг. Не забывайте, что окраска некоторых кристаллов меняется при их растирании в порошок.

17. Возникновение окраски в растворе

Задача проекта — найти максимальное количество реакций, в которых при сливании двух бесцветных или слабо окрашенных растворов возникает яркая окраска или выпадает яркий осадок. Полученные осадки или растворы надо разместить в спектр (наподобие радуги). Постарайтесь подобрать реакции для получения всех основных цветов спектра. Презентацию проекта необходимо совместить с демонстрацией опытов.

Как работать над проектом (памятка для ученика)

Памятка 1. Этапы поиска путей решения проблемы

1. Выявление проблемы (противоречия между старым и новым знанием, конфликта точек зрения, ситуации неопределённости).
2. Выдвижение гипотезы решения проблемы.
3. Проверка гипотезы: выбор методов, отбор источников информации, получение и интерпретация результатов.
4. Подтверждение или опровержение гипотезы. При опровержении — выдвижение новой гипотезы.

Памятка 2. Этапы работы над проектом. Цель проектной деятельности — создание нового материального или нематериального продукта

1. Выбор тематики.
2. Определение задач, которые необходимо решить для создания продукта.
3. Планирование деятельности по решению задач.
4. Работа над проектом.
5. Оформление результатов работы.
6. Презентация проекта.

Памятка 3. Этапы проведения исследования. Цель исследовательской деятельности — создание нового знания

1. Выбор темы.
2. Определение задач, которые необходимо решить.
3. Выдвижение гипотезы, позволяющей решить поставленные задачи.
4. Проверка гипотезы: выбор методов, отбор источников информации, получение и интерпретация результатов.
5. Оформление результатов работы.
6. Защита проекта.

Памятка 4. Некоторые критерии оценки проекта и исследования

1. Значимость и актуальность темы.
2. Активность участников проекта, исследования.
3. Глубина проникновения в проблему.
4. Качество представления и оформления результатов.
5. Качество презентации.

Темы для дискуссий

К главе 1

1. Сколько аллотропных модификаций у углерода?
2. Правильно ли пластическую серу называть простым веществом?
3. Какой из галогенов более сильный окислитель при н. у. — хлор или бром?
4. Правильно ли запрещать продажу бертолетовой соли, но выпускать пиротехнику на её основе?
5. Какой учёный открыл кислород?

К главам 2—4

1. Можно ли отнести к металлам мышьяк, сурьму, олово, германий?
2. Всегда ли блеск свидетельствует о металлической связи?
3. Обсудите границы применимости термина «амфотерность» в органической и неорганической химии.
4. Можно ли называть сплавы химическими соединениями?
5. Есть ли однозначная связь между рыночной ценой на металл и его распространённостью в природе?
6. Правильно ли относить цинк к переходным элементам?

К главам 5—7

1. Существует ли начало и конец у Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева?
2. Есть ли чёткие границы между ковалентной и ионной связью?
3. Можно ли создать гальванический или топливный элемент на основе любой окислительно-восстановительной реакции?
4. Можно ли создать экологически безопасное производство?

К главам 8—10

1. Сжигание мусора — преимущества и недостатки.
2. Есть ли альтернатива углеводородному топливу?
3. Водородная энергетика — за и против.
4. Правильно ли заменять в продуктах питания природные соединения (ванилин, например) их синтетическими аналогами?
5. Перспективна ли профессия химика в нашей стране и за рубежом?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
------------------	---

Глава 1. Неметаллы

§ 1. Классификация простых веществ. Водород	5
§ 2. Галогены	9
§ 3. Хлор.....	12
§ 4. Кислородные соединения хлора	21
§ 5. Хлороводород. Соляная кислота	25
§ 6. Фтор, бром, иод и их соединения	29
§ 7. Халькогены.....	34
§ 8. Озон — аллотропная модификация кислорода.	36
§ 9. Пероксид водорода и его производные	40
§ 10. Сера	43
§ 11. Сероводород. Сульфиды	48
§ 12. Сернистый газ	52
§ 13. Серный ангидрид и серная кислота	55
§ 14. Элементы подгруппы азота	63
§ 15. Азот	66
§ 16. Аммиак и соли аммония	69
§ 17. Оксиды азота.....	79
§ 18. Азотная кислота и её соли	83
§ 19. Фосфор	89
§ 20. Фосфорный ангидрид и фосфорные кислоты	93
§ 21. Углерод	96
§ 22. Соединения углерода	103
§ 23. Кремний	111
§ 24. Соединения кремния	113
§ 25. Бор	119

Глава 2. Общие свойства металлов

§ 26. Свойства и методы получения металлов	121
§ 27. Сплавы.....	127

Глава 3. Металлы главных подгрупп

§ 28. Общая характеристика щелочных металлов	132
§ 29. Натрий и калий.....	136
§ 30. Соединения натрия и калия.....	140
§ 31. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы	145
§ 32. Магний и его соединения	148
§ 33. Кальций и его соединения	152

§ 34.	Жёсткость воды и способы её устранения	158
§ 35.	Алюминий — химический элемент и простое вещество	162
§ 36.	Соединения алюминия	170
§ 37.	Олово и свинец	173

Глава 4. Металлы побочных подгрупп

§ 38.	Общая характеристика переходных металлов	180
§ 39.	Хром	186
§ 40.	Соединения хрома. Зависимость кислотно- основных и окислительно-восстановительных свойств от степени окисления металла	189
§ 41.	Марганец	195
§ 42.	Железо как химический элемент	200
§ 43.	Железо — простое вещество	203
§ 44.	Соединения железа	207
§ 45.	Медь	211
§ 46.	Серебро	217
§ 47.	Золото	219
§ 48.	Цинк	222
§ 49.	Ртуть	225

Глава 5. Строение вещества

§ 50.	Ядро атома. Ядерные реакции	228
§ 51.	Элементарные понятия квантовой механики	234
§ 52.	Электронные конфигурации атомов	238
§ 53.	Ковалентная связь и строение молекул	245
§ 54.	Ионная связь. Строение ионных кристаллов	250
§ 55.	Металлическая связь. Кристаллические решётки металлов	255
§ 56.	Межмолекулярные взаимодействия	258

Глава 6. Теоретическое описание химических реакций

§ 57.	Тепловые эффекты химических реакций	264
§ 58.	Закон Гесса	268
§ 59.	Энтропия. Второй закон термодинамики	274
§ 60.	Энергия Гиббса и критерии самопроизвольности химических реакций	277
§ 61.	Скорость химической реакции. Закон действующих масс	282
§ 62.	Зависимость скорости реакции от температуры.	289
§ 63.	Катализ. Катализаторы	293
§ 64.	Химическое равновесие. Константа равновесия.	298
§ 65.	Принцип Ле Шателье	305

§ 66.	Ионное произведение воды.	
	Водородный показатель	310
§ 67.	Химическое равновесие в растворах	313
§ 68.	Химические источники тока. Электролиз	319

Глава 7. Химическая технология

§ 69.	Научные принципы организации химического производства	325
§ 70.	Производство серной кислоты	328
§ 71.	Производство аммиака	336
§ 72.	Производство чугуна	339
§ 73.	Производство стали	344
§ 74.	Промышленный органический синтез	350
§ 75.	Химическое загрязнение окружающей среды. «Зелёная» химия	357

Глава 8. Химия в повседневной жизни

§ 76.	Химия пищи	362
§ 77.	Лекарственные средства	372
§ 78.	Косметические и парфюмерные средства	381
§ 79.	Бытовая химия	388
§ 80.	Пигменты и краски	397

Глава 9. Химия на службе общества

§ 81.	Химия в строительстве	409
§ 82.	Химия в сельском хозяйстве	416
§ 83.	Неорганические материалы	421

Глава 10. Химия в современной науке

§ 84.	Особенности современной науки	429
§ 85.	Методология научного исследования	431
§ 86.	Источники химической информации	435
	Практикум	437
	Занимательные опыты и синтезы	448
	Ответы к расчётным задачам	460
	Приложения	465
	За страницами учебника	469
	Проектная деятельность	471

РОССИЙСКИЙ УЧЕБНИК

Учебное издание

Еремин Вадим Владимирович
Кузьменко Николай Егорович
Дроздов Андрей Анатольевич
Лунин Валерий Васильевич

ХИМИЯ

Углубленный уровень

11 класс

Учебник

Зав. редакцией *Т. Д. Гамбурцева*
Ответственный редактор *Т. Д. Гамбурцева*
Художественный редактор *О. А. Новотоцких*
Художественное оформление *Ю. В. Христин*
Технический редактор *И. В. Грибкова*
Компьютерная верстка *С. Л. Мамедова*
Корректор *Е. Е. Никулина*

Подписано к печати 05.03.18. Формат 60 × 90 ¹/₁₆.

Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 29,0. Тираж 1500 экз. Заказ № .

ООО «ДРОФА». 123308, Москва, ул. Зорге, дом 1, офис № 313.



rosuchebnik.rf/metod

Предложения и замечания по содержанию и оформлению книги
можно отправлять по электронному адресу: expert@rosuchebnik.ru

По вопросам приобретения продукции издательства обращайтесь:
тел.: 8-800-700-64-83; e-mail: sales@rosuchebnik.ru

Электронные формы учебников, другие электронные материалы и сервисы:
LECTA.ru, тел.: 8-800-555-46-68

В помощь учителю и ученику: регулярно пополняемая библиотека дополнительных материалов к урокам, конкурсы и акции с поощрением победителей, рабочие программы, вебинары и видеозаписи открытых уроков rosuchebnik.rf/metod

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ													
		А I В		А II В		А III В		А IV В		А V В		А VI В		А VII В	
1	1	H 1,0079 1s ¹ Водород													
2	2	Li 6,941 2s ¹ Литий		Be 9,01218 2s ² Бериллий		B 10,81 2s ² 2p ¹ Бор		C 12,011 2s ² 2p ² Углерод		N 14,007 2s ² 2p ³ Азот		O 15,999 2s ² 2p ⁴ Кислород		F 18,998 2s ² 2p ⁵ Фтор	
3	3	Na 22,9898 3s ¹ Натрий		Mg 24,305 3s ² Магний		Al 26,9815 3s ² 3p ¹ Алюминий		Si 28,0855 3s ² 3p ² Кремний		P 30,9738 3s ² 3p ³ Фосфор		S 32,06 3s ² 3p ⁴ Сера		Cl 35,453 3s ² 3p ⁵ Хлор	
4	4	K 39,0983 4s ¹ Калий		Ca 40,08 4s ² Кальций		Sc 44,9559 3d ¹ 4s ² Скандий		Ti 47,88 3d ² 4s ² Титан		V 50,9415 3d ³ 4s ² Ванадий		Cr 51,9961 3d ⁵ 4s ¹ Хром		Mn 54,938 3d ⁵ 4s ² Марганец	
	5	Cu 63,546 3d ¹⁰ 4s ¹ Медь		Zn 65,39 3d ¹⁰ 4s ² Цинк		Ga 69,72 4s ² 4p ¹ Галлий		Ge 72,59 4s ² 4p ² Германий		As 74,9216 4s ² 4p ³ Мышьяк		Se 78,96 4s ² 4p ⁴ Селен		Br 79,904 4s ² 4p ⁵ Бром	
5	6	Rb 85,4678 5s ¹ Рубидий		Sr 87,62 5s ² Стронций		Y 88,9059 4d ¹ 5s ² Иттрий		Zr 91,224 4d ² 5s ² Цирконий		Nb 92,9064 4d ⁴ 5s ¹ Ниобий		Mo 95,94 4d ⁵ 5s ¹ Молибден		Tc 98,9062 4d ⁵ 5s ² Технеций	
	7	Ag 107,868 4d ¹⁰ 5s ¹ Серебро		Cd 112,41 4d ¹⁰ 5s ² Кадмий		In 114,82 5s ² 5p ¹ Индий		Sn 118,69 5s ² 5p ² Олово		Sb 121,76 5s ² 5p ³ Мышьяк		Te 127,60 5s ² 5p ⁴ Теллур		I 126,905 5s ² 5p ⁵ Йод	
6	8	Cs 132,905 6s ¹ Цезий		Ba 137,33 6s ² Барий		La* 138,905 5d ¹ 6s ² Лантан		Hf 178,49 5d ² 6s ² Гафний		Ta 180,948 5d ³ 6s ² Тантал		W 183,84 5d ⁴ 6s ² Вольфрам		Re 186,207 5d ⁵ 6s ² Рений	
	9	Au 196,967 5d ¹⁰ 6s ¹ Золото		Hg 200,59 5d ¹⁰ 6s ² Ртуть		Tl 204,383 6s ² 6p ¹ Таллий		Pb 207,2 6s ² 6p ² Свинец		Bi 208,98 6s ² 6p ³ Висмут		Po 209 6s ² 6p ⁴ Полоний		At 210 6s ² 6p ⁵ Астат	
7	10	Fr [223] 7s ¹ Франций		Ra [226] 7s ² Радий		Ac** [227] 6d ¹ 7s ² Актиний		Rf [261] 6d ² 7s ² Резерфордий		Db [262] 6d ³ 7s ² Дубний		Sg [266] 6d ⁴ 7s ² Сегбий		Bh [264] 6d ⁵ 7s ² Бергвий	
	11	Rg [280] Рентгений		Cn [285] Коперниций		Nh [284] Нихоний		Fl [289] Флеровий		Mc [288] Масковий		Lv [293] Ливерморий		Ts [294] Теннесси	
ФОРМУЛА ВЫСШЕГО ОКСИДА		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		R ₂ O ₇		R ₂ O ₉	
ФОРМУЛА ЛЕТАЧЕГО ВОДОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ		RH ₂		RH ₄		RH ₃		RH ₄		RH ₃		RH ₃		RH ₃	

*Лантаноиды

58 Ce 140,12 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Церий	59 Pr 140,908 4f ³ 6s ² Празеодим	60 Nd 144,24 4f ⁴ 6s ² Неодим	61 Pm [145] 4f ⁵ 6s ² Прометий	62 Sm 150,36 4f ⁶ 6s ² Самарий	63 Eu 151,96 4f ⁷ 6s ² Европий	64 Gd 157,25 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Гадолиний
--	---	---	--	--	--	--

**Актиноиды

90 Th 232,038 6d ² 7s ² Торий	91 Pa [231] 5f ² 6d ¹ 7s ² Протактиний	92 U 238,029 5f ³ 6d ¹ 7s ² Уран	93 Np [237] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Нептуний	94 Pu [244] 5f ⁶ 7s ² Плутоний	95 Am [243] 5f ⁷ 7s ² Америций	96 Cm [247] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Кюрий
---	---	---	--	--	--	---

СКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ГРУППЫ

V B		A VI B		A VII B		A	VIII		B
				H		He	<div> <p>Относительная атомная масса</p> <p>Порядковый (атомный) номер</p> <p>Конфигурация валентных электронов</p> <p>Название</p> <p>Распределение электронов по уровням</p> </div>		
<div> <p>14,0067</p> <p>$2s^2 2p^3$</p> <p>Азот</p> </div>		<div> <p>15,9994</p> <p>$2s^2 2p^4$</p> <p>Кислород</p> </div>		<div> <p>18,9984</p> <p>$2s^2 2p^5$</p> <p>Фтор</p> </div>		<div> <p>20,179</p> <p>$2s^2 2p^6$</p> <p>Неон</p> </div>			<div> <p>1,0079</p> <p>$1s^1$</p> <p>Водород</p> </div>
<div> <p>30,9738</p> <p>$3s^2 3p^3$</p> <p>Фосфор</p> </div>		<div> <p>32,06</p> <p>$3s^2 3p^4$</p> <p>Сера</p> </div>		<div> <p>35,453</p> <p>$3s^2 3p^5$</p> <p>Хлор</p> </div>		<div> <p>39,948</p> <p>$3s^2 3p^6$</p> <p>Аргон</p> </div>			
<div> <p>51,996</p> <p>$3d^5 4s^1$</p> <p>Хром</p> </div>		<div> <p>52,00</p> <p>$3d^5 4s^2$</p> <p>Мanganец</p> </div>		<div> <p>54,938</p> <p>$3d^5 4s^2$</p> <p>Железо</p> </div>		<div> <p>58,9332</p> <p>$3d^7 4s^2$</p> <p>Кобальт</p> </div>	<div> <p>58,69</p> <p>$3d^8 4s^2$</p> <p>Никель</p> </div>		
<div> <p>74,9216</p> <p>$4s^2 4p^3$</p> <p>Мышьяк</p> </div>		<div> <p>78,96</p> <p>$4s^2 4p^4$</p> <p>Селен</p> </div>		<div> <p>79,904</p> <p>$4s^2 4p^5$</p> <p>Бром</p> </div>		<div> <p>83,80</p> <p>$4s^2 4p^6$</p> <p>Криптон</p> </div>			
<div> <p>95,94</p> <p>$4d^5 5s^1$</p> <p>Молибден</p> </div>		<div> <p>95,94</p> <p>$4d^5 5s^2$</p> <p>Технеций</p> </div>		<div> <p>101,07</p> <p>$4d^7 5s^1$</p> <p>Рутений</p> </div>		<div> <p>102,905</p> <p>$4d^7 5s^1$</p> <p>Родий</p> </div>	<div> <p>106,42</p> <p>$4d^8 5s^0$</p> <p>Палладий</p> </div>		
<div> <p>121,75</p> <p>$5s^2 5p^3$</p> <p>Сурьма</p> </div>		<div> <p>127,60</p> <p>$5s^2 5p^4$</p> <p>Теллур</p> </div>		<div> <p>126,904</p> <p>$5s^2 5p^5$</p> <p>Иод</p> </div>		<div> <p>131,29</p> <p>$5s^2 5p^6$</p> <p>Ксенон</p> </div>			
<div> <p>186,207</p> <p>$5d^5 6s^2$</p> <p>Рений</p> </div>		<div> <p>186,207</p> <p>$5d^5 6s^2$</p> <p>Осмий</p> </div>		<div> <p>192,22</p> <p>$5d^7 6s^2$</p> <p>Иридий</p> </div>		<div> <p>192,22</p> <p>$5d^7 6s^2$</p> <p>Платина</p> </div>			
<div> <p>208,980</p> <p>$6s^2 6p^3$</p> <p>Висмут</p> </div>		<div> <p>209</p> <p>$6s^2 6p^4$</p> <p>Полоний</p> </div>		<div> <p>210</p> <p>$6s^2 6p^5$</p> <p>Астат</p> </div>		<div> <p>222</p> <p>$6s^2 6p^6$</p> <p>Радон</p> </div>			
<div> <p>106</p> <p>$6d^4 7s^2$</p> <p>Сибборгий</p> </div>		<div> <p>107</p> <p>$6d^5 7s^2$</p> <p>Борий</p> </div>		<div> <p>108</p> <p>$6d^6 7s^2$</p> <p>Гассий</p> </div>		<div> <p>109</p> <p>$6d^7 7s^2$</p> <p>Мейтнерий</p> </div>	<div> <p>110</p> <p>$6d^8 7s^1$</p> <p>Дармштадтий</p> </div>		
<div> <p>115</p> <p>[288]</p> <p>Московский</p> </div>		<div> <p>116</p> <p>[293]</p> <p>Ливерморий</p> </div>		<div> <p>117</p> <p>[294]</p> <p>Теннессин</p> </div>		<div> <p>118</p> <p>[294]</p> <p>Оганесон</p> </div>			
R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄			
RH ₃		RH ₂		RH					

<div> <p>65</p> <p>158,925</p> <p>$4f^9 6s^2$</p> <p>Тербий</p> </div>	<div> <p>66</p> <p>162,50</p> <p>$4f^{10} 6s^2$</p> <p>Диспрозий</p> </div>	<div> <p>67</p> <p>164,930</p> <p>$4f^{11} 6s^2$</p> <p>Гольмий</p> </div>	<div> <p>68</p> <p>167,26</p> <p>$4f^{12} 6s^2$</p> <p>Эрбий</p> </div>	<div> <p>69</p> <p>168,934</p> <p>$4f^{13} 6s^2$</p> <p>Тулий</p> </div>	<div> <p>70</p> <p>173,04</p> <p>$4f^{14} 6s^2$</p> <p>Иттербий</p> </div>	<div> <p>71</p> <p>174,967</p> <p>$4f^{14} 5d^1 6s^2$</p> <p>Лютеций</p> </div>
<div> <p>97</p> <p>[247]</p> <p>$5f^9 6d^1 7s^2$</p> <p>Берклий</p> </div>	<div> <p>98</p> <p>[251]</p> <p>$5f^{10} 7s^2$</p> <p>Калифорний</p> </div>	<div> <p>99</p> <p>[252]</p> <p>$5f^{11} 7s^2$</p> <p>Эйнштейний</p> </div>	<div> <p>100</p> <p>[257]</p> <p>$5f^{12} 7s^2$</p> <p>Фермий</p> </div>	<div> <p>101</p> <p>[260]</p> <p>$5f^{13} 7s^2$</p> <p>Менделевий</p> </div>	<div> <p>102</p> <p>[259]</p> <p>$5f^{14} 7s^2$</p> <p>Нобелий</p> </div>	<div> <p>103</p> <p>[262]</p> <p>$5f^{14} 6d^1 7s^2$</p> <p>Лоуренсий</p> </div>