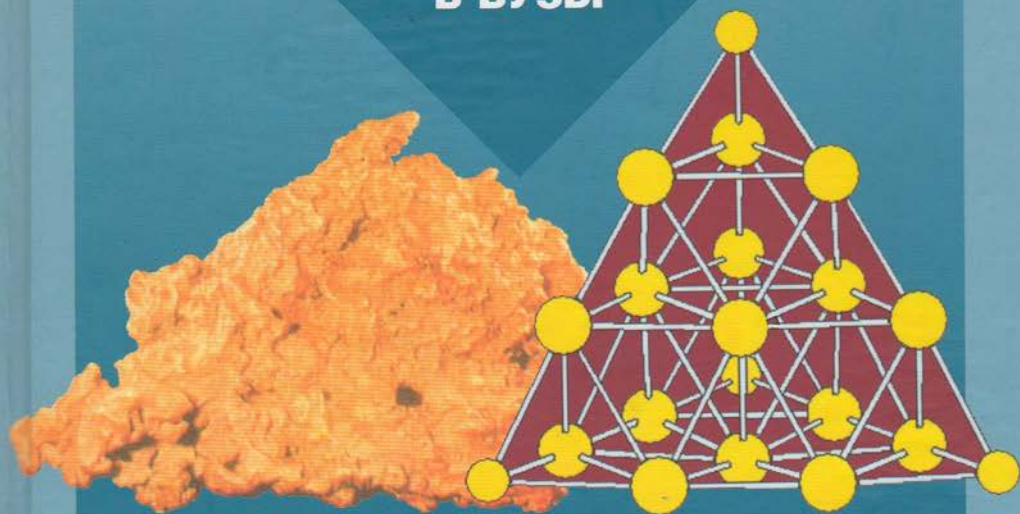


Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков

ХИМИЯ

ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ
СТАРШИХ
КЛАССОВ
И
ПОСТУПАЮЩИХ
В ВУЗЫ



Издательство
Московского университета



Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков

ХИМИЯ

для школьников
старших
классов
и поступающих
в вузы



Издательство
Московского
университета

Москва
2008



УДК 54(075.3)
ББК 24я729
К 89

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.
К 89 Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы: Учебное пособие. — М.: Изд-во МГУ; «Печатные традиции», 2008. — 480 с.; ил.

ISBN 978-5-211-05357-1 (Изд-во МГУ)

ISBN 978-5-91561-003-2 («Печатные традиции»)

В данном пособии приводится теоретический материал по всем разделам курса химии. Оно содержит около 1500 экзаменационных задач, вопросов и упражнений с подробными решениями и ответами. Диапазон сложности задач достаточно широк — от самых простых до очень сложных.

Книга предназначена для учащихся старших классов, абитуриентов и учителей химии.

УДК 54(075.3)
ББК 24я729

ISBN 978-5-211-05357-1(Изд-во МГУ) © Н.Е.Кузьменко, В.В.Еремин,
ISBN 978-5-91561-003-2(«Печатные традиции») © В.А. Попков, 2008
© Издательство Московского университета, 2008

Настоящая книга является универсальным пособием, в котором объединен теоретический материал и экзаменационные задачи по химии.

Необходимость создания такого пособия вызвана тем, что в ведущих вузах России (Московский государственный университет, Санкт-Петербургский университет, Казанский университет, Новосибирский университет, Красноярский университет, Ростовский университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, Российский университет дружбы народов) получила широкое распространение система *письменных* вступительных экзаменов по химии. Первые годы экзаменов показали, что большинство абитуриентов не умеют эффективно решать задачи. Поэтому мы пришли к выводу, что хорошее пособие по химии должно, помимо теоретических разделов, содержать большой набор задач и описывать основные приемы их решения.

Прошедшие годы показали правильность такого вывода. Эта книга выдержала уже несколько изданий. В ней содержится около 1500 задач, вопросов и упражнений по всем разделам программы вступительных экзаменов по химии. *Абсолютно все задачи являются экзаменационными.* Пособие обобщает многолетний опыт письменных экзаменов по химии в Московском государственном университете, Московской медицинской академии, Казанском медицинском институте и ряде других вузов. В этом смысле его можно рассматривать как справочник, содержащий основные типы задач для письменного экзамена. *Учащийся, решивший самостоятельно хотя бы половину задач из этой книги, не будет иметь никаких проблем на экзамене по химии в любом вузе России.*

Наша книга отличается от других тем, что *все задачи* в ней *разбиты на три уровня* — очень простой, средний и очень сложный, поэтому она предназначена для широкого круга учащихся — от школьников, начинающих изучать химию, до медалистов. Некоторые очень сложные задачи могут быть использованы на младших курсах университетов.

Теоретический материал в книге построен в соответствии с примерной программой по химии для поступающих в университеты, которая приведена в конце пособия. Поскольку пособие ориентировано главным образом на практическую подготовку, теория изложена достаточно

кратко. Теоретический материал в основном написал проф. Н.Е. Кузьменко (§ 1–15, 17–23); § 26, 27 написал проф. В.В. Еремин, § 24 и 25 — проф. В.А. Попков, отобрали задачи и распределили их по уровням В.А. Попков и В.В. Еремин, решения задач (гл. IV) сделаны В.В. Ереминым и Н.Е. Кузьменко. Подавляющее большинство задач в книге принадлежит авторам.

Настоящее издание дополнено задачами из реальных экзаменационных билетов в МГУ и ММА за последние несколько лет. Кроме того, переработке и исправлению подверглись некоторые теоретические разделы.

Авторы выражают признательность своим друзьям и коллегам, без которых это пособие не было бы написано. Часть задач в книге принадлежит сотрудникам МГУ: доц. С.С. Чуранову, доц. С.Б. Осину, проф. А.В. Шевелькову, доц. Ф.Н. Путилину, проф. Н.В. Зыку, а также сотрудникам ММА: проф. С.А. Пузакову, проф. В.Ю. Решетняку и доц. А.П. Лузину.

Рисунок для переплета любезно предоставлен канд. хим. наук Д.А. Пичугиной; слева — фотография самого крупного в мире самородка золота (знаменитый «Большой треугольник» массой свыше 36 кг, хранится в Алмазном фонде Московского Кремля), справа — фрагмент структуры кластера золота Au₂₀.

Авторы будут признательны читателям за любые замечания и пожелания, присланные по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, химический факультет. Наши электронные адреса:

nek@educ.chem.msu.ru

vadim@educ.chem.msu.ru

Н.Е. Кузьменко

В.В. Еремин

В.А. Попков

Сентябрь 2006 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

§ 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

Важнейшей и интереснейшей частью современного естествознания является *химия* — наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга.

Предметом химии являются вещества, из которых состоит окружающий нас мир. К настоящему времени известно примерно десять миллионов веществ, и это число непрерывно увеличивается. Все вещества изучаются, классифицируются и получают свое название.

Превращения одних веществ в другие принято называть *химическими реакциями (химическими явлениями)*, которые отличаются от *физических явлений*; например, горение водорода в атмосфере кислорода, в результате которого образуется вода, — это химическая реакция, а плавление льда и переход его в жидкую воду или испарение воды в результате кипения — это физические процессы.

Все химические вещества состоят из *частиц*, классификация которых в химии (и физике!) достаточно сложна; химические превращения связывают прежде всего с такими частицами, как *атом, молекула, ядро, электрон, протон, нейтрон, атомные и молекулярные ионы, радикалы*. Принято считать, что *атом* — это наименьшая химическая частица вещества, хотя, как мы знаем, каждый атом состоит из так называемых элементарных частиц. В следующем разделе будет показано, что свойства атома и характер его взаимодействия с другими атомами достаточно просто и достаточно точно можно объяснить моделью, в соответствии с которой атом состоит из определенного числа протонов *p*, нейтронов *n* и электронов *e*.

Атом — электронейтральная система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра (образованного протонами и нейтронами) и электронов.

Хотя атомы образуются при взаимодействии всего лишь трех типов элементарных частиц, при их сочетании возникает большой набор разнообразных устойчивых или неустойчивых (*радиоактивных!*) систем.

При этом выяснилось, что всю совокупность образовавшихся таким образом атомов легко классифицировать всего лишь по одному параметру — *заряду ядра Z*.

Определенный вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом ядра, называется *химическим элементом*. Каждый элемент имеет свое *название* и свой *символ*, например элементы гелий He, медь Cu, фосфор P и т.д. (см. периодическую таблицу).

Наименование и символы элементов — химическая азбука, позволяющая описать состав любого вещества *химической формулой*.

Следующей, более сложной после атома частицей может рассматриваться *молекула*.

Молекула — это электронейтральная наименьшая совокупность атомов, образующих определенную структуру посредством химических связей. Природа химических связей имеет электростатический характер и будет рассмотрена в третьей главе.

Молекулы могут содержать атомы только одного элемента, например молекула кислорода содержит два атома кислорода и описывается формулой O_2 , молекула озона состоит из трех атомов кислорода — O_3 , молекула белого фосфора — из четырех атомов фосфора P_4 , молекула брома — из двух атомов Br_2 и т.д.; такие вещества называют *простыми веществами*.

В настоящее время известно 112 элементов, а число образуемых ими простых веществ около 400. Такое различие объясняется *способностью того или иного элемента существовать в виде различных простых веществ*, отличающихся по свойствам. Это явление получило название *аллотропия*. Упомянутые выше аллотропные формы элемента кислорода отличаются числом атомов в их молекулах. Аллотропные формы элемента углерода — алмаз, графит, карбин и фуллерен — отличаются строением их кристаллических решеток.

Вещества, молекулы которых состоят из атомов разных элементов, называют *сложными веществами* или *химическими соединениями*, например оксид водорода (вода) H_2O , азотная кислота HNO_3 , глюкоза $C_6H_{12}O_6$ и т.д.

Таблица 1.1

Типы химических реакций

Реакция	Общая схема	Примеры реакций, протекающих без изменения степени окисления элементов	Примеры окислительно-восстановительных реакций
Соединение	$A + B = AB$	$CaO + CO_2 = CaCO_3$ $C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$
Разложение	$AB = A + B$	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$	$2H_2O = 2H_2 + O_2$ $Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$
Замещение	$AB + C = AC + B$	—	$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ $Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
Обмен (обменное разложение)	$AB + CD = AD + CB$	$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$	—

Наличие химических формул для всех веществ позволяет изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений*. В таблице 1.1 приведены основные типы химических реакций.

Наиболее характерными *признаками химической реакции* являются следующие внешние изменения реакционной среды: 1) выделение газа; 2) образование осадка; 3) изменение окраски; 4) выделение или поглощение теплоты. Более детально особенности протекания химических реакций рассмотрены в § 7.

Основные стехиометрические законы химии

Атомно-молекулярная теория

Стехиометрия — раздел химии, в котором рассматриваются массовые или объемные отношения между реагирующими веществами. Исключительное значение для развития химии имело установление трех основных стехиометрических законов.

1) *Закон сохранения массы веществ* (М.В. Ломоносов, 1748–1756 гг.; А. Лавуазье, 1777 г.).

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.

2) *Закон постоянства состава* (Ж.Л. Пруст, 1801 г.).

Каждое чистое соединение независимо от способа его получения всегда имеет один и тот же состав.

3) *Закон Авогадро* (А. Авогадро, 1811 г.).

В равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул.

Важным *следствием* из закона Авогадро является утверждение: при одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объемы.

В частности, при *нормальных условиях* (н. у.) — при температуре $T = 273 \text{ К}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) и давлении $P = 101,325 \text{ кПа}$ (1 атм, или 760 мм рт. ст.) — любой газ, количество которого равно 1 моль, занимает объем 22,4 л. Этот объем называется *молярным объемом газа* при н. у.

Установление первых двух стехиометрических законов позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Значения масс атомов, выраженные в стандартных единицах массы (*абсолютная атомная масса* m_A), очень малы, поэтому применять их в повседневной практике крайне неудобно. Например, масса атома углерода равна:

$$m_A(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Таковыми же чрезвычайно малыми оказываются массы других атомов, а также молекул (*абсолютная молекулярная масса* обозначается m_M), например, масса молекулы воды составляет:

$$m_M(\text{H}_2\text{O}) = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Поэтому для удобства введено понятие об относительной массе атомов и молекул.

Относительной атомной массой элемента называют отношение абсолютной массы атома к 1/12 части абсолютной массы атома изотопа углерода ^{12}C . Обозначают относительную атомную массу элемента символом A_r , где r — начальная буква английского слова *relative* (относительный).

Относительной молекулярной массой M_r называют отношение абсолютной массы молекулы к 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C . Обратите внимание на то, что относительные массы по определению являются *безразмерными* величинами.

Таким образом, мерой относительных атомных и молекулярных масс избрана 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C , которая называется атомной единицей массы (а.е.м.):

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_A(\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Абсолютные и относительные массы связаны простыми соотношениями:

$$m_A = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

$$m_M = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

Кроме рассмотренных величин (m_A , A_r , m_M , M_r), в химии чрезвычайно важное значение имеет особая величина — *количество вещества* (см. следствие из закона Авогадро!).

Количество вещества определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или других частиц) этого вещества, оно обозначается обычно ν и выражается в молях (моль).

Моль — это единица количества вещества, содержащая столько же структурных единиц данного вещества, сколько атомов содержится в 12 г углерода, состоящего только из изотопа ^{12}C .

Для удобства расчетов, проводимых на основании химических реакций и учитывающих количества исходных реагентов и продуктов взаимодействия в молях, вводится понятие *молярной массы вещества*.

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

$$M = m/\nu,$$

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

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

Определение моля базируется на числе структурных единиц, содержащихся в 12 г углерода. Установлено, что данная масса углерода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов углерода. Следовательно, *любое вещество количеством 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов)*.

Число частиц $6,02 \cdot 10^{23}$ называется *числом Авогадро*, или *постоянной Авогадро*, и обозначается N_A :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Из закона Авогадро следует, что два различных газа одинаковых объемов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число молекул, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная

молекулярная масса второго, т.е. *плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы*:

$$\rho_1/\rho_2 = M_{r1}/M_{r2} = D_i,$$

где ρ — плотность газа (г/л или г/мл), M_r — относительная молекулярная масса, D_i — относительная плотность одного газа по другому, i — индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение. Например, D_{H_2} — относительная плотность газа по водороду, D_{He} — относительная плотность газа по гелию, $D_{возд}$ — относительная плотность газа по воздуху (в этом случае подразумевается средняя относительная молекулярная масса смеси газов — воздуха; она равна 29).

С помощью значения относительной плотности D_i были определены относительные молекулярные массы и уточнены составы молекул многих газообразных веществ.

Независимая оценка значения молекулярной массы M может быть выполнена с использованием так называемого уравнения состояния идеального газа, или уравнения Клапейрона–Менделеева:

$$pV = (m/M) \cdot RT = \nu RT, \quad (1.1)$$

где p — давление газа в замкнутой системе, V — объем системы, m — масса газа, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная.

Более подробно об уравнении (1.1) см. § 4, сейчас же отметим только, что значение постоянной R может быть получено подстановкой величин, характеризующих один моль газа при н. у., в уравнение (1.1):

$$\begin{aligned} R &= (pV)/(\nu T) = (101,325 \text{ кПа} \cdot 22,4 \text{ л})/(1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ К}) = \\ &= 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

При решении тех или иных задач (в зависимости от размерности величин, которыми приходится оперировать) могут использоваться и другие численные значения R :

$$R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,985 \text{ (кал/моль} \cdot \text{К)}.$$

Основные химические представления, рассмотренные нами выше, формировались, по сути, на протяжении многих столетий, начиная с древнегреческих философских учений Левкиппа, Демокрита, Эпикура (первые понятия об атомах и молекулах) и окончательно были сформулированы и приняты на Первом

Международном съезде химиков, состоявшемся в Карлсруэ (Германия) в 1860 г.

Система химических представлений, принятых на этом съезде, составляет основу так называемой *атомно-молекулярной теории*, основные положения которой можно сформулировать так:

1. Все вещества состоят из молекул, которые находятся в непрерывном, самопроизвольном движении.
2. Все молекулы состоят из атомов.
3. Атомы и молекулы находятся в непрерывном движении.
4. Атомы представляют собой мельчайшие, далее неделимые составные части молекул.

Первые три утверждения кажутся сегодня настолько очевидными, что трудно себе представить, почему понадобилось так много времени, чтобы прийти к этим взглядам. Последнее положение сейчас является безнадежно устаревшим.

Таким образом, после прочтения настоящего раздела мы убедились, что к концу 60-х годов XIX в. было неоспоримо доказано существование атомов и молекул, была разработана стройная атомно-молекулярная теория, на которой базировалась вся физика и химия того времени. Мы познакомились пока лишь с основными понятиями и некоторыми из основных законов химии. Подчеркнем еще раз, что атомно-молекулярная теория основана на представлении о том, что атом неделим. Вследствие этого атомно-молекулярная теория оказалась не в состоянии объяснить ряд экспериментальных фактов конца XIX — начала XX в., показавших, что атомы делимы, т.е. состоят из каких-то более мелких частиц. Более того, на основании только атомно-молекулярной теории трудно было понять и целый ряд ранних результатов. Например, без дополнительных сведений о природе газообразного состояния трудно объяснить закон Авогадро. Поэтому закон Авогадро и ряд других законов и понятий мы рассмотрим далее, когда познакомимся подробнее с современными представлениями о молекуле, веществе и т.д.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

1. Сколько молекул содержится в 1,00 мл водорода при нормальных условиях?
2. Рассчитайте каковы массы (в граммах) одной молекулы брома, двух атомов кальция, трех молекул фенола.

3. Вычислите число атомов азота в 20 г мочевины (карбамида), содержащей 10% неазотистых примесей.
4. Сколько атомов водорода содержится: а) в 10 молях бутана; б) в 3 л аммиака (н. у.); в) в 2 г метиламина?
5. Вычислите массу хлора, содержащегося в 15 г хлорэтена.
6. Показать, пользуясь определениями, что молярная масса численно равна относительной молекулярной. Какие размерности имеют эти величины?
7. Найдите молярные объемы воды и пентана (плотность 0,626 г/мл) при нормальных условиях.
8. Химический состав минерала серпентина условно передается формулой $Mg_3H_4Si_2O_9$. Выразите формулу этого минерала в виде соединений оксидов.
9. Приведите формулы соединений с общей формулой $A_xB_yC_z$, где: а) $x = y$; б) $y = 3x$.
10. Некоторый газ горит в хлоре, образуя азот и хлороводород, причем объемы вступившего в реакцию хлора и образовавшегося азота относятся как 3:1. Какой этой газ?
11. Определите формулу вещества, если известно, что оно содержит 7,69% Ag, 23,08% N, 46,15% H, 23,08% O (по молям) (см. задачу № 8 гл. 4).

Уровень 2

12. Одинаковое ли число молекул: а) в 0,5 г азота и 0,5 г метана; б) в 0,5 л азота и 0,5 л метана; в) в смесях 1,1 г CO_2 с 2,4 г O_3 и 1,32 г CO_2 с 2,16 г O_3 ?
13. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния в земной коре соответственно равны 0,47 и 0,295.
14. Масса смеси оксидов углерода равна 44 г, объем смеси 28 л (н. у.). Сколько молекул CO_2 приходится на 1 молекулу CO ?
15. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 5,88% водорода по массе.
16. При сгорании металла массой 3 г образуется его оксид массой 5,67 г. Степень окисления металла в оксиде равна +3. Что это за металл?

17. Содержание фосфора в одном из его оксидов равно 56,4%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,6. Установите молекулярную формулу оксида.
18. При разложении 0,4373 г двухосновной кислоты, образованной 6-валентным элементом, выделилось 0,4058 г ангидрида этой кислоты. Определите формулу кислоты.
19. Неизвестная соль содержит элемент X, а также водород, азот и кислород в следующем массовом соотношении: X:H:N:O = 12:5:14:48. Определите формулу соли (см. задачу № 5 гл. 4).
20. Найдите молекулярную формулу соединения, содержащего: а) 43,4% Na, 11,3% C, 45,3% O; б) 40% C, 6,67% H, 53,33% O (предложить 3 варианта формул).
21. При сжигании 1,7 г неизвестного вещества в кислороде образовалось 3,2 г оксида серы (IV) и 0,9 г воды. Установите формулу вещества, если известно, что оно легче аргона.
22. Выведите формулу кристаллогидрата хлорида бария, если известно, что при прокаливании 36,6 г соли потеря в массе составляет 5,4 г (см. задачу № 7 гл. 4).
23. Выведите формулу кристаллогидрата фосфата цинка, если известно, что массовая доля соли в нем равна 84,2%.
24. При взаимодействии 6,85 г металла с водой выделилось 1,12 л водорода (при н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.
25. При разложении 21 г карбоната двухвалентного металла выделилось 5,6 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Установите формулу соли.
26. При действии концентрированной серной кислоты на хлорид натрия образовалось 73 г хлороводорода и осталось непрореагировавшим 33 г хлорида натрия. Какая часть от исходной массы соли вступила в реакцию?
27. При частичном разложении пероксида водорода, находящегося в 100 г 3,4%-ного раствора, образовалось 0,56 л кислорода (н. у.). Какая часть пероксида водорода подверглась разложению?
28. После длительного прокалывания порошка меди на воздухе масса его увеличилась на 1/8. Определите состав образовавшейся смеси (в % по массе).

29. При сжигании какого сульфида масса твердого вещества не изменяется? Приведите уравнение реакции.
30. Рассчитайте, какую долю от массы реагирующих газов при синтезе хлороводорода составляет водород, если он взят с 10%-ным избытком по объему.
31. При пропускании 2 л воздуха (н. у.) через склянку с концентрированной серной кислотой масса ее увеличилась на 0,2 г. Вычислите массовую долю водяных паров в воздухе. Среднюю молярную массу воздуха принять равной 28,9 г/моль.
32. К 250 г 12%-ного раствора нитрата серебра прибавили 300 г 4%-ного раствора хлорида натрия. Вычислите массу образовавшегося осадка.
33. Какой объем углекислого газа (н. у.) выделится при обработке 15 г карбоната натрия, содержащего 15% примесей, избытком соляной кислоты?
34. Из 18 г этанола было получено 12 г диэтилового эфира. Рассчитайте выход реакции дегидратации.
35. Из образца нитробензола массой 13,00 г с выходом, равным 80%, получили анилин массой 7,44 г. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце нитробензола.
36. Массовая доля цинка в его сплаве с железом равна 85%. Какой объем водорода (н. у.) выделится при взаимодействии 14 г такого сплава с избытком соляной кислоты?
37. Хватит ли 50 мл 15%-ного раствора уксусной кислоты (плотность 1,02 г/мл) для окисления 4,8 г магния? Ответ подтвердите расчетом.
38. При взаимодействии чистого кристаллогидрата бромид натрия массой 1,39 г с избытком раствора нитрата серебра было получено 1,88 г осадка. Выведите формулу кристаллогидрата бромида натрия.

Уровень 3

39. Напишите формулу углеводорода, в котором масса углерода равна массе водорода.
40. Числа молекул хлорпропанола и пропанола в некотором объеме равны между собой. Рассчитайте массовые доли веществ в такой смеси.

41. Смесь метана и метиламина пропустили через соляную кислоту, при этом объем газовой смеси уменьшился вдвое. Вычислите массовые доли газов в исходной смеси.
42. Массовые доли оксида железа (II, III) и оксида кремния в железной руде равны соответственно 0,8 и 0,1. Какова массовая доля кислорода в этой руде?
43. При обработке соляной кислотой 100 г стали, содержащей в виде примеси сульфид железа (II), выделился сероводород, на поглощение которого было затрачено 22,7 г 10%-ного раствора нитрата свинца. Вычислите массовую долю серы в стали.
44. К 40 г смеси, содержащей 30% по массе MgO, 20% ZnO и 50% BaO, прибавили 600 мл 12%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,08 г/мл). Определите количество воды в полученном растворе.
45. Гидрокарбонат натрия и карбонат калия смешали в молярном соотношении 1 : 1. Какой объем газа (н. у.) выделится при действии на 15 г такой смеси избытка раствора азотной кислоты?
46. При взаимодействии 12,8 г металла с избытком 60%-ной азотной кислоты выделяется 8,96 л (н. у.) бурого газа и образуется соль, в которой степень окисления металла равна +2. Установите, что это за металл.
47. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 28% металла, 24% серы и 48% кислорода по массе (см. задачу № 5 гл. 4).
48. При разложении 0,197 г иодида металла до чистого металла и иода на нагретой до 1200 °С вольфрамовой проволоке масса последней увеличилась на 0,030 г. Иодид какого металла был взят?
49. При взаимодействии 1,04 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 0,448 л водорода (при н. у.). Определите этот металл (см. задачу № 2 гл. 4).
50. При сжигании 2,48 г смеси пропана, пропина и пропена образовалось 4,03 л углекислого газа (н. у.). Сколько граммов воды получилось при этом?
51. При сжигании смеси массой 36,4 г содержащей этанол и уксусную кислоту, образовалась вода массой 32,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

52. Некоторое количество смеси гидрата дигидрофосфата калия и дигидрата гидрофосфата калия с равными массовыми долями веществ растворили в воде, которую взяли в 10 раз больше по массе, чем смеси. Сколько атомов кислорода приходится на один атом фосфора в полученном растворе?

53. Какой объем при 1000 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты, образовавшиеся при прокаливании 43 г смеси гидроксида алюминия, карбоната магния и гидрокарбоната калия, с молярным соотношением 1:2:3 соответственно?

54. В некоторых странах смесь этанола с бензолом используют в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Рассчитайте теоретически необходимый объем воздуха (н. у.) для полного сгорания 5,24 г такого горючего при молярном соотношении компонентов этанол — бензол 4:1.

§ 2. Строение атома. Электронные конфигурации атомов. Атомное ядро. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

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

Развитие представлений о сложном строении атома

Первые указания о сложном строении атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости и газы. Опыты выдающегося английского ученого М. Фарадея в 30-х гг. XIX в. навели на мысль о том, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов.

Величины этих единичных зарядов электричества были определены в более поздних экспериментах по пропусканию электрического тока через газы (опыты с так называемыми катодны-

ми лучами). Было установлено, что катодные лучи — это поток отрицательно заряженных частиц, которые получили название *электронов*.

Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное *радиоактивностью*. В 1896 г. французский физик А. Беккерель обнаружил, что материалы, содержащие уран, засвечивают в темноте фотопластинку, ионизируют газы, вызывают свечение флюоресцирующих веществ. В дальнейшем выяснилось, что этой способностью обладает не только уран. Титанические усилия, связанные с переработкой огромных масс урановой смоляной руды, позволили П. Кюри и М. Склодовской-Кюри открыть два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Последовавшее за этим установление природы α -, β - и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899–1903 гг.), открытие ядер атомов диаметром 10^{-6} нм, занимающих незначительную долю объема атома (Э. Резерфорд, 1909–1911 гг.), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909–1914 гг.) и доказательство дискретности его энергии в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912 г.), открытие того факта, что заряд ядра равен номеру элемента (Г. Мозли, 1913 г.), и, наконец, открытие протона (Э. Резерфорд, 1920 г.) и нейтрона (Дж. Чедвик, 1932 г.) позволили предложить следующую *модель строения атома*:

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

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

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

4. Вокруг ядра вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра (табл. 2.1.).

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров:

A — массовое число, Z — заряд ядра, равный числу протонов, и N — число нейтронов в ядре. Эти параметры связаны между собой соотношениями

$$Z = A - N, N = A - Z, A = Z + N. \quad (2.1)$$

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

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

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

Данная модель строения атома получила название *планетарной модели Резерфорда*. Она оказалась очень наглядной и полезной для объяснения многих экспериментальных данных. Но эта модель сразу же обнаружила и свои недостатки. В частности, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него действует центростремительная сила), должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к нарушению равновесия между электроном и ядром. Электрон, постепенно теряя свою энергию, должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и в конце концов неизбежно упасть на него. Никаких доказательств того, что атомы непрерывно исчезают, не было (все наблюдаемые явления говорят как раз об обратном), отсюда следовало, что модель Резерфорда в чем-то ошибочна.

Теория Бора. В 1913 г. датский физик Н. Бор предложил свою теорию строения атома. При этом Бор не отбрасывал полностью старые представления о строении атома: как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра подобно планетам, движущимся вокруг Солнца, однако в основу новой теории были положены два необычных предположения (постулата).

1. *Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.* Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны квантовым соотношением Бора:

$$mvr = n\hbar, \quad (2.2)$$

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

2. *При движении по этим орбитам электрон не излучает и не поглощает энергию.*

Таким образом, Бор предположил, что *электрон в атоме не подчиняется законам классической физики*. Согласно Бору, излучение или поглощение энергии определяется переходом из одного состояния, например с энергией E_1 , в другое — с энергией E_2 , что соответствует переходу электрона с одной стационарной орбиты на другую. При таком переходе излучается или поглощается энергия ΔE , величина которой определяется соотношением

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu, \quad (2.3)$$

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

Бор, используя уравнение (2.3), рассчитал частоты линий спектра атома водорода, которые очень хорошо согласовывались с экспериментальными значениями. Такое же согласие теории и эксперимента было получено и для многих других атомов элементов, но было обнаружено также и то, что для сложных атомов теория Бора не давала удовлетворительных результатов. После Бора многие ученые пытались усовершенствовать его теорию, но все усовершенствования предлагались исходя из тех же законов классической физики.

Квантовая теория строения атома. В последующие годы некоторые положения теории Бора были переосмыслены, видоизменены, дополнены. Наиболее существенным нововведением явилось понятие об электронном облаке, которое пришло на смену понятию об электроне только как частице. На смену теории Бора пришла квантовая теория строения атома, которая учитывает волновые свойства электрона.

В основе современной теории строения атома лежат следующие основные положения.

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

$$\lambda = h/mv, \quad (2.4)$$

где m — масса электрона.

2. *Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость.* Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Матема-

тическим выражением принципа неопределенности служит соотношение

$$\Delta x \cdot \Delta v > \hbar/2, \quad (2.5)$$

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

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

Эти положения составляют суть новой теории, описывающей движение микрочастиц, — *квантовой механики*. Наибольший вклад в развитие этой теории внесли француз Л. де Бройль, немец В. Гейзенберг, австриец Э. Шрёдингер и англичанин П. Дирак.

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

Квантовые числа электронов. *Главное квантовое число n* определяет общую энергию электрона на данной орбитали. Оно может принимать любые целые значения начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots$). Под главным квантовым числом, равным ∞ , подразумевают, что электрону сообщена энергия, достаточная для его полного отделения от ядра (ионизация атома).

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

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

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

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

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

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

Таким образом, электрон, обладая свойствами частицы и волны, с наибольшей вероятностью движется вокруг ядра, образуя электронное облако, форма которого в s -, p -, d -, f -, g -состояниях различна.

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

При $l = 1$ (p -орбиталь) электронное облако имеет форму гантели, т.е. форму тела вращения, полученного из «восьмерки» (рис. 2.2). Формы электронных облаков d -, f - и g -электронов намного сложнее.

Движение электрического заряда (электрона) по замкнутой орбите вызывает появление магнитного поля. Состояние электрона, обусловленное орбитальным магнитным моментом электрона (в результате его движения по орбите), характеризуется третьим квантовым числом — *магнитным m_l* . Это квантовое число характеризует ориентацию орбитали в пространстве, выражая проекцию орбитального момента импульса на направление магнитного поля.

Соответственно ориентации орбитали относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля магнитное квантовое число m_l может принимать значения любых

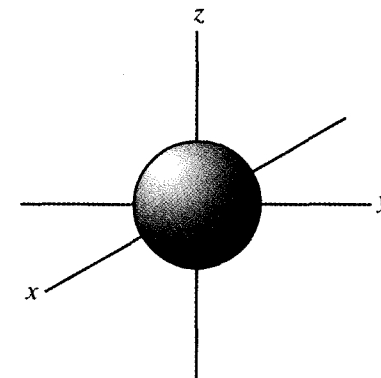
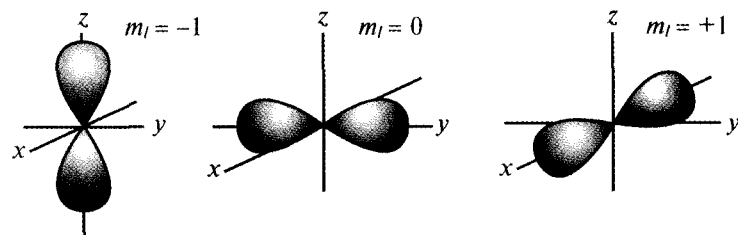


Рис. 2.1. Форма электронного облака s -орбитали

Рис. 2.2. Формы электронных облаков p -орбиталей

целых чисел, как положительных, так и отрицательных, от $-l$ до $+l$, включая 0, т.е. всего $(2l+1)$ значений. Например, при $l=0$ $m_l=0$; при $l=1$ $m_l=-1, 0, +1$; при $l=3$ магнитное квантовое число может иметь семь $(2l+1=7)$ значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

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

Для полного объяснения всех свойств атома в 1925 г. была выдвинута гипотеза о наличии у электрона так называемого *спина* (сначала в самом простом приближении — для наглядности — считалось, что это явление аналогично вращению Земли вокруг своей оси при движении ее по орбите вокруг Солнца). *Спин — это чисто квантовое свойство электрона, не имеющее классических аналогов*. Строго говоря, *спин — это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве*. Для всех электронов абсолютное значение спина всегда равно $s = 1/2$. Проекция спина на ось z (магнитное спиновое число m_s) может иметь лишь два значения: $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$.

Поскольку спин электрона s является величиной постоянной, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрода в атоме, и говорят о *четырёх квантовых числах*.

Электронные конфигурации атомов

Так как при химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения (за исключением радиоактивных пре-

вращений), то физические и химические свойства атомов зависят прежде всего от строения электронных оболочек атомов. Поэтому мы подробно остановимся на распределении электронов в атоме и главным образом тех из них, которые обуславливают химические свойства атомов (так называемые валентные электроны), а следовательно, и периодичность в свойствах атомов и их соединений.

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

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

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

Хотя бы одно из квантовых чисел n, l, m_l и m_s должно обязательно отличаться. Так, электроны с одинаковыми квантовыми числами n, l и m_l должны обязательно различаться проекцией спина. Поэтому в атоме могут быть лишь два электрона с одинаковыми n, l и m_l : один с $m_s = -1/2$, другой с $m_s = +1/2$. Напротив, если проекции спина двух электронов одинаковы, должно отличаться одно из квантовых чисел n, l или m_l .

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

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

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

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

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

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

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



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



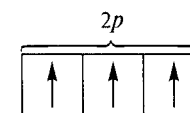
Изобразим строение электронных оболочек пяти атомов элементов второго периода периодической таблицы Менделеева:

		1s	2s	2p		
${}^6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow$	\uparrow	\uparrow	
${}^7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
${}^8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$	\uparrow	\uparrow
${}^9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	\uparrow
${}^{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$

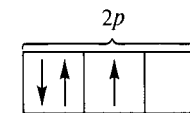
То, что электронные оболочки ${}^6\text{C}$, ${}^7\text{N}$ и ${}^8\text{O}$ должны быть заполнены именно так, заранее неочевидно. Приведенное расположение спинов определяется так называемым *правилом Гунда* (впервые сформулировано в 1927 г. немецким физиком Ф. Гундом).

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

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



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



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

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

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

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

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

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

В том случае, когда для двух подуровней суммы значений n и l равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n . Например, на подуровнях $3d$, $4p$, $5s$ сумма значений n и l равна 5. В этом случае происходит сначала заполнение подуровней с меньшими значениями n , т.е. $3d$ - $4p$ - $5s$ и т.д. В перио-

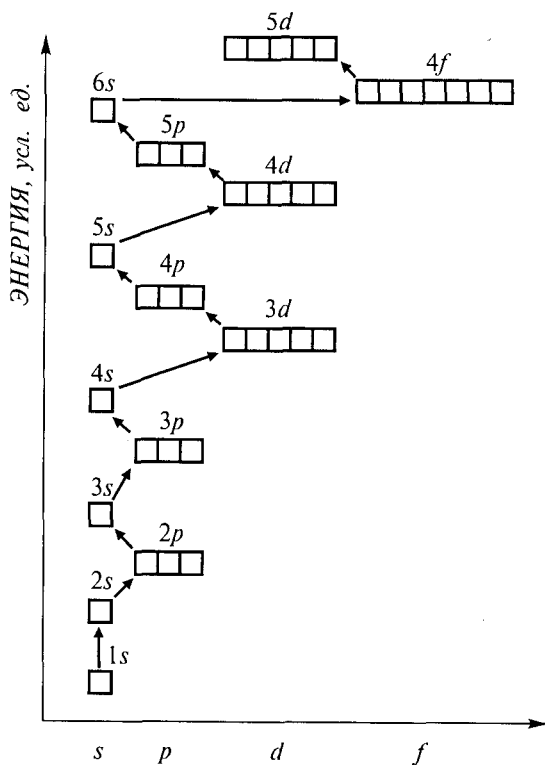


Рис. 2.3. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

дической системе элементов Менделеева последовательность заполнения электронами уровней и подуровней выглядит следующим образом (рис. 2.3).

Принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов. В возбужденных состояниях электроны могут находиться на любых орбиталях атомов, если при этом не нарушается принцип Паули.

Ядро атома и радиоактивные превращения

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

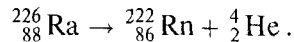
Согласно современным представлениям химическим элементом называют вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра. Атомы одного и того же элемента, имеющие разную массу (массовое число), называют изотопами. Обычно изотопы различных элементов не имеют специальных названий. Единственным исключением является водород, изотопы которого имеют специальные химические символы и названия: ^1H — протий, ^2D — дейтерий, ^3T — тритий. Это связано с тем, что относительное отличие масс изотопов для водорода является максимальным среди всех химических элементов.

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

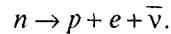
Радиоактивные изотопы подразделяются, в свою очередь, на естественные и искусственные — и те и другие самопроизвольно распадаются, испуская при этом α - или β -частицы до тех пор, пока не образуется стабильный изотоп. Химические свойства всех изотопов в основном одинаковы. Эти свойства определяются главным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

Виды радиоактивного распада. Существует три основных вида самопроизвольных ядерных превращений.

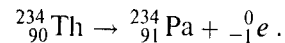
1. α -распад. Ядро испускает α -частицу, которая представляет собой ядро атома гелия ${}^4\text{He}$ и состоит из двух протонов и двух нейтронов. При α -распаде массовое число изотопа уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например:



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



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



3. γ -распад. Возбужденное ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и очень высокой частотой (γ -излучение), при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд ядра остаются неизменными.

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

На примере естественного распада урана ${}^{238}\text{U}$ покажем превращения, которые через промежуточные радиоактивные элементы приводят к устойчивому элементу — свинцу ${}^{206}\text{Pb}$ (рис. 2.4). Схема на рис. 2.4 хорошо иллюстрирует различие в периодах

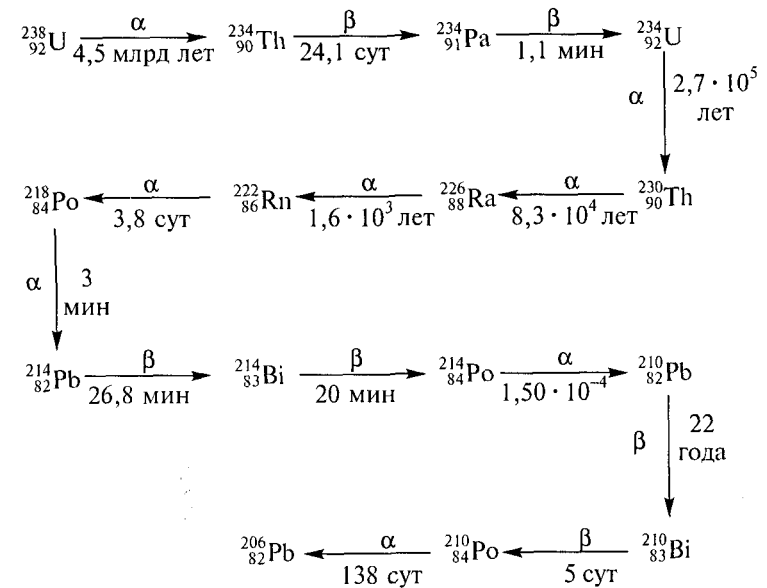


Рис. 2.4. Схема распада урана-238

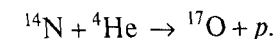
полураспада $\tau_{1/2}$ для различных элементов (периоды полураспада даны внизу под стрелкой, частицы, испускаемые радиоактивными элементами, — над стрелкой).

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

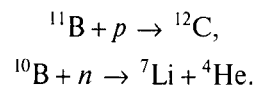
$$m(t) = m_0 \cdot (1/2)^{t/\tau_{1/2}}. \quad (2.8)$$

Заканчивая обсуждение естественной радиоактивности, отметим, что, кроме приведенного на рис. 2.4 естественного ряда радиоактивных элементов (так называемого ряда урана), известны еще два других естественных ряда — это ряд актиния, начинающийся с ${}^{235}\text{U}$ и заканчивающийся ${}^{207}\text{Pb}$, и ряд тория, начинающийся с ${}^{232}\text{Th}$ и заканчивающийся ${}^{208}\text{Pb}$. Существует еще и четвертый ряд радиоактивных изотопов, этот ряд получен искусственно.

Искусственные превращения. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Резерфордом путем бомбардировки атомов азота α -частицами:



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



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

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

Особую важность представлял синтез неизвестных ранее элементов: технеция, франция, астата и др., а также всех трансурановых элементов (элементов, порядковый номер которых превышает 92). В настоящее время получено 20 трансурановых элементов (от $Z = 93$ до $Z = 112$ включительно).

Периодический закон и периодическая таблица Д.И. Менделеева. Открытие периодического закона и разработка периодической системы химических элементов Д.И. Менделеевым явились вершиной развития химии в XIX в. Обширная сумма знаний о свойствах 63 элементов, известных к тому времени, была приведена в стройный порядок.

Попытки классифицировать химические элементы имели место и до Менделеева. Некоторые предшественники Менделеева, замечая сходство некоторых элементов, объединяли их в отдельные группы. Но во всех этих работах не были найдены причины замеченных изменений свойств.

Менделеев считал, что основной характеристикой элементов являются их атомные веса, и в 1869 г. впервые сформулировал периодический закон:

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

Мы не будем подробно останавливаться на рассмотрении периодического закона и периодической таблицы в трактовке Менделеева.

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

Данные о строении ядра и о распределении электронов в атомах позволяют рассмотреть периодический закон и периодическую систему элементов с фундаментальных физических позиций. На базе современных представлений периодический закон формулируется так:

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

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

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

В периодической системе каждый период начинается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют один электрон, — атомами щелочных металлов — и заканчивается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют 2 (в первом периоде) или 8 электронов (во всех последующих) — атомами благородных газов.

Далее мы видим, что внешние электронные оболочки сходны у атомов элементов каждой группы: Li–Na–K–Rb–Cs; Be–Mg–Ca–Sr; F–Cl–Br–I; He–Ne–Ar–Kr–Xe и т.д. Именно поэтому каждая из вышеприведенных групп элементов оказывается в определенной главной подгруппе периодической таблицы: Li, Na, K, Rb,

Cs в I группе, F, Cl, Br, I — в VII и т.д. Именно вследствие сходства строения электронных оболочек атомов сходны их физические и химические свойства.

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

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

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

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

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

55. Напишите электронные конфигурации следующих элементов: N, Si, Fe, Kr, Te, W.
56. В чем состоит различие в электронных конфигурациях атомов элементов главных и побочных подгрупп периодической системы? Приведите примеры.
57. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы B, S, As, Cr?
58. Какие элементы могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства? Приведите не менее трех примеров.
59. Как изменяются неметаллические свойства элементов в периодах периодической системы? Приведите конкретные примеры соединений элементов, подтверждающие эти свойства.
60. В атоме какого элемента — лития или цезия — связь валентного электрона с ядром сильнее? Объясните почему.

61. Почему в группы лантаноидов и актиноидов входит по 14 элементов?
62. Какие общие свойства имеют элементы Mn и Cl, находящиеся в одной группе периодической системы?
63. Каков состав ядер изотопов ^{12}C и ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N ?
64. Изотоп ^{210}Po , излучающий α -частицы, используется в смеси с бериллием в нейтронных источниках. Через какое время интенсивность таких источников уменьшится в 32 раза? Период полураспада ^{210}Po равен 138 дням.
65. Изотоп ^{137}Cs имеет период полураспада 29,7 года. 1 г этого изотопа прореагировал со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада цезия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

Уровень 2

66. Сколько электронов и протонов содержат следующие частицы: а) NO_2^- ; б) PH_3 ?
67. Напишите электронную конфигурацию атомов неона, фтора, магния в их первом возбужденном состоянии.
68. Назовите два элемента, в атомах которых количество пар спаренных электронов равно количеству неспаренных электронов.
69. Электронная конфигурация атома неона совпадает с электронными конфигурациями ионов нескольких элементов. Приведите 4 таких иона. Ответ мотивируйте.
70. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы элементов с конфигурацией внешних электронов $3s^23p^6$.
71. Объясните, почему на первом энергетическом уровне не может быть более двух электронов, на втором уровне — более восьми, на третьем — более восемнадцати и т.д. Выведите общую формулу, описывающую максимальное число электронов *N* с главным квантовым числом *n*.
72. На основе представлений о строении электронных оболочек атомов дайте определение периода и группы периодической системы.

73. Атом элемента имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Укажите номер периода, номер группы, максимальную степень окисления и суммарный спин.

74. Природный хлор содержит два изотопа: ^{35}Cl и ^{37}Cl . Относительная атомная масса хлора равна 35,45. Определите мольную долю каждого изотопа хлора.

75. Изотоп бериллия ^9Be , поглощая одну α -частицу и испуская нейтрон, превращается в изотоп другого элемента. Какой элемент образуется? Напишите уравнение ядерной реакции.

76. Атомы урана ^{238}U испускают α -частицы. Получающиеся при этом атомы другого элемента испускают β -частицы, при этом образуются атомы нового элемента, испускающие β -частицы. Определите, изотоп какого элемента образуется в результате этих трех последовательных превращений.

77. При облучении изотопов ^{181}Ta и ^{97}Nb медленными нейтронами образуются радиоактивные изотопы тантала и ниобия, претерпевающие β -распад. В какие элементы после распада превращаются тантал и ниобий? Напишите уравнения ядерных превращений.

78. Первой в истории искусственной ядерной реакцией была реакция изотопа ^{14}N с α -частицами, получаемыми при распаде ^{210}Po . В результате ядерной реакции азот превратился в изотоп кислорода ^{17}O . Напишите уравнения происходящих ядерных превращений.

Уровень 3

79. Могут ли электроны иона K^+ находиться на следующих орбиталях: а) $3p$; б) $2f$; в) $4s$? Ответ мотивируйте.

80. Химический элемент состоит из двух изотопов. Ядро первого изотопа содержит 10 протонов и 10 нейтронов. В ядре второго изотопа нейтронов на 2 больше. На 9 атомов более легкого изотопа приходится один атом более тяжелого изотопа. Вычислите среднюю атомную массу элемента.

81. 1 кг вещества содержит 0,3227 г электронов. Определите формулу вещества. (Масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.)

§ 3. Строение молекул. Химическая связь. Валентность элементов

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы остальных элементов, наоборот, в индивидуальном виде не существуют, а входят в состав молекул или кристаллических решеток, образуемых совокупностью атомов. Следовательно, существует причина, по которой атомы связываются друг с другом. Эта причина получила название «химическая связь»; она обусловлена тем, что между атомами действуют определенные электростатические силы, способные удерживать атомы друг около друга.

Доказано, что в образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, так называемые валентные электроны.

Согласно теории химической связи, наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки из двух или восьми электронов (электронные группировки благородных газов). Это и служит причиной того, что благородные газы при обычных условиях не вступают в химические реакции с другими элементами. Атомы же, имеющие на внешней оболочке менее восьми (или иногда двух) электронов, стремятся приобрести структуру благородных газов. Такая закономерность позволила В. Косселю и Г. Льюису сформулировать положение, которое является основным при рассмотрении условий образования молекулы: «При образовании молекулы в ходе химической реакции атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочку».

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам (и веществам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи. Таковы *ионная*, *ковалентная* и *донорно-акцепторная* (координационная) связи. Кроме этих видов связей существуют другие, не относящиеся непосредственно к рассмотренным электронным оболочкам. Таковы *водородная* и *металлическая* связи. Далее мы рассмотрим каждый из указанных типов связи отдельно, но прежде необходимо рассмотреть понятие «валентность элементов».

Валентность элементов в соединениях. Понятие о валентности элементов наметилось еще в 50-х годах XIX в. Особое значение

этого понятия определяется тем, что оно легло в основу теории строения химических соединений.

В большинстве учебников, вплоть до современных, валентность определяется как способность атома образовывать различное число химических связей с другими атомами. Современные представления о природе химической связи основаны на электронной (спиновой) теории валентности (наибольший вклад в развитие этой теории внесли Г. Льюис и В. Коссель), в соответствии с которой атомы, образуя связи, стремятся к достижению наиболее устойчивой (т.е. имеющей наименьшую энергию) электронной конфигурации. При этом электроны, принимающие участие в образовании химических связей, называются валентными.

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

Рассмотрим электронные конфигурации атомов первых 11 элементов периодической системы (табл. 3.1). Справа выписаны число неспаренных внешних электронов и формулы соответствующих водородных соединений. Валентность, согласно изложенному, должна равняться числу неспаренных электронов. Мы видим, что водород, литий, фтор и натрий одновалентны, кислород — двухвалентен, азот — трехвалентен. Атомы благородных газов гелия и неона не образуют молекул, так как все их электроны спарены, и поэтому валентность равна нулю. Противоречие мы наблюдаем лишь для атомов Be, B, C, для которых возможны и другие валентности (указанные в скобках). Но это противоречие только кажущееся, оно объясняется тем, что некоторые атомы при образовании химической связи изменяют свою электронную конфигурацию.

Рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода. В свободном состоянии он имеет два неспаренных электрона и два спаренных электрона в состоянии $2s$. В определенных условиях (при затрате некоторого количества энергии извне) эту пару электронов $2s^2$ можно разъединить («распарить») путем перевода одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$ и сделать эти электроны также валентными:

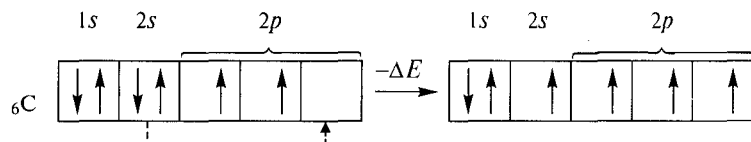


Таблица 3.1

Валентность и электронные конфигурации элементов

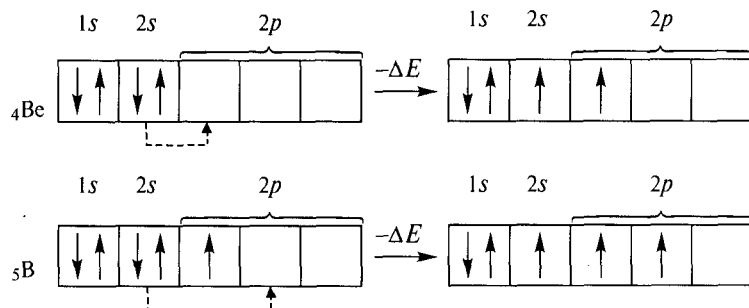
Элемент	Электронная конфигурация					Валентность	Типичные соединения
	1s	2s	2p				
${}^1\text{H}$	↑						H_2
${}^2\text{He}$	↓↑	↑				0	—
${}^3\text{Li}$	↓↑	↑				1	LiH
${}^4\text{Be}$	↓↑	↓↑				0(2)	BeH_2
${}^5\text{B}$	↓↑	↓↑	↑			1(3)	$\text{BH}_3(\text{B}_2\text{H}_6)$
${}^6\text{C}$	↓↑	↓↑	↑	↑		2(4)	CH_4
${}^7\text{N}$	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	3	NH_3
${}^8\text{O}$	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	2	H_2O
${}^9\text{F}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	1	HF
${}^{10}\text{Ne}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	—
${}^{11}\text{Na}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	1	NaH

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

Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии (ΔE), и, казалось бы, он не выгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть весь баланс образования связей. Дело в том, что при переходе одного из электронов $2s$ в состояние $2p$ получается состояние атома, в котором он может образовать уже не две, а четыре связи. При образовании химической связи обычно выделяется энергия, поэтому появление двух новых валентностей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию ΔE , затраченную на распаривание $2s$ -электронов.

Опыты доказали, что энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании

дополнительных связей. Этим и объясняются истинные валентности Be, B и многих других элементов в образуемых ими химических соединениях:



Чтобы таким же образом получить, например, четырехвалентный кислород, трехвалентный литий, двухвалентный неон, необходима очень большая затрата энергии ΔE , связанная с переходом $2p \rightarrow 3s$ (кислород), $1s \rightarrow 2p$ (литий), $2p \rightarrow 3s$ (неон). В этом случае затрата энергии настолько велика, что не может быть компенсирована энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Поэтому и не существует соединений с переменной валентностью кислорода, лития или неона.

Подтверждением этого положения могут служить достижения в химии благородных (инертных) газов. Долго считалось, что инертные газы не образуют химических соединений (отсюда и их название). Однако в 1962 г. химикам удалось получить несколько соединений «инертных» газов, например XeF_2 , XeF_4 , XeO_3 . Проявление инертными газами определенной валентности можно объяснить, только допустив, что спаренные электроны полностью заполненных подуровней могут распариваться в пределах уровня.

Ионная связь. Ионная связь — это электростатическое взаимодействие между ионами с зарядами противоположного знака.

Коссель еще в 1916 г. предположил, что ионная связь образуется в результате полного переноса одного или нескольких электронов от одного атома к другому. Такой тип связи возможен только между атомами, которые резко отличаются по свойствам. Например, элементы I и II групп периодической системы (типичные металлы) непосредственно соединяются с элементами VI и VII групп (типичными неметаллами). В качестве примеров веществ с ионной связью можно назвать MgS , NaCl , Al_2O_3 . Такие вещества при обычных условиях являются твердыми, имеют

высокие температуры плавления и кипения, их расплавы и растворы проводят электрический ток.

Отметим, что валентность элементов в соединениях с ионными связями очень часто характеризуют степенью окисления, которая, в свою очередь, соответствует величине заряда иона элемента в данном соединении.

Нужно подчеркнуть, что использование понятия степени окисления для атомов элементов, образующих другие виды химической связи, не всегда корректно и требует большой осторожности (подробно об этом см. следующий раздел).

Ковалентная связь. Известно, что неметаллы взаимодействуют друг с другом. Рассмотрим, например, образование простейшей молекулы H_2 .

Представим себе, что мы имеем два отдельных изолированных атома водорода H' и H'' (рис. 3.1). При сближении этих атомов между собой силы электростатического взаимодействия — силы притяжения электрона атома H' к ядру атома H'' и электрона атома H'' к ядру атома H' — будут возрастать: атомы начнут притягиваться друг к другу. Однако одновременно будут возрастать и силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и между электронами этих атомов. Это приведет к тому, что атомы смогут сблизиться между собой настолько, что силы притяжения будут полностью уравновешены силами отталкивания. Расчет этого расстояния (длины ковалентной связи) показывает, что атомы сблизятся настолько, что электронные оболочки, участвующие в образовании связи, начнут перекрываться между собой. Это, в свою очередь, приведет к тому, что электрон, двигавшийся ранее в поле притяжения только одного ядра, получит возможность перемещаться и в поле притяжения другого ядра. Таким образом, в какой-то момент времени то вокруг одного, то вокруг другого атома будет возникать заполненная оболочка благородного газа (такой процесс может происходить только с электронами, обладающими

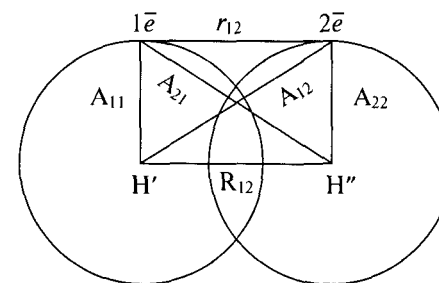


Рис. 3.1. Взаимодействие двух атомов водорода. Каждый электрон притягивается ядром собственного атома (A_{11} , A_{22}) и ядром соседнего атома (A_{12} , A_{21}). Кроме того, существует отталкивание между электронами (r_{12}) и двумя ядрами (R_{12})

противоположно направленными проекциями спина). При этом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам.

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

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

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Так, образование молекулы HCl из атомов водорода и хлора происходит также за счет общей пары электронов, однако эта пара в большей мере принадлежит атому хлора, нежели атому водорода, поскольку неметаллические свойства у хлора выражены гораздо сильнее, чем у водорода.

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

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

Напротив, в молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна, а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как молекула O=C=O линейна, и дипольные моменты связей C=O компенсируют друг друга (рис. 3.2). Наконец, наличие дипольного момента в молекуле воды означает, что она нелинейна, т.е. связи O—H расположены под углом, не равным 180° (рис. 3.2).

В таблице 3.2 указаны дипольные моменты некоторых молекул.

Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между чисто ионной и ковалентной неполярной. Значение дипольного момента связи дает ценную информацию о поведении молекулы в целом. Наряду с дипольными моментами для оценки степени ионности (полярности) связи используют и другую

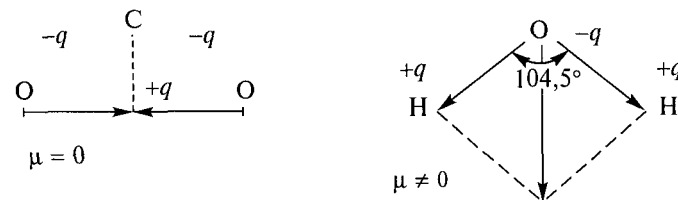


Рис. 3.2. Дипольные моменты молекул CO_2 и H_2O

Таблица 3.2

Дипольные моменты молекул μ , Кл · м

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

распространенную характеристику, называемую электроотрицательностью.

Электроотрицательность — это способность атома притягивать к себе валентные электроны других атомов. Электроотрицательность (ЭО) не может быть измерена или выражена в единицах каких-либо физических величин, поэтому для количественного определения ЭО предложены несколько шкал, наибольшее признание и распространение из которых получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом (*Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 168*) (табл. 3.3).

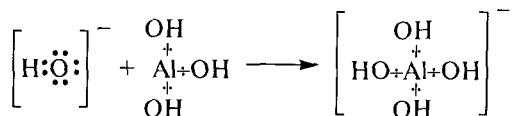
Таблица 3.3

Значения ЭО элементов по Полингу

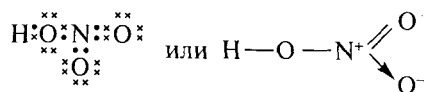
Li 1,0	Be 2,0	B 2,0		H 2,1		C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5				Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Si 1,3	Ti 1,5		Fe 1,8	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4		Ru 2,2	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, но имеющие небольшое число неспаренных электронов. Для элементов II периода такая возможность, кроме атома азота, имеется у кислорода (две неподеленные пары) и у фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H^+ в водных растворах никогда не бывает в свободном состоянии, так как из молекул воды H_2O и иона H^+ всегда образуется ион гидроксония H_3O^+ . Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в написании сохраняется символ H^+ .

Донорно-акцепторный механизм образования связи помогает понять причину амфотерности гидроксида алюминия: в молекулах $Al(OH)_3$ вокруг атома алюминия имеется 6 электронов — незаполненная электронная оболочка. Для завершения этой оболочки не хватает двух электронов. И когда к гидроксиду алюминия прибавляют раствор щелочи, содержащей большое количество гидроксильных ионов, каждый из которых имеет отрицательный заряд и три неподеленные пары электронов $(OH)^-$, то ионы гидроксида атакуют атом алюминия и образуют ион $[Al(OH)_4]^-$, который имеет отрицательный заряд (переданный ему гидроксид-ионом) и полностью завершённую восьмиэлектронную оболочку вокруг атома алюминия.



Аналогично происходит образование связей и во многих других молекулах, даже в таких «простых», как молекула HNO_3 :



Атом азота при этом отдаёт свою электронную пару атому кислорода, который её принимает: в результате как вокруг атома кислорода, так и вокруг атома азота достигается полностью завершённая восьмиэлектронная оболочка, но поскольку атом азота отдал свою пару и поэтому владеет ею совместно с другим атомом, он приобрёл заряд «+», а атом кислорода — заряд «-». Заметим, что *степень окисления* азота в HNO_3 равна 5+, тогда как *валентность* равна 4.

Пространственное строение молекул. Представления о природе ковалентных связей с учетом типа орбиталей, участвующих в образовании химической связи, позволяют делать некоторые суждения о форме молекул.

Если химическая связь образуется с помощью электронов s -орбиталей, как, например, в молекуле H_2 , то в силу сферической формы s -орбиталей не существует никакого преимущественного направления в пространстве для наиболее выгодного образования связей. Электронная плотность в случае p -орбиталей распределена в пространстве неравномерно, поэтому появляется *некоторое выделенное направление, вдоль которого наиболее вероятно образование ковалентной связи.*

Рассмотрим примеры, которые позволяют понять общие закономерности в направленности химических связей. Обсудим сначала образование связей в молекуле воды H_2O . Молекула H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, которые занимают две орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют неспаренные $1s$ -электроны. Ясно, что углы между двумя связями $O-H$, образованными p -электронами атома кислорода с s -электронами атомов водорода, должны быть прямыми или близкими к нему (рис. 3.3).

Аналогично может быть рассмотрена структура молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных электрона, орбитали

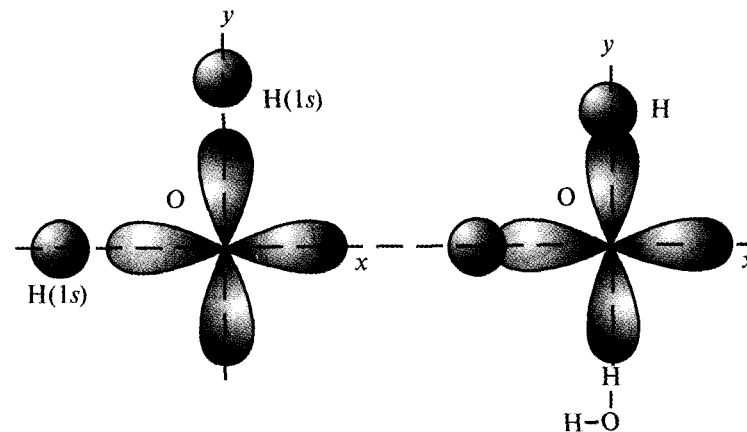


Рис. 3.3. Схема образования связей в молекуле воды

которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях, поэтому три связи N–H в молекуле NH₃ должны расположиться также под прямыми углами друг к другу (рис. 3.4).

Согласно вышеизложенному очевидно, что прямыми должны быть углы между связями в молекулах H₂O, H₂S, F₂O, Cl₂O, PH₃, PCl₃ и т.д. Действительные значения углов между связями заметно отличаются от теоретических (табл. 3.5).

Увеличение валентных углов (> 90°) вполне объяснимо взаимным отталкиванием не связанных друг с другом атомов, которое мы не учитывали при предсказании углов между связями. Так, взаимное отталкивание атомов водорода в молекуле H₂S слабее, чем в молекуле H₂O (так как радиус атома серы больше радиуса атома кислорода), поэтому и валентные углы H–S–H ближе к 90°, чем углы H–O–H.

Из рассмотренного выше материала следует, что двухвалентный атом неметалла с двумя валентными *p*-орбиталями образует изогнутую (угловую, с углом, близким к 90°) молекулу, а трехвалентный атом с тремя валентными *p*-орбиталями образует молекулу, имеющую форму пирамиды.

Гибридизация орбиталей. Рассмотрим образование молекулы метана CH₄. Мы уже показали ранее, что атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами: одним *s*-электроном и тремя *p*-электронами — $1s^2 2s^1 2p^3$.

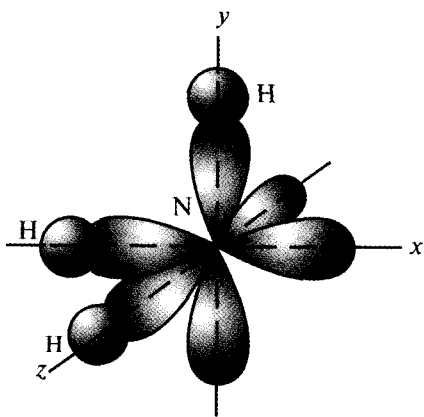


Рис. 3.4. Схема образования связей в молекуле аммиака

Таблица 3.5
Экспериментальные значения углов между связями

Молекула	Связи, образующие валентный угол	Экспериментальные значения величины угла, град
H ₂ O	H–O–H	105
H ₂ S	H–S–H	92
H ₂ Se	H–Se–H	91
NH ₃	H–N–H	107
PH ₃	H–P–H	94
AsH ₃	H–As–H	92
PF ₃	F–P–F	104
PBr ₃	Br–P–Br	100
PI ₃	I–P–I	98

Рассуждая аналогично тому, как в случае H₂O или NH₃, можно было бы предполагать, что атом углерода будет образовывать три связи C–H, направленные под прямым углом друг к другу (*p*-электроны), и одну связь, образованную *s*-электроном, направление которой было бы произвольным, поскольку *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию.

Следовательно, можно было ожидать, что три связи C–H в CH₄ являются направленными *p*-связями и совершенно одинаковы, а четвертая связь есть ненаправленная *s*–*s*-связь и отличается от первых трех.

Однако экспериментальные данные показали, что все четыре связи C–H в молекуле метана CH₄ одинаковы и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет 109,5°).

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

Четыре sp^3 -гибридные орбитали атома углерода расположены под углом 109,5° друг к другу, они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. На рис. 3.5 показана форма электронных облаков углеродного атома в молекуле метана: гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра.

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

Таким образом, при образовании молекулы метана различные орбитали валентных электронов атома углерода — одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали — превращаются в четыре одинаковые «гибридные» sp^3 -орбитали (sp^3 -гибридизация). Этим и

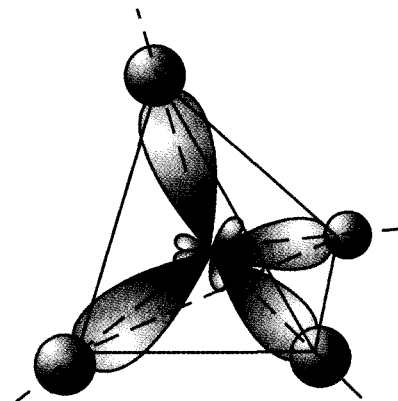


Рис. 3.5. Расположение sp^3 -гибридных электронных орбиталей в молекуле метана

объясняется равноценность четырех связей атома углерода в молекулах CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 и т.д. и их направленность под одинаковыми углами друг к другу.

Гибридизация оказывается характерной не только для соединений атома углерода. Гибридизация орбиталей может происходить в том случае, когда в образовании связей одновременно участвуют электроны, которые принадлежат к различным типам орбиталей.

Рассмотрим примеры различных видов гибридизации s - и p -орбиталей. Гибридизация одной s - и одной p -орбиталей (sp -гибридизация) происходит при образовании галогенидов бериллия, например BeF_2 , цинка, ртути, молекулы ацетилена и др. Атомы этих элементов в основном состоянии имеют на внешнем слое два спаренных s -электрона. В результате возбуждения один из электронов s -орбитали переходит на близкую по энергии p -орбиталь, т.е. появляются два неспаренных электрона, один из которых s -электрон, а другой p -электрон. При возникновении химической связи эти две различные орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (тип гибридизации — sp), направленные под углом 180° друг к другу, т.е. эти две связи имеют противоположное направление (рис. 3.6).

Экспериментальное определение структуры молекул BeX_2 , ZnX_2 , HgX_2 , C_2H_2 и т.д. (X — галоген) показало, что эти молекулы действительно являются линейными.

Остановимся подробнее на структуре молекулы ацетилена C_2H_2 . В молекуле ацетилена каждый атом углерода образует две гибридные связи, направленные под углом 180° друг к другу.

Как при образовании связей $\text{C}-\text{C}$, так и при образовании связей $\text{C}-\text{H}$ возникает общее двухэлектронное облако, образуя σ -связи. В общем случае σ -связью можно назвать связь, возникающую при обобществлении электронных облаков двух атомов, если облака перекрываются по линии, соединяющей атомы.

Но в молекуле ацетилена атомы углерода находятся в sp -гибридных состояниях, т.е. в каждом из атомов углерода содержится еще по два p -электрона, которые не принимали участие в

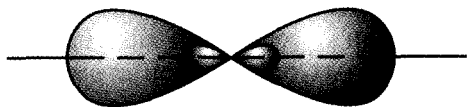


Рис. 3.6. Взаимное расположение гибридных sp -орбиталей

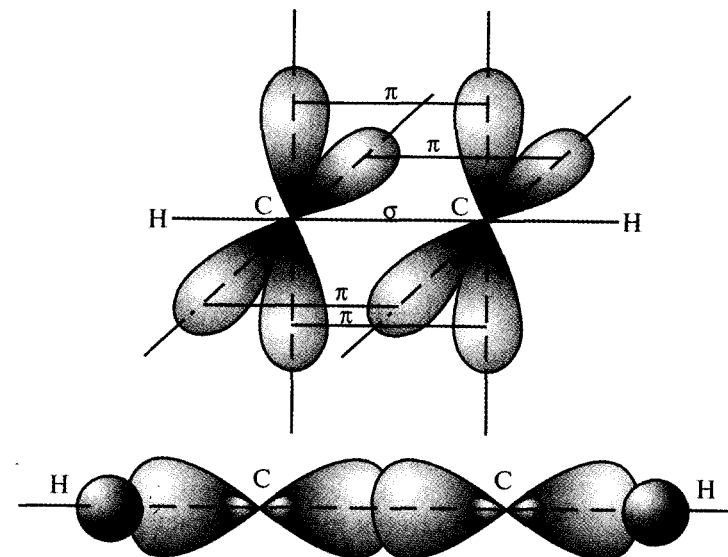


Рис. 3.7. Структура молекулы ацетилена

образовании σ -связей. Молекула ацетилена (как показано выше) имеет плоский линейный скелет, поэтому оба p -электронных облака в каждом из атомов углерода выступают из плоскости молекулы в перпендикулярном к ней направлении. В этом случае происходит также некоторое взаимодействие электронных облаков, но менее сильное, чем при образовании σ -связей. Таким образом, в молекуле ацетилена образуются еще две ковалентные углерод-углеродные связи, называемые π -связями (рис. 3.7).

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

Еще один вид гибридизации s - и p -орбиталей осуществляется, например, в соединениях бора, алюминия или углерода (этилен, бензол). Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона — один s - и два p -электрона. В этом случае при образовании соединений бора происходит гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 3.8).

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

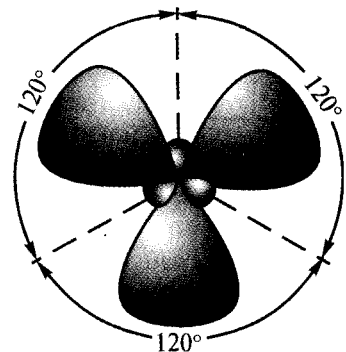


Рис. 3.8. Взаимное расположение sp^2 -гибридных орбиталей

Посредством образования sp^2 -гибридных орбиталей как раз и объясняются структуры непредельных углеводородов с двойными связями. Например, для такой молекулы, как этилен, схематично можно изобразить следующую структуру (рис. 3.9).

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

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

Водородная связь. Само название этого типа связи подчеркивает, что в ее образовании принимает участие атом водорода. *Водородные связи* могут образовываться в тех случаях, когда атом водорода связан с электроотрицательным атомом, который смещает на себя электронное облако, создавая тем самым положительный заряд $\delta+$ на водороде.

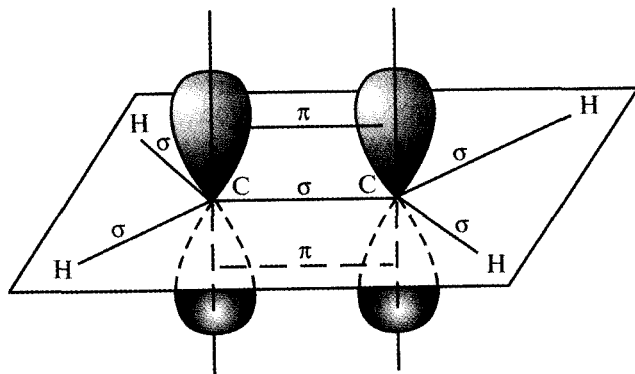
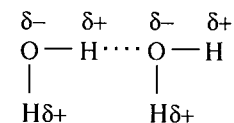


Рис. 3.9. Структура молекулы этилена

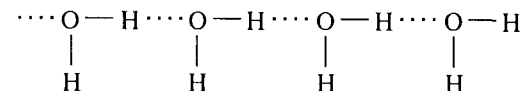
Водородная связь, как и другие рассмотренные нами типы связей, обусловлена электростатическим взаимодействием, но это взаимодействие осуществляется уже не между атомами, а *между молекулами*. Таким образом, водородная связь — пример межмолекулярной связи.

В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между двумя молекулами воды. Связи О–Н в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда $\delta-$ на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд $\delta+$ и может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды.



Водородная связь обычно схематично изображается точками.

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



поскольку атом кислорода имеет две неподеленные пары электронов.

О сравнительной способности атомов различных элементов образовывать водородные связи можно судить по температурам кипения или плавления их водородных соединений. Например, на рис. 3.10 показаны температуры плавления и температуры кипения водородных соединений элементов IV, V, VI и VII групп.

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

Интересно отметить, что наиболее прочная водородная связь должна была бы существовать у HF (фтор наиболее электроотрицательный элемент), однако, как видно из рис. 3.10, самая

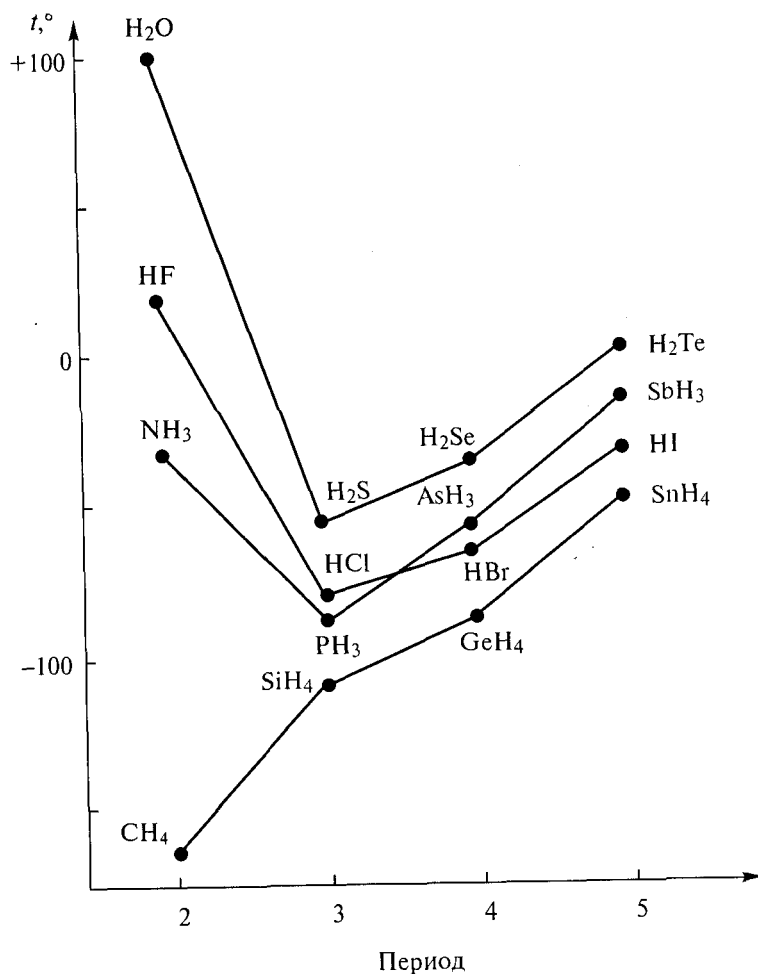
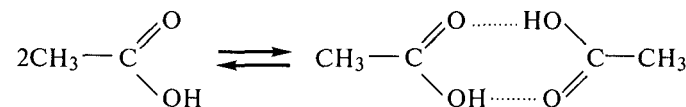


Рис. 3.10. Влияние образования водородной связи на температуры кипения гидридов различных элементов

высокая температура кипения у воды. Объясняется это тем, что каждая молекула воды может образовать две водородные связи, тогда как каждая молекула фтористого водорода — только одну.

Таким образом, водородные связи могут образовываться, если есть полярная X—H связь и свободная пара электронов атома II периода. Например, молекулы органических соединений, содержащие группы —OH, —COOH, —CONH₂, —NH₂ и др., часто ассоциированы вследствие образования водородных связей.

Типичные случаи ассоциации наблюдаются для спиртов и органических кислот. 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, если в этой молекуле имеются группы с донорной и акцепторной способностями. Например, именно внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в образовании пептидных цепей, которые определяют строение белков. По-видимому, наиболее важным и, несомненно, одним из наиболее известных примеров влияния внутримолекулярной водородной связи на структуру является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Молекула ДНК свернута в виде двойной спирали. Две нити этой двойной спирали связаны друг с другом водородными связями.

Металлическая связь. Большинство металлов обладает рядом свойств, имеющих общий характер и отличающихся от свойств других простых или сложных веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи — металлической связи.

В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате этого в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа». Как следствие этого металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных

центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. *В случае металлов невозможно говорить о направленности связей, так как валентные электроны распределены по кристаллу почти равномерно.* Именно этим и объясняется, например, пластичность металлов, т.е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связи.

Энергия связи. Существенной характеристикой химической связи является ее прочность. Для оценки прочности связей обычно пользуются понятием *энергии связей*.

Энергия связи — это работа, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества. Чаще всего измеряют энергию связи в кДж/моль. Наиболее прочными являются ионные и ковалентные связи, энергии этих связей составляют величины от десятков до сотен кДж/моль. Металлическая связь, как правило, несколько слабее ионных и ковалентных связей, но величины энергий связи в металлах близки к значениям энергии ионных и ковалентных связей. Об этом свидетельствуют, в частности, высокие температуры кипения металлов, например 357 °С (Hg), 880 °С (Na), 3000 °С (Fe) и т.д. Энергии водородных связей очень небольшие по сравнению с энергией межатомных связей. Так, энергия водородной связи составляет обычно величину 20–40 кДж/моль, тогда как энергия ковалентных связей может достигать несколько сотен кДж/моль.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

82. Определите понятия «атом» и «молекула» с точки зрения квантово-механической теории и атомно-молекулярного учения.
83. Чем объяснить, что такие вещества, как кислород, водород, углекислый газ, имеют низкие температуры кипения и плавления?
84. Приведите по два примера соединений с полярной и неполярной ковалентной связью.
85. Приведите примеры неполярных молекул, имеющих ковалентные полярные связи.
86. Напишите формулы двух соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

87. Объясните, почему водородное соединение фосфора менее прочное, чем водородное соединение азота.
88. Каковы валентность и степень окисления азота а) в азотной кислоте; б) в хлориде аммония?
89. Изобразите структурную формулу иона аммония, молекулы водорода.
90. Напишите структурные формулы следующих соединений: перхлората калия, хлората калия, хлорита калия, гипохлорита калия, хлорида калия.
91. Напишите структурные (графические) формулы а) сульфата алюминия; б) соли алюминия и муравьиной кислоты.
92. В чем заключается сущность донорно-акцепторного механизма образования химической связи? Приведите не менее трех примеров соединений, связь в которых образована по этому механизму.
93. Дайте характеристику водородной связи. В каких случаях возможно ее образование? Приведите примеры.
94. Сопоставьте разности электроотрицательностей в гидридах щелочных металлов от лития к цезию. Как меняется характер связи в гидридах?
95. Как изменяется полярность в ряду молекул: а) HF, HCl, HBr, HI; б) NH₃, PH₃, AsH₃?
96. У какого соединения температура плавления ниже: Br₂ или I₂, NaF или KF, LiCl или CCl₄, C₄H₉OH или C₃H₁₀, Si или K?

Уровень 2

97. Приведите примеры молекул (не менее 5), в которых степени окисления атомов и их валентности не совпадают.
98. Почему для атомов фосфора, серы и хлора максимальная валентность совпадает с номером группы, а для атомов азота, кислорода и фтора она меньше номера группы?
99. В чем заключаются причины резкого различия в свойствах а) оксида кремния (IV) и оксида углерода (IV); б) плавиковой кислоты и соляной кислоты; в) воды и сероводорода? Ответы обоснуйте.

- 100.** Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: KMnO_4 ; $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$; F_2O ; $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$; H_2SiF_6 ; H_2O_2 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
- 101.** Сколько электронов и протонов содержат следующие молекулы и ионы: а) AlH_4^- ; б) NCl_3 ?
- 102.** Какие значения валентности могут проявлять в своих соединениях следующие элементы: F, Br, O, Se, Xe? Дайте обоснование.
- 103.** Определите максимальную валентность азота и фосфора в их соединениях.
- 104.** Предложите формулы двух соединений, в состав которых входят только ионы с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.
- 105.** Почему существует ион NH_4^+ и не существует ион CH_5^+ ?
- 106.** Опишите пространственное строение следующих молекул: BF_3 , ZnCl_2 , NH_3 .
- 107.** Опишите пространственное строение следующих молекул: AlCl_3 , PH_3 , H_2O , BeF_2 .

Уровень 3

- 108.** Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: FeS_2 ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; Fe_3O_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Mn}[\text{PtF}_6]$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; CH_2Cl_2 ; CH_3COOH .
- 109.** Приведите структурные формулы 3-хлорбензойной кислоты и гидроксокарбоната меди (II). Укажите валентности и степени окисления всех элементов.
- 110.** Приведите структурные формулы 4-нитрофенола и гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в каждом из соединений, валентности и степени окисления элементов.
- 111.** Энергия диссоциации в ряду молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 уменьшаются (239 кДж/моль, 192 кДж/моль, 149 кДж/моль соответственно), однако энергия диссоциации молекулы F_2 (151 кДж/моль) значительно меньше по сравнению с молекулой Cl_2 и выпадает из общей закономерности. Дайте объяснение приведенным фактам.
- 112.** Чему равна энергия кванта желтого света с длиной волны 5800 Å? Можно ли с помощью этого света разорвать химическую связь с энергией связи 100 ккал/моль?

§ 4. Агрегатные состояния вещества

В двух предыдущих разделах мы рассматривали закономерности, определяющие строение и свойства отдельных, не взаимодействующих друг с другом атомов или молекул. Однако на практике приходится иметь дело не с изолированной частицей, а с большим числом частиц. *Совокупность большого числа частиц (атомов, молекул или ионов) называется веществом.*

Вследствие того что частицы вещества взаимодействуют между собой, вещества имеют сложное строение. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: *твердое, жидкое, газообразное и плазменное.*

Если вещество находится при очень низкой температуре, частицы его обычно образуют правильную геометрическую структуру, в таком случае энергии связей частиц больше энергий тепловых колебаний, которые не нарушают образовавшуюся структуру, — *вещество существует в твердом состоянии.*

При повышении температуры энергия тепловых колебаний частиц возрастает, и для каждого вещества имеется температура, начиная с которой энергия тепловых колебаний превышает энергию связей. Связи между частицами постоянно разрушаются и вновь образуются. Частицы могут совершать различные движения (колебательные, вращательные и т.д.), смещаясь относительно друг друга. Однако они еще остаются в контакте, хотя правильная геометрическая структура частиц нарушается — *вещество существует в жидком состоянии.*

При дальнейшем повышении температуры тепловые колебания увеличиваются, в результате частицы становятся практически не связанными друг с другом. Вещество переходит в *газообразное состояние.* В «идеальном» газе частицы свободно перемещаются во всех направлениях.

Следовательно, при повышении температуры вещества переходят из упорядоченного состояния (твердое) в неупорядоченное состояние (газообразное); жидкое состояние является промежуточным.

Четвертым состоянием вещества является *плазма*, которая представляет собой газ, состоящий из смеси нейтральных и ионизированных молекул и электронов. Изучением плазмы занимается специальная область химии — *плазмохимия*, однако химикам все же намного больше приходится иметь дело с веществами в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Диаграммы состояния. Различные агрегатные состояния вещества определяются прежде всего температурой и давлением: если давление мало, температура достаточно высока, то вещество будет находиться в газообразном состоянии, при низкой температуре вещество будет твердым, при умеренных (промежуточных) температурах — жидким. В соответствии с этим для количественной характеристики агрегатных состояний вещества часто используется очень наглядная *фазовая диаграмма вещества*, которая показывает зависимость агрегатного состояния от давления и температуры. Примером может служить диаграмма состояния некоторого абстрактного вещества, представленная на рис. 4.1.

Диаграмма состоит из трех областей, отвечающих кристаллическому (К), жидкому (Ж) и газообразному (парообразному) (Г) состояниям. Эти области отделены друг от друга кривыми: плавление \rightleftharpoons кристаллизация Ob , кипение \rightleftharpoons конденсация Ok и сублимация \rightleftharpoons десублимация Oa . Точка пересечения этих кривых O называется тройной точкой: при $P = P_0$ и $T = T_0$ вещество может сосуществовать в трех агрегатных состояниях, причем жидкость

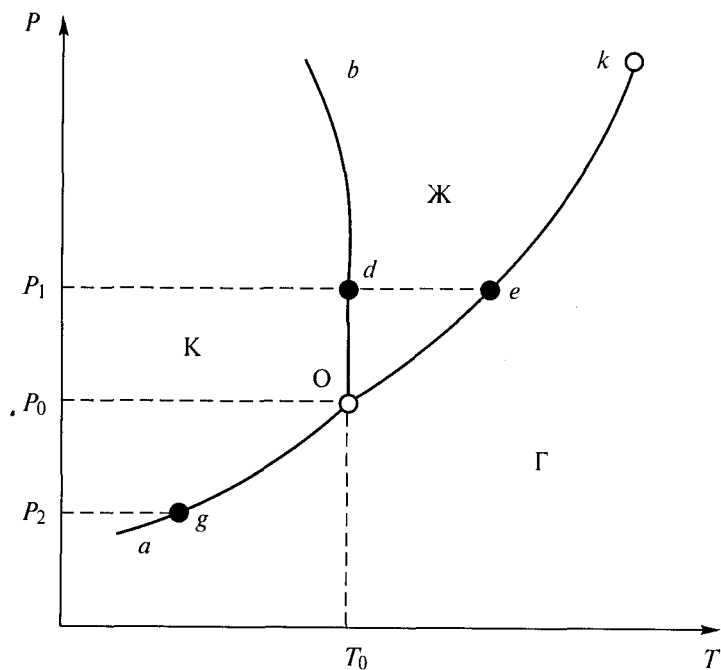


Рис. 4.1. Пример диаграммы состояния

и твердое вещество имеют одинаковое давление пара. Координаты $P = P_0$ и $T = T_0$ тройной точки — это единственная пара значений давления и температуры, при которых одновременно могут сосуществовать три фазы. Например, на диаграмме состояния воды этой точке соответствуют давление 4,58 мм рт. ст. (0,61 кПа) и температура 273 К (0 °С).

При температуре выше *критической* (на диаграмме ей соответствует точка k) кинетическая энергия частиц становится больше энергии их взаимодействия, и поэтому вещество существует в газообразном состоянии при любом давлении.

На рис. 4.1 видно, что при давлении, большем P_0 , нагревание твердого вещества приводит к его плавлению (например, при P_1 плавление происходит в точке d). После того как все вещество расплавится, дальнейшее повышение давления приводит к повышению соответствующих температур кипения (например, при давлении P_1 кипение жидкости происходит в точке e при температуре T_1). При давлении, меньшем P_0 (например, при P_2), нагревание твердого вещества приводит к переходу из кристаллического состояния непосредственно в газообразное (в точке g), т.е. к сублимации. Для большинства веществ $P_0 < P_{\text{насыщ. паров}}$. Лишь для немногих веществ $P_0 > P_{\text{насыщ. паров}}$, и нагревание кристаллов приводит к их сублимации — примерами таких веществ являются иод и «сухой лед» — твердый диоксид углерода.

Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел

1. Наиболее характерным свойством газов является их *сжимаемость* и *способность расширяться*. Газы не имеют собственной формы и расширяются до тех пор, пока не заполнят весь сосуд, принимая его форму. По той же причине *газы не имеют собственного объема*, объем газа определяется объемом сосуда, в котором он находится. Газ оказывает на стенки сосуда постоянное давление, одинаковое во всех направлениях. Характерным свойством газов является также то, что они способны смешиваться друг с другом в любых соотношениях.

2. Жидкости. В жидком состоянии (при обычных условиях!) могут находиться металлические (например, ртуть) или ковалентные соединения (вода, бензол, этиловый спирт и т.д.). Подобно газам, жидкости не имеют собственной формы и принимают форму того сосуда, в котором они находятся, однако, в отличие от газов, *жидкости имеют вполне определенный собственный объем*. Сжимаемость жидкостей, в отличие от газов, очень мала, и для

того, чтобы заметно сжать жидкость, необходимо очень высокое давление.

3. Твердые вещества. В твердом состоянии могут находиться соединения с металлическими, ионными или ковалентными связями. Твердые тела отличаются от газов и жидкостей наличием собственной формы и собственного объема. Даже при очень высоких давлениях сжимаемость твердых тел чрезвычайно мала (проблемы синтеза искусственных алмазов в большой степени были связаны именно с необходимостью «сжимания» графита при очень высоких давлениях).

Далее мы подробно рассмотрим свойства газообразных веществ, поскольку газовые законы широко используются для решения многих химических проблем.

Газообразное состояние. Газовые законы

Если энергия притяжения между молекулами меньше их кинетической энергии, то совокупность таких молекул будет существовать в виде газа. Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами: P — давлением; T или t — температурой, измеряемой в градусах Кельвина или Цельсия; V — объемом; m — массой всего газа; M — молярной массой. Газовые законы устанавливают взаимосвязь между этими величинами. При этом используется простейшая модель газообразного состояния веществ — *идеальный газ*, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Вначале были установлены газовые законы, справедливые для постоянной массы данного газа (т.е. $m = \text{const}$ и $M = \text{const}$), и, кроме того, одна из оставшихся величин (P , V , T) также поддерживается постоянной.

1. $T = \text{const}$ (изотермический процесс).

Взаимосвязь между изменением P и V выражается законом Бойля–Мариотта

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2, \text{ или } P \cdot V = \text{const.} \quad (4.1)$$

2. $P = \text{const}$ (изобарный процесс).

Взаимосвязь между изменением V и t выражается законом Гей-Люссака

$$V_1 = V_0 \cdot (1 + \alpha t), \quad (4.2)$$

где α — коэффициент удельного объемного расширения, равный для всех газов $1/273 \text{ град}^{-1}$. Если это значение подставить в уравнение (4.2) и температуру выразить по шкале Кельвина, то закон Гей-Люссака запишется так:

$$V_1/T_1 = V_2/T_2, \text{ или } V/T = \text{const.} \quad (4.3)$$

3. $V = \text{const}$ (изохорный процесс).

Взаимосвязь между P и t выражается законом Шарля

$$P_1 = P_0(1 + \alpha t),$$

где $\alpha = 1/273 \text{ град}^{-1}$. В более удобной форме закон Шарля можно записать так:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2, \text{ или } P/T = \text{const.} \quad (4.4)$$

На основе трех частных законов можно легко вывести *объединенный газовый закон*, который выглядит следующим образом:

$$P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2, \text{ или } PV/T = \text{const.} \quad (4.5)$$

Подчеркнем, что объединенный газовый закон, как и частные законы, справедлив только для *постоянной массы данного газа*.

Уравнение Клапейрона–Менделеева. После того как было установлено экспериментально, что 1 моль любого газа при нормальных условиях ($P = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ или $T = 273 \text{ К}$) занимает объем 22,4 л, объединенный газовый закон для одного моля любого газа стали записывать так:

$$PV = RT, \quad (4.6)$$

где R — *универсальная газовая постоянная*.

Действительно, объединенный газовый закон для любой постоянной массы газа (а значит, и для одного моля газа) имеет вид (4.5), но и для одного моля газа const имеет одно и то же значение для всех реальных газов при таких условиях, при которых они ведут себя как идеальный газ. Обозначив эту постоянную R , получим уравнение (4.6).

Газовая постоянная равна работе расширения 1 моля идеального газа при нагревании на 1 К при постоянном давлении.

Чтобы найти численное значение R , необходимо знать, какой объем занимает газ при каких-либо определенных значениях P и T . Проще всего считать условия нормальными, тогда

$$R = PV/T = P_0 V_0/T_0$$

и в единицах СИ $R = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Как будут меняться левая и правая части уравнения (4.6), если у нас будет не один, а ν молей? Левая часть уравнения увеличивается в ν раз, так как ν молей займут в ν раз больший объем, а правая часть не изменится (R — постоянная величина, а T не зависит от числа молей). Чтобы уравнение (4.6) было справедливо для молей, надо умножить правую часть на ν :

$$PV = \nu RT, \quad (4.7)$$

где $\nu = m/M$; число молей равно общей массе газа, деленной на молярную массу. Подставляя это значение в уравнение (4.7), получим

$$PV = m/M \cdot RT. \quad (4.8)$$

Уравнение идеального газа в форме (4.7) и (4.8) называется *уравнением Клапейрона–Менделеева*, оно выражает взаимосвязь между всеми величинами, характеризующими газ, а поэтому является наиболее общим в приближении модели идеального газа.

Из уравнения Клапейрона–Менделеева можно вывести ряд простых, но важных следствий.

- 1) Многие газовые реакции происходят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях

$$V = (RT/P) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu. \quad (4.9)$$

Уравнение (4.9) есть не что иное, как закон Авогадро, который утверждает, что *в равных объемах газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул*.

- 2) Другое интересное следствие касается плотности газов. Из уравнения (4.8) следует, что

$$\rho = m/V = (P/RT) \cdot M = \text{const} \cdot M \quad (4.10)$$

при постоянных давлении и температуре. Это означает, что при этих условиях плотность газа определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому (см. § 1):

$$D_i = \rho_1/\rho_2 = M_1/M_2. \quad (4.11)$$

Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

- 3) Если реакция происходит в замкнутом сосуде ($V = \text{const}$) при постоянной температуре, то

$$P = (RT/V) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu. \quad (4.12)$$

Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов.

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

$$M = m/\nu. \quad (4.13)$$

Точно такое же соотношение справедливо для смеси газов:

$$\begin{aligned} M_{\text{ср}} &= m_{\text{общ}}/\nu_{\text{общ}} = (m_1 + m_2 + \dots)/(\nu_1 + \nu_2 + \dots) = \\ &= (\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \dots)/(\nu_1 + \nu_2 + \dots). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Поскольку газы в смеси всегда находятся при одинаковых условиях, то к ним применим закон Авогадро (4.9), и определение средней молярной массы можно переписать, заменив число молей на объем:

$$M_{\text{ср}} = (V_1 M_1 + V_2 M_2 + \dots) / (V_1 + V_2 + \dots). \quad (4.15)$$

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

113. Какой воздух легче: сухой или влажный?
114. Напишите формулы четырех газов с резким запахом и двух газов, имеющих цвет.
115. Какое простое газообразное вещество будет легче первого члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена гомологического ряда ацетиленовых углеводородов?
116. Имеются два сосуда, заполненные смесями газов: а) H_2 и Cl_2 ; б) H_2 и O_2 . Как изменится давление в сосудах при пропускании через эти смеси электрической искры?
117. В сосуде объемом 40 л находится 77 г углекислого газа под давлением 106,6 кПа. Найдите температуру газа.
118. Какой объем займут 20 г азота при 0°C и давлении 202 кПа?
119. Плотность некоторого газа по ацетилену равна 2,23. Чему равна плотность этого газа по водороду?
120. Смешали равные объемы метана, оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Полученную смесь объемом 3 л пропустили

через склянку с водным раствором щелочи. Чему будет равен объем газа, измеренный при тех же условиях, на выходе из склянки?

121. Какой объем занимают при нормальных условиях: а) 5 г кислорода; б) 0,3 моля оксида серы (IV); в) смесь, состоящая из 0,3 моля Ne и 11 г CO₂?

122. При дегидрировании пентана объемом 30 л выделилось 90 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при 150 °С и 101 кПа.

123. Какой объем воздуха расходуется для полного сгорания смеси циклопропана и пропена объемом 6 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Уровень 2

124. При каком молярном соотношении аргона и оксида серы (IV) получается смесь, которая в 2 раза тяжелее воздуха (см. задачу № 26 гл. 4)?

125. Вычислите среднюю молярную массу смеси, состоящей из 30% (по объему) сероводорода и 70% азота.

126. Найдите плотность по водороду генераторного газа, имеющего следующий объемный состав: 25% CO, 70% N₂, 5% CO₂ (см. задачу № 28 гл. 4).

127. При добавлении какого газа к смеси равных объемов ацетилен и бутин-2 плотность ее не изменится? Ответ подтвердите расчетами.

128. Вычислите объем фтороводорода, который надо добавить к 3,36 л криптона, для того чтобы средняя молярная масса полученной газовой смеси стала равной 60 г/моль.

129. Чему равна относительная плотность по неону: а) аргона; б) газа, плотность которого при нормальных условиях равна 1,429 г/л; в) смеси NH₃ в CH₄, в которой на 1 атом углерода приходится 6 атомов водорода?

130. При добавлении какого газа к смеси равных объемов метана и углекислого газа плотность ее по водороду: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера в каждом случае.

131. Имеется смесь аммиака и кислорода. При добавлении какого газа к этой смеси ее плотность: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера в каждом случае (см. задачу № 29 гл. 4).

132. Какова масса 1 л смеси газов, состоящей из оксида углерода (II) и оксида углерода (IV), если содержание первого газа составляет 35% по объему?

133. Плотность смеси озона и кислорода по водороду равна 18. Найдите объемные доли газов в этой смеси.

134. При нормальных условиях 12 л газовой смеси, состоящей из аммиака и оксида углерода (IV), имеют массу 18 г. Сколько литров каждого из газов содержит смесь?

135. 1 л смеси угарного газа и углекислого газа при нормальных условиях имеет массу 1,43 г. Определите состав смеси в объемных долях.

136. Плотность смеси оксидов углерода (II) и (IV) равна плотности кислорода. Определите массовую, объемную и молярную доли оксида углерода (II) в смеси (см. задачу № 27 гл. 4).

137. Смесь 3 л пропена, 2 л ацетилен и 15 л водорода пропустили над платиновым катализатором, гидрирование прошло количественно. Вычислите плотность по воздуху новой газовой смеси.

138. Какой объем кислорода будет израсходован на сжигание 1000 л газовой смеси, содержащей метан (объемная доля 75%), этан (объемная доля 15%) и этилен?

139. К 250 мл смеси NO и NO₂ добавили 100 мл O₂. После реакции общий объем смеси составил 300 мл. Определите состав исходной смеси в объемных и массовых долях.

140. Какой объем иодоводорода, измеренный при температуре 75 °С и давлении 98,8 кПа, следует растворить в 450 г воды для получения раствора, содержащего 10% иодоводорода?

141. Смесь равных объемов воздуха и водорода взорвана в замкнутом сосуде. Определите состав газовой смеси (в объемных %) после охлаждения смеси до н. у.

142. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 3,36 л смеси двух газов (н. у.). Рассчитайте массу каждого газа.

143. Чему равна объемная доля кислорода в газовой смеси, полученной прокаливанием нитрата алюминия?

Уровень 3

144. Рассчитайте объем и радиус атома кальция, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара. Плотность кальция равна $1,55 \text{ г/см}^3$. Объем шаров составляет 74% от общего объема.

145. Кристаллы металлической меди имеют гранцентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой находятся 4 атома меди. С помощью рентгеновской дифракции установлено, что длина ребра этой элементарной ячейки составляет $3,61 \text{ \AA}$. Плотность меди равна $8,920 \text{ г/см}^3$, ее относительная атомная масса равна 63,54. На основании этих данных рассчитайте число Авогадро.

146. Объем смеси CO и O_2 равен 200 мл (н. у.). После сгорания всего CO и приведения газа к н. у. объем смеси уменьшился до 150 мл. Во сколько раз уменьшится объем газовой смеси после пропускания ее через 50 г 2%-ного раствора KOH ?

147. Смесь бутена-2 и водорода (плотность по водороду 6,4) пропустили над платиновым катализатором, при этом реакция прошла с выходом 60%. Во сколько раз уменьшился объем газовой смеси?

148. Смесь газов с плотностью 11 по гелию пропустили через раствор щелочи, при этом объем смеси уменьшился в 3 раза, а плотность не изменилась. Установите возможный качественный и количественный состав исходной смеси.

149. Смесь метана, этилена и метиламина пропустили через 5%-ный раствор серной кислоты при 0°C , при этом плотность газовой смеси по водороду составила 11. Такую же смесь соединили с двойным объемом водорода и нагрели над никелевым катализатором. После завершения реакции плотность газовой смеси по гелию оказалась равной 2,804. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

150. Оксид углерода (II) смешали с водородом в молярном отношении 1 : 4 при давлении 10 МПа и температуре 327°C в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза метанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 10%. Определите объемную долю

паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол (см. задачу № 33 гл. 4).

151. Смесь аммиака и водорода пропустили над раскаленным оксидом меди (II), при этом масса трубки с оксидом меди (II) уменьшилась на 0,16 г, затем смесь пропустили над фосфорным ангидридом, получив на выходе 22,4 мл газа (н. у.). Определите плотность исходной газовой смеси по воздуху.

152. Плотность по пропану газовой смеси, состоящей из этилена и паров воды, до пропускания через контактный аппарат для синтеза этанола была равна 0,5, а после пропускания стала равна 0,6. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения этилена в этанол (см. задачу № 34 гл. 4).

153. Смесь аммиака и оксида углерода (II) последовательно пропустили через трубку с раскаленным оксидом меди (II) и фосфорным ангидридом. Масса трубки с оксидом меди уменьшилась на 128 мг, а трубки с оксидом фосфора (V) увеличилась на 54 мг. Определите плотность исходной смеси газов по водороду.

154. Определите массу 22,4 л газовой смеси гелия, аргона и неона (н. у.), если на 1 атом гелия в смеси приходится 2 атома неона и 3 атома аргона.

155. 50 мл смеси оксида углерода (II) и метана были взорваны с 60 мл кислорода. После взрыва и приведения газов к исходным условиям объем их оказался равным 70 мл. Определите содержание оксида углерода (II) в исходной смеси (в % по объему).

156. Смесь формальдегида и водорода имеет плотность по гелию 2,6. После пропускания этой смеси над нагретым катализатором и охлаждения газовой смеси ее плотность по гелию составила 1,2. Рассчитайте выход продукта реакции.

157. Смесь бутана, ацетилен и этана, имеющая плотность по водороду 18, была пропущена через склянку с бромной водой, после чего ее плотность по водороду составила 19,7. Определите массовые доли газов в исходной смеси.

158. Смесь аммиака и метиламина, в которой на 1 атом азота приходится 4 атома водорода, поместили в реактор с 9-кратным объемом кислорода. Герметически закрытый реактор нагрели, после полного завершения реакции горения реактор охладили до первоначальной температуры. Как изменилось давление в реакторе?

159. Смесь бутана, бутена и водорода (плотность смеси по водороду 12) пропушена через склянку с 5%-ным раствором перманганата калия. После этого плотность смеси по водороду составила 8. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

160. К 30 л смеси, состоящей из этана и аммиака, добавили 10 л хлороводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 0,945. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

161. Смесь уксусного альдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,475 пропустили над нагретым никелевым катализатором. Реакция прошла с выходом 47,5%. Вычислите плотность по водороду газовой смеси на выходе из реактора.

162. Газ, полученный при прокаливании 4,9 г бертолетовой соли, смешали в сосуде вместимостью 4 л с газом, полученным при взаимодействии 6,0 г кальция с водой. Определите состав (в % по объему) и давление газовой смеси в сосуде (температуру считать равной 0 °С, давлением водяных паров пренебречь).

163. При пропускании смеси метана, этилена и пропана через бромную воду ее плотность по водороду стала равной 15. К этой же смеси газов добавили равный объем водорода и нагрели над никелевым катализатором. После завершения реакции плотность по водороду газовой смеси составила 10,33. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

164. Образец смеси карбоната и гидрокарбоната аммония поместили в замкнутый сосуд, нагрели до 900 °С и при этой температуре измерили давление P_1 . Другой образец смеси той же массы обработали газообразным аммиаком, полученный продукт поместили в сосуд того же объема и также нагрели до 900 °С. Давление P_2 , измеренное в этом случае, оказалось в 1,2 раза больше, чем P_1 . Определите массовые доли солей в исходной смеси.

§ 5. Закономерности протекания химических реакций (тепловой эффект реакций, скорость реакций, химическое равновесие)

Тепловой эффект химической реакции

Химическая реакция заключается в разрыве одних и образовании других связей, поэтому она сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делятся на *экзотермические* и *эндотермические* (см. также § 7).

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате реакций между *определенными количествами* реагентов, называют *тепловым эффектом химической реакции* и обычно обозначают символом Q .

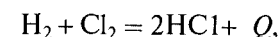
Наряду с тепловым эффектом термохимические процессы очень часто характеризуют разностью *энтальпий* ΔH продуктов реакции и исходных веществ.

Энтальпия H — это определенное свойство вещества, оно является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании.

Процессы, протекающие при постоянном давлении, встречаются в химии гораздо чаще, чем те, которые протекают при постоянном объеме, так как большинство из них проводится в открытых сосудах. Доказано, что в химических процессах, протекающих при постоянном давлении, выделившееся (или поглощенное) тепло есть мера уменьшения (или соответственно увеличения) энтальпии реакции ΔH .

Таким образом, *при экзотермических реакциях*, когда тепло выделяется, ΔH *отрицательно*. *При эндотермических реакциях* (тепло поглощается) ΔH *положительно*.

Как отмечено выше, на первых этапах изучения химии вы часто пользовались равным по абсолютной величине и противоположным по знаку обозначением, например:



где Q — количество выделенной теплоты. Если использовать энтальпию (характеристику энергосодержания системы), то это уравнение следует записать иначе:



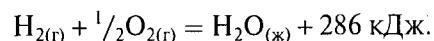
В справочных таблицах обычно приводят не значения величины Q , а значения величины ΔH , измеренные при определенных условиях (чаще всего при 298 К); их обозначают ΔH^0 .

Теплотой образования соединения называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля химического соединения из простых веществ при стандартных условиях ($p = 10^5$ Па, $T = 298$ К). Она измеряется в кДж/моль. Согласно этому определению, *теплота образования простого вещества при стандартных условиях равна 0.*

Изменение энтальпии ΔH зависит от давления и температуры. Поэтому, для того чтобы облегчить сравнение термодимических данных для различных реакций, были приняты определенные стандартные состояния (условия).

Вспомните, например, об энергии плавления льда, теплоемкости и энергии парообразования воды, тогда вам станет понятно, что теплота образования 1 моля паров воды будет отличаться, и довольно заметно, от теплоты образования 1 моля той же воды, но при 25 °С, или льда при 0 °С.

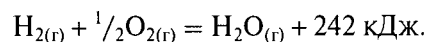
При написании термодимических уравнений твердое вещество, жидкость и газ обязательно обозначаются символами (тв), (ж) и (г) соответственно, поскольку изменение энтальпии зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ и продуктов реакции. *Стандартное состояние: для газа — состояние чистого газа при 10⁵ Па; для жидкости — состояние чистой жидкости при 10⁵ Па; для твердого вещества — наиболее устойчивое при давлении 10⁵ Па кристаллическое состояние*, например графит у углерода, ромбическая сера у серы и т.п. *Стандартное состояние обычно (но не обязательно!) относится к 298·К.* Так, например, термодимическое уравнение образования воды из водорода и кислорода записывается следующим образом:



Значение 286 кДж является теплотой образования воды в стандартных условиях и означает, что при образовании 1 моля воды выделяется 286 кДж теплоты:

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286 \text{ кДж/моль.}$$

Отметим, что значение теплоты образования газообразной воды уже будет иным:



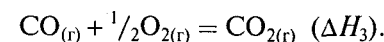
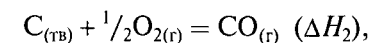
Важнейшим законом, на котором основано большинство термодимических расчетов, является *закон Гесса* (его называют также законом суммы тепловых эффектов):

Тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от промежуточных стадий реакций.

Так, например, тепловой эффект реакции окисления углерода в оксид углерода (IV) не зависит от того, проводится ли это окисление непосредственно:



или через промежуточную стадию образования оксида углерода (II):



Из закона Гесса следует, что если известны общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух ее промежуточных стадий, то можно вычислить тепловой эффект (x) второй промежуточной стадии, т.е. если

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 (\Delta H_2 = x), \text{ то } x = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

Это положение очень важно, так как позволяет рассчитывать тепловые эффекты для реакций, не поддающихся непосредственному экспериментальному изучению.

Например, практически невозможно измерить теплоту сгорания углерода до оксида углерода (II) в ограниченном количестве кислорода, потому что продукт реакции всегда будет состоять из смеси оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Однако теплоту полного сгорания углерода до оксида углерода (IV) измерить можно, она оказывается равной $\Delta H_1 = -393$ кДж/моль. Можно также измерить и теплоту сгорания оксида углерода (II) до оксида углерода (IV), она равна $\Delta H_3 = -283$ кДж/моль. Имея эти данные, по закону Гесса легко рассчитать теплоту сгорания углерода до оксида углерода (II):

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393 - (-283) = -110 \text{ кДж/моль.}$$

Если теплота образования какого-либо вещества из простых веществ не измерена экспериментально, то для расчета можно воспользоваться значениями ΔH ряда других соединений; комбинируя эти значения, можно получить $\Delta H_{\text{обр}}$ искомого соединения, как мы это сделали выше при вычислении $\Delta H_{\text{обр}}$ оксида углерода (II).

Энтальпии образования многих соединений известны с большой точностью. Значения стандартных энтальпий образования некоторых веществ при стандартных условиях приведены в таблице 5.1. Пользуясь данными этой таблицы, можно на основании закона Гесса рассчитать тепловые эффекты многих реакций.

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

Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования

Таблица 5.1

Энтальпии образования при 25 °С (298 К)

Вещество	$\Delta H_{обр}$ (кДж/моль)	Вещество	$\Delta H_{обр}$ (кДж/моль)
O _{2(r)}	0	N ₂ O _{5(r)}	13,3
O _{3(r)}	141,8	NH _{3(r)}	-45,9
H ₂ O _(r)	-241,8	CO _(r)	-110,5
H ₂ O _(ж)	-285,8	CO _{2(r)}	-393,5
F _{2(r)}	0	CH _{4(r)}	-74,6
Cl _{2(r)}	0	C ₂ H _{4(r)}	52,4
Br _{2(ж)}	0	C ₂ H _{2(r)}	227,4
Br _{2(r)}	30,9	C(графит)	0
I _{2(кр)}	0	C(алмаз)	1,9
I _{2(r)}	62,4	C ₂ H _{6(r)}	-84,0
HF _(r)	-273,3	CF _{4(r)}	-933,2
HCl _(r)	-92,3	CCl _{4(r)}	-95,6
HBr _(r)	-36,4	SiF _{4(r)}	-1615,0
HI _(r)	26,4	SiCl _{4(r)}	-662,2
SO _{2(r)}	-296,8	Al ₂ O _{3(кр)}	-1675,7
SO _{3(r)}	-395,9	CaO _(кр)	-635,1
H ₂ S _(r)	-20,6	CaCO _{3(кр)}	-1206,6
NO _(r)	91,3	Ca(OH) _{2(кр)}	-985,9
N ₂ O _(r)	81,6	NaCl _(кр)	-411,3
NO _{2(r)}	33,9	KCl _(кр)	-436,5

исходных веществ (суммирование проводится с учетом числа молей веществ, участвующих в реакции, т.е. стехиометрических коэффициентов в уравнении протекающей реакции):

$$Q = \sum_i n_i Q_i - \sum_j n_j Q_j. \quad (5.1)$$

Здесь Q_i и Q_j — теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; n_i и n_j — стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения соответственно.

Аналогичным образом можно записать:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j, \quad (5.2)$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, ΔH_i и ΔH_j — энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Химическая кинетика

Химическая кинетика — один из важнейших разделов химии, задача которого — трактовка качественных и количественных изменений химического процесса, происходящих во времени. Обычно эту общую задачу подразделяют на две более конкретные:

- 1) *выявление механизма реакции* — установление элементарных стадий процесса и последовательности их протекания (качественные изменения);
- 2) *количественное описание химической реакции* — установление строгих соотношений, которые могли бы удовлетворительно предсказывать изменения количеств исходных реагентов и продуктов по мере протекания реакции.

Как правило, химическая реакция протекает в несколько промежуточных стадий, которые, складываясь, дают суммарную реакцию.

Кинетическое уравнение химической реакции (с учетом механизма реакции) может быть получено только в результате экспериментального изучения реакции и не может быть выведено из стехиометрического уравнения суммарной реакции. При обсуждении механизмов реакций принято различать реакции по их *молекулярности*, т.е. по числу молекул, участвующих в каждом элементарном акте взаимодействия. По этому признаку различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Мономолекулярными называются реакции, в которых элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы, которое в общем виде можно описать уравнением



Бимолекулярные — это такие реакции, элементарный акт в которых осуществляется при столкновении двух молекул



В *тримолекулярных* реакциях элементарный акт осуществляется при одновременном столкновении трех молекул



Столкновение более чем трех молекул одновременно практически невероятно, поэтому реакции большей молекулярности на практике не обнаружены.

Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции*:

Скорость химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна

$$v = -(c_2 - c_1)/(t_2 - t_1) = -\Delta c/\Delta t. \quad (5.6)$$

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

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

Скорость каждой химической реакции зависит как от природы реагирующих веществ, так и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из этих условий являются концентрация, температура и присутствие катализатора (явление катализа рассмотрено ниже). Природа реагирующих веществ оказывает решающее влияние на скорость химической реакции. Так, например, водород с фтором реагирует очень энергично уже при комнатной температуре, тогда как с бромом значительно медленнее даже при нагревании.

Влияние концентрации реагирующих веществ может быть объяснено из представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц. Увеличение числа частиц в заданном объеме приводит к более частым их столкновениям, т.е. к увеличению скорости реакции.

Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс*.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для мономолекулярной реакции типа (5.3) скорость реакции v определяется концентрацией молекул вещества А:

$$v = k \cdot [A],$$

где k — коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости* реакции; $[A]$ — молярная концентрация вещества А.

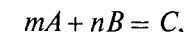
В случае бимолекулярной реакции типа (5.4) ее скорость определяется концентрацией молекул не только вещества А, но и вещества В:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B].$$

В случае тримолекулярной реакции типа (5.5) скорость реакции выражается уравнением

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B].$$

В общем случае, когда в реакцию вступают одновременно m молекул вещества А и n молекул вещества В, т.е.



уравнение скорости реакции имеет вид

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n. \quad (5.7)$$

Это уравнение есть математическое выражение закона действующих масс в общем виде.

Чтобы понять *физический смысл* константы скорости реакции, надо принять в написанных выше уравнениях, что $[A] = 1$ моль/л и $[B] = 1$ моль/л (либо приравнять единице их произведение), и тогда $v = k$. Отсюда ясно, что константа скорости k численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение в уравнениях скорости) равны единице.

Особенно нужно подчеркнуть, что выражение (5.7) получено для данной, фиксированной температуры. В общем же случае, поскольку скорость реакции зависит от температуры, закон действующих масс нужно записать как

$$v(T) = k(T) \cdot [A]^m \cdot [B]^n, \quad (5.8)$$

где v и k являются функциями температуры.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ типа (5.7) справедлива для газов и реакций, протекающих в растворах. Она не распространяется на реакции с участием *твердых* веществ, так как в этих случаях взаимодействие молекул происходит не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь на поверхности, от размера которой также зависит скорость реакции. Поэтому реакции в гетерогенных системах протекают значительно сложнее.

Гетерогенной называется система, состоящая из отдельных частиц, находящихся в различных агрегатных состояниях и разграниченных между собой определенными поверхностями раздела. Отдельные однородные части гетерогенной системы называются *ее фазами*. Например, при 0 °С лед, вода и находящийся над ними пар образуют гетерогенную систему из трех фаз: твердой — льда, жидкой — воды и газообразной — водяного пара; кислота и реагирующие с нею кусочки металла образуют систему из трех фаз и т.д.

В гетерогенной системе реакция всегда происходит на поверхности раздела двух фаз, так как только здесь молекулы различных фаз могут сталкиваться между собой. Поэтому скорость гетерогенной реакции зависит не только от рассмотренных ранее факторов, но и от величины поверхности соприкосновения между реагирующими фазами. Всякое увеличение поверхности приводит к увеличению скорости реакции. Например, растворение металлов в кислотах протекает намного быстрее, если брать металлы в виде порошков.

Влияние температуры. Многочисленные опыты показывают, что при повышении температуры скорость большинства химических реакций существенно увеличивается, причем для реакций в гомогенных системах при нагревании на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа).

Это правило связано с понятием *температурного коэффициента* скорости реакции γ и определяется соотношением

$$\gamma = k_{T+10}/k_T, \quad (5.9)$$

полученным из соотношения (5.8).

При температурах, не очень значительно изменяющихся, для многих реакций в соответствии с правилом Вант-Гоффа $\gamma = 2 \div 4$.

Значение температурного коэффициента γ дает возможность рассчитать изменение скорости реакции при увеличении температуры на некоторое число градусов от T_1 до T_2 по формуле

$$v(T_2)/v(T_1) = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}. \quad (5.10)$$

Иначе говоря, из (5.10) очевидно, что при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической. Как можно объяснить столь высокую температурную зависимость скорости реакции?

Казалось бы, такая зависимость связана с увеличением числа молекулярных столкновений. Оказалось, что это не так. Было доказано, что общее число столкновений молекул при повыше-

нии температуры на десять градусов возрастает всего на несколько процентов, тогда как число прореагировавших молекул возрастает на 200–400%.

Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения, С. Аррениус впервые показал, что влияние температуры сводится к увеличению числа *активных молекул*, т.е. таких молекул, которые в момент столкновения обладают энергией, не меньше определенной для данной реакции величины, называемой *энергией активации* химической реакции.

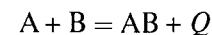
Энергия активации — это некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средней), необходимое для вступления молекул в реакцию.

Согласно Аррениусу, константа скорости химической реакции в (5.8) зависит от температуры экспоненциально:

$$K = A \cdot e^{-E/(RT)}. \quad (5.11)$$

Здесь E — энергия активации (Дж/моль), R — универсальная газовая постоянная, T — температура в К, A — константа.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции



наглядно иллюстрируется схемой на рис. 5.1.

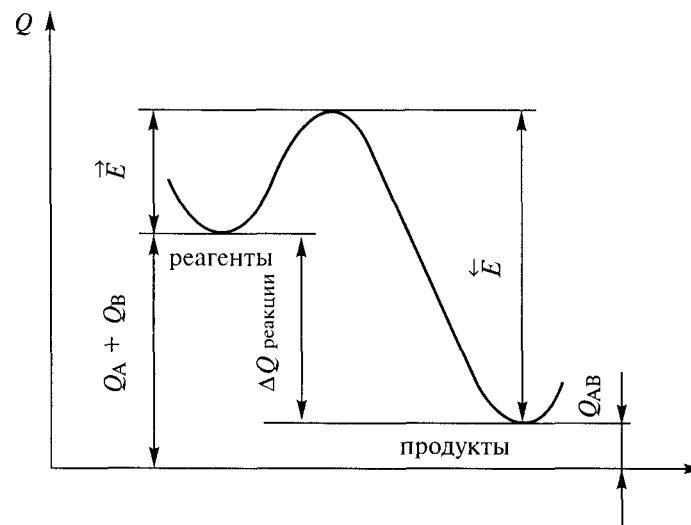


Рис. 5.1. Соотношение между энергией активации и изменением энтальпии (теплого эффекта) реакции

Сама энергия активации обусловлена энергетическим барьером, который необходимо преодолеть сталкивающимся молекулам в прямом (E) или обратном (E) направлениях, прежде чем произойдет перераспределение связей.

Понятие о катализе. Одно из наиболее сильных средств воздействия на скорость химических реакций — использование *катализаторов*.

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

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

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



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



Приведенная простейшая схема катализа (5.12), (5.13) ясно показывает, почему каждая частица катализатора может принимать участие в реакции бесчисленное множество раз. (Правда, «бесчисленное» — только теоретически, потому что практически некоторые вещества даже в очень малых количествах могут рез-

ко снижать скорость каталитической реакции, уменьшая или полностью уничтожая активность катализатора. Такие вещества называют каталитическими ядами, а само явление снижения активности катализатора — *отравлением*). Отсюда ясно, почему катализатор после окончания реакции остается количественно и химически неизменным.

Химическое равновесие

Обратимые и необратимые реакции. До сих пор мы рассматривали химические реакции, полагая, что они идут до конца, хотя это отнюдь не всегда так. Другими словами, исходные вещества не всегда полностью превращаются в продукты реакции. Это происходит потому, что по мере накопления продуктов реакции могут создаваться условия для протекания *обратимой* реакции в противоположном направлении.

Например, если смешать пары иода с водородом при температуре 200°C , то произойдет реакция



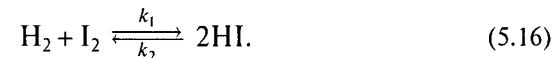
Однако известно, что иодистый водород уже при нагревании до 180°C начинает разлагаться на иод и водород:



Понятно, что в этих условиях не произойдет ни полного разложения HI по реакции (5.15), так как продукты реакции способны вновь реагировать между собой, ни полного образования иодистого водорода по реакции (5.14).

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

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



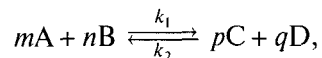
Реакцию, протекающую слева направо, называют *прямой* (константа скорости прямой реакции k_1), справа налево — *обратной* (константа скорости обратной реакции k_2).

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

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

Состояние, в котором скорость обратной реакции становится равной скорости прямой реакции, называется химическим равновесием.

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется *константой равновесия*. Так, для обратимой реакции, которую в общем виде можно записать, как



согласно закону действующих масс (см. выше), скорости прямой реакции v_1 и обратной v_2 соответственно запишутся следующим образом:

$$v_1 = k_1 [A]^m \cdot [B]^n,$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q.$$

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

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q,$$

или

$$K = k_1/k_2 = ([C]^p \cdot [D]^q)/([A]^m \cdot [B]^n), \quad (5.17)$$

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

В правой части уравнения (5.17) стоят те концентрации взаимодействующих веществ, которые устанавливаются при равновесии, — *равновесные концентрации*.

Уравнение (5.17) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии.

Этот закон является одним из наиболее важных в химии. Исходя из кинетического уравнения любой химической реакции, можно сразу же записать отношение в форме (5.17), связывающее равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Если определить константу K экспериментально, измеряя равновесные концентрации всех веществ при данной температуре, то полученное значение можно использовать в расчетах для других случаев равновесия при той же температуре.

Численное значение константы равновесия характеризует тенденцию к осуществлению реакции или, другими словами, характеризует выход данной реакции. Так, при $K \gg 1$ выход реакции велик, так как при этом

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

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

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

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

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

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

Концентрация. Увеличение концентрации одного из реагирующих веществ сначала приводит к увеличению числа молекул этого вещества. Поскольку число столкновений с участием этих молекул увеличивается, реакция, для которой они являются реагентами, ускоряется. Это приводит к увеличению концентраций реагентов у противоположной реакции и т.д. В результате изменяется концентрация всех веществ, участвующих в химической реакции.

Можно сделать вывод, что *при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода*

этого вещества, при уменьшении концентраций равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Давление. Влияние давления очень напоминает эффект изменения концентраций реагирующих веществ, но *сказывается оно практически только на газовых системах*. Действительно, при повышении давления увеличивается число молекул в единице объема газовой системы. Прямая или обратная реакция, в которой участвует большее количество газообразных веществ, протекает при этом с большей скоростью. В результате этой реакции образуется больше молекул тех веществ, которые участвуют в обратной реакции. Произойдет изменение скорости обратной реакции, и в конце концов будет достигнуто новое состояние равновесия. Сформулируем общее положение о влиянии давления на химическое равновесие.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молекул газообразных веществ, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

Температура. Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию всех молекул, участвующих в реакции. Но молекулы, вступающие в реакцию, при которой происходит поглощение энергии (эндотермическая реакция), начинают взаимодействовать между собой быстрее. Это увеличивает концентрацию молекул, участвующих в обратной реакции, и ускоряет ее. В результате достигается новое состояние равновесия с повышенным содержанием продуктов реакции, протекающей с поглощением энергии.

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

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

165. Приведите пример термохимического уравнения.
166. Что называют теплотой: а) образования; б) разложения; в) сгорания вещества? В каких единицах ее выражают?
167. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания

черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

168. Как формулируется основное положение химической кинетики? Каков физический смысл константы скорости химической реакции?

169. От каких факторов зависит скорость: а) гомогенной; б) гетерогенной химической реакции?

170. Приведите пример кинетического уравнения.

171. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 3,4 г аммиака, а в результате другой реакции в тех же условиях — 3,4 г фосфина. Одинаковы ли скорости этих реакций? Ответ поясните.

172. Как изменится скорость образования оксида азота (IV) в соответствии с реакцией: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

173. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры на каждые 10 °С в интервале от 0 до 60 °С. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 20 до 45 °С?

174. Как действует катализатор на химическое равновесие?

175. Как будет влиять увеличение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях: а) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + Q$; б) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI} - Q$?

176. Как будет влиять увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях: а) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$; б) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, в) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$?

177. Какие факторы способствуют смещению равновесия в сторону образования продуктов в реакциях:

- а) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} - 72,6 \text{ кДж}$;
 б) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O} - 89,6 \text{ кДж}$;
 в) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 20,9 \text{ кДж}$?

178. Какие условия способствуют смещению равновесия в реакции гидролиза жира в сторону образования продуктов?

179. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, учитывая,

что в состоянии равновесия концентрации участвующих в реакции веществ были равны: $[\text{CO}] = 0,16$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,32$ моль/л, $[\text{H}_2] = 0,32$ моль/л.

Уровень 2

180. При сгорании 2 моль этилена в кислороде выделилось 2822 кДж теплоты. Определите теплоту образования этилена, если стандартные теплоты образования CO_2 и H_2O равны 393 кДж/моль и 286 кДж/моль соответственно.

181. При сгорании 2 молей фосфористого водорода (фосфина) PH_3 образуются оксид фосфора P_2O_5 и вода и выделяется 2440 кДж. Определите теплоту образования фосфина, если при образовании оксида фосфора (V) и воды выделяется соответственно 1548 кДж/моль и 286 кДж/моль.

182. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20 °C заканчивается через 27 минут, а при 40 °C такой же образец металла растворяется за 3 минуты. За какое время данный образец цинка растворится при 55 °C?

183. При увеличении температуры от 0 °C до 13 °C скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

184. В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 0 °C до 11 °C или при нагревании от 11 °C до 22 °C? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

185. Для каких из указанных реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:

- а) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - Q$;
- б) $\text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{CO} - Q$;
- в) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + Q$;
- г) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 + Q$?

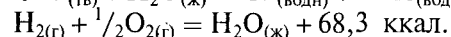
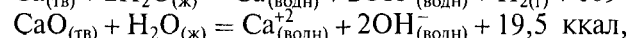
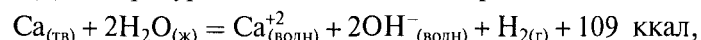
186. Равновесие реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ устанавливается при следующих концентрациях участвующих в них веществ: $[\text{N}_2] = 0,01$ моль/л, $[\text{H}_2] = 2,0$ моль/л, $[\text{NH}_3] = 0,4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

187. В 0,2 М растворе фосфористой кислоты H_3PO_3 концентрация ионов H^+ равна 0,05 М. Вычислите константу диссоциации H_3PO_3 , предполагая, что второй протон не отщепляется.

188. Обратимая реакция описывается уравнением: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Смешали по одному молю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моля вещества С. Найти константу равновесия.

Уровень 3

189. Даны три уравнения химических реакций:



Определите тепловой эффект реакции $\text{Ca}_{(\text{тв})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + Q$.

190. Как известно, высокотемпературное пламя ацетилено-кислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метано-кислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана. Теплоты образования CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и H_2O равны +75, -230, +393, +286 кДж/моль соответственно.

191. Тонкоизмельченную смесь алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), часто называемую термитом, применяют для сварки металлических изделий, поскольку при поджигании термита выделяется большое количество теплоты и развивается высокая температура. Рассчитайте минимальную массу термитной смеси, которую необходимо взять для того, чтобы выделилось 665,26 кДж теплоты в процессе алюмотермии, если теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 равны 1117 кДж/моль и 1670 кДж/моль соответственно.

192. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 101,3 кПа и температуре 27 °C). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанола составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 277,0 кДж/моль соответственно.

193. 48 г минерала, содержащего 46,7% железа и 53,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18,1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфид железа 174 кДж/моль, оксид железа (III) 824 кДж/моль, оксид серы (IV) 297 кДж/моль, оксид алюминия 1675 кДж/моль?

194. Кинетические измерения показали, что скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ описывается уравнением $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$. Определите, в каком молярном отношении надо ввести NO и O₂ в реакцию, чтобы скорость реакции была максимальной.

195. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если исходные концентрации веществ равны: $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4$ моль/л, а константа равновесия при данной температуре равна 1.

196. Концентрация аммиака в замкнутом сосуде при 0 °С равна 1 моль/л. При нагревании сосуда до 546 °С давление внутри увеличилось в 3,3 раза. Определите константу равновесия для реакции разложения аммиака при 546 °С.

197. Как изменится массовая доля хлорида калия в насыщенном водном растворе, находящемся в равновесии с кристаллами соли, при: а) повышении температуры; б) повышении давления; в) введении в раствор твердого нитрата калия, если при 10 °С массовая доля соли в насыщенном растворе равна 23,8%, плотности насыщенного раствора, кристаллов соли и воды равны соответственно 1,16, 1,99 и 0,999 г/см³, а образование 100 мл насыщенного раствора из кристаллов и воды сопровождается поглощением 1,6 кДж теплоты?

198. При нагревании до некоторой температуры 36 г уксусной кислоты и 7,36 г 100%-ного этанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии избытка раствора хлорида бария образует 4,66 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната калия выделяет 12,1 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Найдите количество сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 150 г уксусной кислоты и

200 мл 90%-ного этанола (плотность 0,82 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

§ 6. Растворы. Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей

Растворы

Растворами называются гомогенные (однородные) системы, содержащие не менее двух веществ. Согласно этому определению, могут существовать растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в которых растворителем является жидкость. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только такие системы.

В процессе растворения частицы (ионы или молекулы) растворяемого вещества под действием хаотически движущихся частиц растворителя переходят в раствор, образуя качественно новую однородную систему.

Способность к образованию растворов выражена у разных веществ в различной степени. Одни вещества способны смешиваться друг с другом в любых количествах (вода и спирт), другие — в ограниченных количествах (хлорид натрия и вода).

По соотношению преобладания числа частиц, переходящих в раствор и удаляющихся из раствора, различают растворы *насыщенные*, *ненасыщенные* и *пересыщенные*. С другой стороны, по относительным количествам растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на *разбавленные* и *концентрированные*.

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

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

Растворимость веществ существенно зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления.

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

Еще до обоснования теории растворов опытным путем было установлено правило, согласно которому *подобное растворяется в подобном*. Так, вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альдегиды) типом связи хорошо растворимы в полярных растворителях, в первую очередь в воде. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле, например, на порядок выше, чем в воде, так как молекулы O_2 и C_6H_6 неполярны.

Для подавляющего большинства твердых тел *растворимость увеличивается с повышением температуры*. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить так, чтобы не выделялись кристаллы соли, то образуется *пересыщенный* раствор. Пересыщенным называют раствор, в котором при данной температуре содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Пересыщенный раствор неустойчив, и при изменении условий (при встряхивании или внесении в раствор затравки для кристаллизации) выпадает осадок, над которым остается насыщенный раствор.

В отличие от твердых тел *растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается*, что обусловлено непрочностью связи между молекулами растворенного вещества и растворителя. Другой важной закономерностью, описывающей растворимость газов в жидкостях, является закон Генри:

Растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

Способы выражения концентрации растворов. Концентрация растворов определяется количеством вещества, заключенным в определенном объеме (или определенной массе) раствора или растворителя в зависимости от того, что выбрано в качестве меры измерения.

Жидкости удобнее измерять по объему, а не по массе, поэтому химики чаще всего используют объемные концентрации, и в первую очередь *молярную концентрацию*.

Молярная концентрация (молярность) — это число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 литре раствора:

$$C = \nu_{\text{в-ва}} / V_{\text{р-ра}}$$

Для различных практических расчетов широко используются также массовые концентрации.

Массовая доля вещества — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$w = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}}$$

Массовую долю обычно выражают в долях единицы. Не следует смешивать растворимость веществ и массовую долю растворенного вещества. Растворимость вещества показывает, сколько вещества может раствориться в 100 г *растворителя*. Единицей растворимости является грамм на 100 г растворителя. Массовая доля растворенного вещества показывает долю этого вещества, содержащуюся в растворе, и является безразмерной величиной.

Иногда массовую долю растворенного вещества выражают не в долях единицы, а в процентах (*процентная концентрация*).

Электролиты и электролитическая диссоциация

Известно, что существуют две основные причины прохождения электрического тока через проводники: либо за счет движения электронов в электрическом поле, либо за счет движения ионов. Электролитическая проводимость присуща прежде всего металлам.

Ионная проводимость присуща многим химическим соединениям, обладающим ионным строением, например солям в твердом или расплавленном состоянии, а также многим водным и неводным растворам. В связи с этим все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых обладают ионной проводимостью (*электролиты*); б) вещества, растворы которых не обладают ионной проводимостью (*неэлектролиты*). К электролитам относятся большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например спирты, углеводы.

Оказалось, что, кроме хорошей электропроводности, растворы электролитов обладают более низкими значениями давления пара растворителя и температуры плавления и более высокими температурами кипения по сравнению с соответствующими значениями для чистого растворителя или для раствора неэлектролита

в этом же растворителе. Для объяснения этих свойств шведский ученый С. Аррениус в 1887 г. предложил *теорию электролитической диссоциации*.

Под электролитической диссоциацией понимается распад молекул электролита в растворе с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов — катионов и анионов. Например, молекула уксусной кислоты может диссоциировать в водном растворе следующим образом:



Процесс диссоциации во всех случаях является обратимым, поэтому при написании уравнений реакции диссоциации необходимо применять знак обратимости \rightleftharpoons . Различные электролиты, согласно теории Аррениуса, диссоциируют на ионы в различной степени. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя, температуры.

Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Одним из важнейших понятий теории электролитической диссоциации Аррениуса является понятие о степени диссоциации.

Степень диссоциации α называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n'), к общему числу растворенных молекул (n):

$$\alpha = n'/n. \quad (6.1)$$

Из этого выражения очевидно, что α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация). Степень диссоциации часто выражают в процентах. Степень диссоциации электролита может быть определена только экспериментальным путем, например по измерению температуры замерзания раствора, по электропроводности раствора и т.д.

В зависимости от степени диссоциации различают электролиты сильные и слабые. Электролиты со степенью диссоциации больше 30% обычно называют сильными, со степенью диссоциации от 3 до 30% — средними, менее 3% — слабыми электролитами.

К сильным электролитам относятся почти все соли, некоторые кислоты (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₂SO_{4(разб)}) и некоторые основания (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂). К слабым электролитам относится большинство кислот (особенно органических) и оснований.

Степень диссоциации как сильных, так и слабых электролитов *зависит от концентрации раствора* (степень диссоциации тем

выше, чем более разбавлен раствор). Более точной характеристикой диссоциации электролита является *константа диссоциации*, которая от концентрации раствора не зависит.

Выражение для константы диссоциации можно получить, если записать уравнение реакции диссоциации электролита АК в общем виде:



Поскольку диссоциация является обратимым равновесным процессом, то к реакции (6.2) применим закон действующих масс, и можно определить константу равновесия как

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{K}^+]}{[\text{AK}]}, \quad (6.3)$$

где K — константа диссоциации, которая зависит от температуры и природы электролита и растворителя, но не зависит от концентрации электролита.

В таблице 6.1 представлены численные значения констант равновесия для некоторых химических реакций. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-16} до 10^{15} .

Например, высокое значение K для реакции



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

Напротив, низкое значение K в реакции



говорит о том, что к моменту достижения равновесия растворилось ничтожно малое количество иодида серебра AgI.

Обратим особое внимание на форму записи выражений для констант равновесия (второй столбец табл. 6.1). Если концентрации некоторых реагентов существенно не изменяются в процессе реакции, то они не записываются в выражении для константы равновесия (в табл. 6.1 такие константы обозначены K^1).

Например, для реакции (6.4) вместо выражения

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Ag}]^2}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{Cu}]}$$

Таблица 6.1

Константы равновесия для некоторых реакций электролитов

Уравнение реакции	Выражение для константы равновесия	Значение K при 25 °С
$\text{Cu}_{(\text{тв})} + 2\text{Ag}^+_{(\text{водн})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{водн})} + 2\text{Ag}_{(\text{тв})}$	$K^1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$	$2 \cdot 10^{15}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{водн})} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{водн})} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{водн})} + \text{PO}_4^{3-}$	$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{водн})} + \text{OH}^-_{(\text{водн})}$	$K^1 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	$1 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}_{(\text{водн})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{водн})} + \left(\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}\right)^-_{(\text{водн})}$	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{AgCl}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(\text{водн})} + \text{Cl}^-_{(\text{водн})}$	$K^1 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgI}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(\text{водн})} + \text{I}^-_{(\text{водн})}$	$K^1 = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$	$1 \cdot 10^{-16}$

в табл. 6.1 мы находим выражение

$$K^1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K \cdot [\text{Cu}]}{[\text{Ag}]^2}.$$

Это объясняется тем, что концентрации металлических меди и серебра введены в константу равновесия. Концентрации меди и серебра определяются их плотностью и не могут быть изменены. Поэтому эти концентрации нет смысла учитывать при расчете константы равновесия.

Аналогично объясняются выражения констант равновесия при растворении AgCl и AgI .

Константы диссоциации малорастворимых солей и гидроксидов металлов называются *произведением растворимости* соответствующих веществ (обозначается ПР).

Для реакции диссоциации воды



в табл. 6.1 приведено выражение

$$K^1 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}], \quad (6.7)$$

а не

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Объясняется это тем, что концентрация воды во время реакций в водных растворах изменяется очень незначительно. Поэтому принимается, что концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остается постоянной и вводится в константу равновесия.

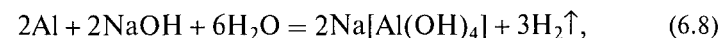
Ионные уравнения реакций. Направление протекания реакций. Поскольку электролиты в растворах образуют ионы, то для отражения сущности реакций часто используют так называемые *ионные уравнения* реакций. Написанием ионных уравнений подчеркивается тот факт, что, согласно теории диссоциации, в растворах происходят реакции не между молекулами, а между ионами.

С точки зрения теории диссоциации при реакциях между ионами в растворах электролитов возможны два исхода.

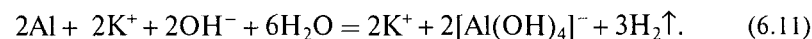
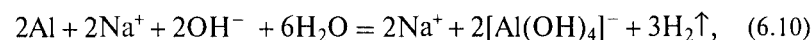
1. Образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы.

2. Одно (или несколько) из образующихся веществ — газ, осадок или слабый электролит (хорошо растворимый в воде).

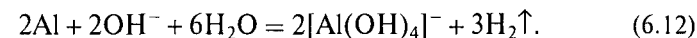
Например, можно рассмотреть две реакции:



В ионной форме уравнения (6.8) и (6.9) запишутся следующим образом:



В данном случае алюминий не является электролитом, а молекула воды записывается в недиссоциированной форме потому, что является очень слабым электролитом (см. табл. 6.1). Неполярные молекулы водорода практически нерастворимы в воде и удаляются из сферы реакции. Одинаковые ионы в обеих частях уравнений (6.10), (6.11) можно сократить, и тогда эти уравнения преобразуются в одно сокращенное ионное уравнение взаимодействия алюминия с щелочами:



Очевидно, что при взаимодействии алюминия с *любой* щелочью реакция будет описываться уравнением (6.12). *Следовательно, ионное уравнение, в отличие от молекулярного, относится не к одной какой-нибудь реакции между конкретными веществами, а к целой группе аналогичных, реакций.* В этом его большая практическая ценность и значение, например благодаря этому широко используются *качественные реакции* на различные ионы.

Так, при помощи ионов серебра Ag^+ можно обнаружить присутствие в растворе ионов галогенов, а при помощи ионов галогенов можно обнаружить ионы серебра; при помощи ионов Ba^{2+} можно обнаружить ионы SO_4^{2-} и наоборот.

С учетом вышеизложенного можно сформулировать правило, которым удобно руководствоваться при изучении процессов, протекающих в растворах электролитов.

Реакции между ионами в растворах электролитов идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

Следовательно, реакции идут с образованием веществ с меньшей концентрацией ионов в растворе в соответствии с законом действующих масс (§ 5). Скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций ионов реагирующих компонентов, а скорость обратной реакции пропорциональна произведению концентраций ионов продуктов. Но при образовании газов, осадков и слабых электролитов ионы связываются (уходят из раствора) и скорость обратной реакции уменьшается.

Ионное произведение воды. pH раствора. В табл. 6.1 приведено значение $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$. Указанную константу для воды называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры; при повышении температуры оно увеличивается.

Согласно реакции (6.6), при диссоциации воды на каждый ион H^+ образуется один ион OH^- , следовательно, в чистой воде концентрации этих ионов должны быть одинаковы: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Такова концентрация ионов H^+ и OH^- в чистой воде. Рассмотрим, как изменится концентрация при добавлении других веществ, например соляной кислоты. Соляная кислота — сильный электролит, диссоциирующий в воде на ионы H^+ и Cl^- . Следовательно, концентрация ионов H^+ в растворе будет увеличиваться. Однако ионное произведение воды от концентрации не зависит, поэтому при увеличении $[\text{H}^+]$ должна уменьшаться $[\text{OH}^-]$.

Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[\text{OH}^-]$ увеличится, а $[\text{H}^+]$ уменьшится. Таким образом, концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.

Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов H^+ . В кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы не писать числа с показателем степени, кислотность раствора часто выражают через отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, называя эту величину *водородным показателем* и обозначая ее pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (6.13)$$

В кислых растворах $\text{pH} < 7$, в нейтральных $\text{pH} = 7$, в щелочных $\text{pH} > 7$.

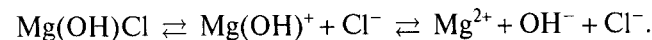
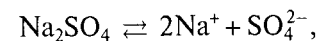
Кислоты, соли и основания в свете теории диссоциации электролитов. Определения кислот, солей и оснований с точки зрения теории диссоциации были даны С. Аррениусом.

Кислотой называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из положительных ионов *только ионы водорода* H^+ .

Основанием называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов *только гидроксид-ионы* OH^- .

В соответствии с этими определениями к кислотам относятся, например, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2S , а к основаниям NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH .

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные *ионы металлов* и отрицательно заряженные *ионы кислотных остатков*, а иногда, кроме них, ионы водорода и гидроксид-ионы, например:



В соответствии с данным определением соли делятся на *средние* (Na_2SO_4), *кислые* (NaHSO_4) и *основные* ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$).

После Аррениуса было показано, что определение кислот, солей и оснований в терминах теории электролитической диссоциации не охватывает всего многообразия кислотно-основных свойств веществ.

Так, например, в рамки приведенных определений не укладываются соли NH_4Cl и хлорид фениламмония $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, основание NH_3 и др. В связи с этим определения кислот и оснований были пересмотрены и дополнены (см. § 8).

Гидролиз солей

Выше мы выяснили, что реакция чистой воды является нейтральной ($\text{pH} = 7$). Водные растворы кислот и оснований имеют соответственно кислую ($\text{pH} < 7$) и щелочную ($\text{pH} > 7$) реакцию. Практика, однако, показывает, что не только кислоты и основания, но и соли могут иметь щелочную или кислую реакцию — причиной этого является *гидролиз солей*.

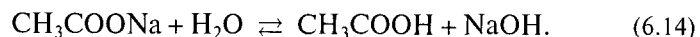
Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (или кислая соль) и основание (или основная соль), называется гидролизом солей.

Причиной гидролиза является электролитическая диссоциация соответствующих солей и воды. Вода незначительно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , но в процессе гидролиза один или оба из этих ионов могут связываться ионами, образующимися при диссоциации соли, в малодиссоциированные, летучие или труднорастворимые вещества. Рассмотрим гидролиз солей следующих основных типов:

1. *Соли сильного основания и сильной кислоты* при растворении в воде (например, NaCl , CaCl_2 , K_2SO_4) не гидролизуются, и раствор соли имеет нейтральную реакцию.

2. *Соли сильного основания и слабой кислоты*, например KClO , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaCN , Na_2S , K_2SiO_3 .

Запишем уравнение гидролиза ацетата натрия:

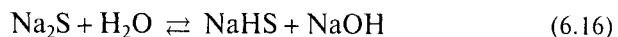


В результате реакции образовался слабый электролит — уксусная кислота. В ионном виде этот процесс можно записать так:



Следовательно, раствор CH_3COONa будет проявлять щелочную реакцию.

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:



или в ионной форме



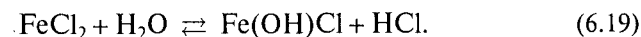
Процесс (6.17) отражает гидролиз Na_2S по первой ступени. Чтобы гидролиз прошел полностью, как правило, увеличивают температуру процесса:



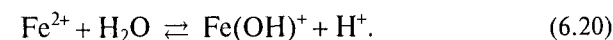
Таким образом, при растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает *щелочную* реакцию вследствие гидролиза.

3. *Соли слабого основания и сильной кислоты*, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , CuBr_2 , NH_4Cl .

Рассмотрим гидролиз хлорида железа (II):



В ионном виде этот процесс можно записать так:

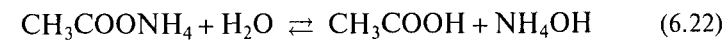


По второй ступени гидролиз протекает следующим образом:

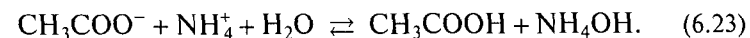


Из реакций (6.19)–(6.21) ясно, что в результате гидролиза солей слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает *кислую* реакцию.

4. *Соли слабого основания и слабой кислоты*, например Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При растворении в воде таких солей образуются малодиссоциирующие кислота и основание:



или в ионном виде:



Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания. Другими словами, водные растворы таких солей могут иметь нейтральную, кислую или щелочную реакцию в зависимости от констант диссоциации образующихся кислот и оснований.

Так, при гидролизе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K = 6,3 \cdot 10^{-5}$) больше константы диссоциации уксусной кислоты ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Уровень 1

199. В воде растворили 11,2 г гидроксида калия, объем раствора довели до 257 мл. Определите молярную концентрацию раствора.
200. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-ного раствора, плотность которого равна 1,063 г/мл?
201. К 150 г 20%-ного раствора сахарозы добавили 15 г глюкозы. Рассчитайте массовые доли углеводов в новом растворе.
202. Смешали 250 г 10%-ного и 750 г 15%-ного растворов глюкозы. Вычислите массовую долю глюкозы в полученном растворе.
203. 1 мл 25%-ного раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?
204. Имеется 30%-ный раствор азотной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Какова молярная концентрация этого раствора?
205. Растворимость хлорида натрия при 25 °С равна 36,0 г в 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.
206. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °С водном растворе равна 8,44%. Вычислите массу этой соли, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.
207. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 10 моль воды приходился 1 моль хлороводорода?
208. Какой объем формальдегида (при н. у.) нужно растворить в воде, чтобы получить 1 л формалина (40%-ный раствор формальдегида плотностью 1,11 г/мл)?
209. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10%-ного раствора NaCl (плотность 1,07 г/мл). Определите молярную концентрацию полученного раствора.
210. Рассчитайте мольные доли спирта и воды в 96%-ном растворе этилового спирта.
211. Сколько граммов нитрата бария выделится из раствора, насыщенного при 100 °С и охлажденного до 0 °С, если во взятом

растворе было 50 мл воды? Растворимость нитрата бария при 0 °С равна 5,0 г, а при 100 °С — 34,2 г.

Уровень 2

212. Какова будет массовая доля азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) прилить 30 мл 48%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл)?
213. Определите молярную концентрацию азотной кислоты, полученной смешиванием 40 мл 96%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) и 30 мл 48%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл), если полученный раствор имеет плотность 1,45 г/мл.
214. Через 1 л раствора аммиака с массовой долей, равной 10% (плотность 0,96 г/мл), пропустили 10 л аммиака (н. у.). Вычислите массовую долю аммиака в образовавшемся растворе.
215. Кристаллогидрат сульфата меди (кристаллизуется с пятью молекулами воды) массой 5 г растворили в воде количеством 5 моль. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе (см. задачу № 36 гл. 4).
216. Какую массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 40 кг 20%-ного раствора сульфата меди (II)?
217. При 20 °С и атмосферном давлении в одном объеме воды растворяется 450 объемов хлороводорода. Вычислите массовую долю вещества в насыщенном при этой температуре растворе (предполагаем, что при растворении хлороводорода объем раствора не изменяется). Как получить более концентрированный раствор?
218. 100 л хлороводорода, измеренные при нормальных условиях, растворены в 1 л воды. Полученный раствор занимает объем 1,09 л. Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе и молярную концентрацию этого раствора.
219. Рассчитайте объем концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/мл), содержащей 38% хлороводорода, необходимый для приготовления 1 л 2 М раствора.
220. Колба заполнена сухим хлороводородом при нормальных условиях. Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю хлороводорода в растворе.

221. Сколько граммов сульфата калия выпадает в осадок из 400 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 20 °С? Растворимость K_2SO_4 составляет 21,4 г при 80 °С и 11,1 г при 20 °С (см. задачу № 38 гл. 4).

222. При растворении вещества в соляной кислоте масса раствора уменьшилась. Напишите уравнение данной реакции.

Уровень 3

223. Сколько граммов кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ необходимо добавить к 100 мл 8%-ного раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

224. Из 500 г 40%-ного раствора сульфата железа (II) при охлаждении выпало 100 г его кристаллогидрата (кристаллизуется с 7 молекулами воды). Какова массовая доля вещества в оставшемся растворе?

225. В 100 г воды при 20 °С растворяется 74,5 г хлорида кальция. Растворимость его кристаллогидрата, содержащего 6 моль воды на 1 моль соли, при 0 °С составляет 37,3 г на 100 г воды. Вычислите массовую долю хлорида кальция в растворе при 0 °С и массу кристаллов, которые выделяются из 250 г раствора, насыщенного при 20 °С и охлажденного до 0 °С.

226. К 40,3 мл 37,8%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,24 г/мл) осторожно прибавлен 33,6%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 11,6%?

227. К 44,47 мл 12,9%-ной соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл) осторожно прибавлен 50,4%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 22,2%?

228. Под стеклянным колпаком помещают в открытых сосудах 400 г насыщенного раствора сульфата магния и 20 г безводного сульфата натрия. В результате поглощения паров воды сульфат натрия превращается в кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Определите массу кристаллогидрата сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$,

выделившегося из раствора после окончания гидратации сульфата натрия. Растворимость сульфата магния — 35,5 г на 100 г воды.

229. В воде растворили 29 г нитрата аммония, 54 г сульфата калия, 58 г нитрата калия; при этом получили 800 г раствора. Такой же раствор может быть получен путем растворения в воде сульфата аммония, нитрата калия и сульфата калия. Какие массы этих веществ необходимы для приготовления 800 г раствора?

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Уровень 1

230. Может ли растворение кристаллических веществ идти без выделения или поглощения теплоты?

231. Что называется степенью электролитической диссоциации? Как она зависит от концентрации раствора?

232. Приведите примеры сильных и слабых электролитов. На основании каких свойств можно отнести данное вещество к слабому или сильному электролиту?

233. Завершите приведенные ниже ионные уравнения. Приведите примеры двух уравнений в молекулярной форме, соответствующих этому ионному уравнению:

- ион водорода + гидроксид-ион \rightarrow
- карбонат-ион + ион водорода \rightarrow
- ион серебра + гидроксид-ион \rightarrow

234. Приведите уравнение реакции соли фосфорной кислоты с нитратом серебра в ионной форме.

235. Какие из нижеприведенных реакций идут практически до конца (укажите необходимые для этого условия):

- соляная кислота + нитрат серебра;
- серная кислота + хлорид натрия;
- сульфат натрия + гидроксид бария;
- азотная кислота + гидроксид калия;
- хлорид калия + азотная кислота;
- хлорид натрия + гидроксид калия?

236. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ: NaOH и P_2O_5 , Ba(OH)_2 и CO_2 , KOH и NaOH , NaHSO_4 и BaCl_2 , HCl и $\text{Al(NO}_3)_3$? Ответ поясните.
237. Изменится ли электропроводность воды при пропускании через нее: а) азота; б) оксида азота (II); в) оксида азота (IV)?
238. Жидкий аммиак практически не проводит электрического тока. Будет ли меняться электропроводность аммиака при добавлении небольших количеств: а) твердого оксида углерода (IV); б) жидкого сероводорода?
239. В каких случаях процесс гидролиза является необратимым? Приведите примеры.
240. Раствор Na_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию, а раствор NaN_2PO_4 — слабокислую. Дайте объяснение этим фактам.
241. Как известно, цинк активно реагирует с раствором серной кислоты. Однако при добавлении к этому раствору ацетата натрия выделение пузырьков газа резко замедляется. Как можно объяснить это явление?
242. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфата калия, сульфата цинка и сульфита калия? Напишите уравнения реакций.
243. В трех пробирках находятся растворы соды, сульфата алюминия и сульфата меди (II). Как распознать эти реактивы, не используя других реактивов?
244. К раствору хлорида алюминия добавили раствор сульфида натрия. Напишите уравнение реакции.
245. Какими способами можно кислую соль превратить в среднюю и наоборот? Приведите уравнения соответствующих реакций.
246. Приведите пример обменной реакции, в ходе которой из соли А получается соль Б. Молекула А содержит на 1 атом меньше, чем молекула Б.
247. Как можно установить в сульфате бария примеси: а) карбоната бария; б) хлорида бария?
248. Как можно доказать примесь сульфида аммония в растворе сульфата натрия?

249. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как хлоридом бария, так и избытком щелочи образуется осадок. Напишите уравнения реакций.
250. Приведите пример растворимой в воде соли, которая при обработке и кислотой, и щелочью (при нагревании) дает газообразные продукты реакции. Напишите уравнения реакций.
251. Вычислите молярную концентрацию гидроксидионов в растворе соляной кислоты с $\text{pH} = 4,0$.
252. Изменится ли степень диссоциации сероводородной кислоты, если к ней добавить соляную кислоту?
253. Для нейтрализации 20 мл 0,1 М раствора азотной кислоты потребовалось 8 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярность раствора щелочи.

Уровень 2

254. К 416 г 10%-ного раствора хлорида бария прилили избыток 14%-ного раствора соды. Осадок отфильтровали. Когда к фильтрату прибавили 438 г 5%-ного раствора соляной кислоты, выделение газа прекратилось. Определите массу раствора соды.
255. К 100 мл 10,6%-ного раствора хлорида кальция (плотность 1,05 г/мл) добавлено 30 мл 38,55%-ного раствора карбоната натрия (плотность 1,10 г/мл). Определите массовые доли соединений, содержащихся в растворе после отделения осадка.
256. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при действии 25 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4 г сульфида железа (II).
257. 300 г 5%-ного раствора гидроксида натрия нейтрализовали 8%-ной соляной кислотой. Какую массу воды нужно удалить из этого раствора, чтобы получить 20%-ный раствор поваренной соли?
258. Через 350 г 9%-ного раствора гидроксида натрия было пропущено 17 г сероводорода. Вычислите массу воды в полученном растворе.
259. К 300 г водного раствора фенола с массовой долей 1% добавили гидроксид натрия. Вещества прореагировали полностью.

Рассчитайте массовую долю фенолята натрия в образовавшемся растворе.

260. 120 г 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия прокипятити. Определите массовую долю вещества в растворе, образовавшемся после окончания реакции (в условиях опыта вода не испарялась).

261. Какое количество бария нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-ный раствор гидроксида бария?

262. К 250 г 5%-ного водного раствора гидроксида натрия добавили 34,5 г оксида натрия. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

263. Приведите уравнения реакций, в результате которых из раствора будут выделяться: а) два осадка; б) осадок и газ; в) два газа.

264. Напишите уравнение реакции взаимодействия между сульфатом железа (II) и метиламином в водной среде при нагревании.

265. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменения окраски индикатора: хлорид натрия, цианид натрия, нитрат бария, фосфат калия, перхлорат калия, дигидрофосфат натрия, хлорид железа (III), ацетат натрия, хлорид аммония, ацетат алюминия? Напишите сокращенные ионные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

266. Имеется смесь двух солей. Какие вещества будут вступать в реакции в водном растворе с обеими солями; с одной из них (любой)? Напишите уравнения реакций. Смеси:

- сульфат натрия и карбонат натрия;
- сульфид калия и хлорид калия;
- хлорид бария и хлорид калия;
- нитрат магния и нитрат бария;
- сульфат калия и сульфат аммония;
- нитрат аммония и хлорид аммония.

267. Имеется водный раствор смеси трех веществ. Какие реактивы надо добавить к этому раствору, чтобы только один из компонентов смеси прореагировал: а) с выделением газа; б) с образованием осадка? Напишите уравнения реакций. Смеси:

- фосфат натрия, дигидрофосфат аммония, нитрат натрия;

- хлороводород, хлорид бария, хлорид железа (III);
- нитрат аммония, сульфат натрия, хлорид калия;
- ацетат калия, силикат натрия, сульфид натрия;
- бромид натрия, карбонат аммония, хлорид калия.

268. Из перечисленных ниже веществ укажите то, которое не будет вступать в обменные реакции в водном растворе с остальными. Из числа оставшихся выберите то, которое будет реагировать с двумя другими. Напишите уравнения реакций:

- нитрат калия, сульфат калия, сульфит калия, хлорид бария;
- гидроксид калия, хлорид калия, фосфат калия, нитрат магния;
- углекислый газ, соляная кислота, сульфат калия, гидроксид калия;
- серная кислота, хлорид калия, гидроксид калия, оксид серы (IV).

269. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- аммиаком и фосфорной кислотой;
- оксидом серы (IV) и гидроксидом кальция;
- аммиаком и оксидом углерода (IV).

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

270. К раствору, содержащему смесь сульфита калия и хлорида натрия, сначала добавили избыток соляной кислоты, а затем — нитрата серебра. Какие ионы остались в растворе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

271. К раствору, содержащему смесь карбоната и гидроксида натрия, сначала добавили избыток нитрата серебра, а затем — нитрата бария. Какие ионы остались в растворе? Напишите уравнения реакций.

272. Напишите три уравнения реакций между оксидом фосфора (V) и водным раствором гидроксида натрия.

273. Имеются четыре соли: силикат натрия, карбонат натрия, сульфат натрия и сульфат кальция. С помощью какого одного реактива можно различить эти соли? Напишите уравнения соответствующих реакций.

274. Имеются хлорид аммония, карбонат калия, карбонат кальция и гидросульфат калия. Как, не используя других реактивов,

кроме воды, идентифицировать эти вещества. Напишите уравнения реакций.

275. Даны следующие вещества: хлорид железа (II), азотная кислота, поваренная соль, карбонат натрия. Напишите уравнения реакций, протекающих попарно между предложенными веществами.

276. Даны следующие вещества; сульфат железа (II), сульфид железа (II), аммиак, нитрат меди (II), хлороводород, оксид кремния (IV), дихромат калия, азотная кислота. Напишите не менее трех обменных реакций, протекающих попарно между предложенными веществами.

277. Азотистая кислота HNO_2 диссоциирует в растворе на ионы H^+ и NO_2^- . 1 л 0,1 М раствора HNO_2 содержит $6,15 \cdot 10^{22}$ недиссоциировавших молекул и образовавшихся ионов. Определите степень диссоциации азотистой кислоты в этом растворе.

278. Свежеприготовленный раствор, содержащий 2,665 г гидрата хлорида хрома (III) состава $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при действии избытка раствора нитрата серебра сразу образует 2,87 г осадка. Объясните данное явление, приведите координационную формулу гидрата.

279. Произведение растворимости PbCl_2 при 20 °С равно $2,0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию PbCl_2 в насыщенном растворе при этой температуре.

280. Водный раствор HF содержит 2,0 г кислоты в 1 литре раствора. Степень диссоциации кислоты равна 8%. Чему равна константа диссоциации HF ?

Уровень 3

281. Раствор содержит соли NaCl и NaBr . Массовые доли солей в растворе одинаковы. Для полного осаждения солей из 1 кг раствора потребовалось добавить 1 л 8%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,07 г/мл). Определите массовые доли обеих солей.

282. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

283. Смешали 115 г раствора гидросульфата аммония с массовой долей 10% и 50 г раствора аммиака с массовой долей 5%. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

284. Сплав меди, железа и цинка массой 6 г (массы всех компонентов равны) поместили в 15%-ную соляную кислоту массой 150 г. Рассчитайте массовые доли веществ в получившемся растворе.

285. В 500 г 2%-ного раствора фосфорной кислоты растворили 9,6 г оксида калия. Вычислите, какой объем воды выпарили из получившегося раствора, если известно, что массовая доля вещества в нем стала равной 5%.

286. Для нейтрализации 80 г раствора фенола и уксусной кислоты в воде потребовалось 177,8 мл 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,08 г/мл). При добавлении к такому же количеству исходного раствора избытка брома выпадает 33,1 г осадка. Определите массовые доли фенола и уксусной кислоты в растворе.

287. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

288. Через 293 г раствора, содержащего 22 г гидроксида натрия, пропустили углекислый газ до прекращения реакции. Определите количество образовавшегося осадка, если растворимость продукта реакции в условиях опыта равна 6,9 г на 100 г воды.

289. Смешали 14 г 14%-ного олеума, 20 г кристаллического карбоната натрия (кристаллизуется с 10 молекулами воды) и 56 г 8%-ного раствора гидросульфита натрия. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

290. Газ, полученный при сжигании 5,6 л (н. у.) смеси этана и пропана, плотность которой по водороду равна 19,9, пропустили через 20%-ный раствор гидроксида натрия массой 160 г. Определите массы веществ, находящихся в образовавшемся растворе.

291. Никелевую пластинку массой 25,9 г опустили в 555 г раствора сульфата железа (III) с массовой долей соли 0,1. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля сульфата железа (III) стала равной массовой доле образовавшейся соли никеля (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

292. Образец сульфида алюминия массой 1,5 г внесли в 14,4 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Смесь, образовавшуюся после реакции, отфильтровали и фильтрат разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после разбавления. Вычислите массу брома, которая может вступить во взаимодействие с образовавшимся раствором.

293. К раствору, образовавшемуся при действии 89,3 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 39,2%, плотность раствора 1,4 г/мл) на 20,6 г гидроксида хрома (III), прибавили 225 г раствора сульфида бария (массовая доля соли 33,8%) и образовавшуюся смесь слегка нагрели до окончания реакций. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в растворе после окончания опыта.

294. Оксид кальция, полученный при прокаливании 60 г карбоната кальция, растворен в строго необходимом количестве 36,5%-ной соляной кислоты. Полученный раствор охлажден до 0 °С. При этом выпал шестиводный гидрат соли. Насыщенный раствор при указанной температуре содержит 27,2% кристаллогидрата. Вычислить массу выпавших кристаллов.

295. Имеется пять пробирок, содержащих растворы хлороводорода, хлорида кальция, нитрата серебра, карбоната калия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

296. Запишите окончания уравнений следующих реакций гидролиза и расставьте коэффициенты:

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{AlCl}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \dots$
- $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + \dots$
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + \dots$
- $\text{FeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

297. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O};$

- $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O};$
- $\text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O};$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KBr} + \text{SO}_2;$
- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3;$
- $\text{AgI} + \text{NH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O}?$

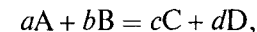
Напишите полные уравнения реакций.

298. Произведение растворимости вещества АВ₃ в 300 раз меньше произведения растворимости вещества СD. Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте и укажите границы его применимости.

299. рН 0,23%-ного раствора слабой одноосновной кислоты равен 2,536. Определите формулу кислоты, если известно, что константа диссоциации кислоты равна $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$, а плотность раствора равна 1 г/мл. Диссоциацией воды пренебречь.

§ 7. Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные процессы. Электролиз

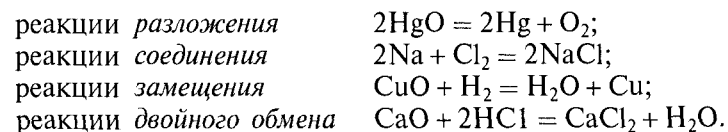
Химические свойства веществ выявляются в *химических реакциях*. Химическая реакция изображается в общем виде *уравнением*



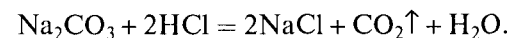
где вещества А и В, вступающие в реакцию, называют *реагентами* (или *исходными веществами*), а новые вещества С и D, образующиеся в результате протекания реакции, — *продуктами* (или *конечными веществами*). Целочисленные параметры *a*, *b*, *c* и *d* в уравнении реакции называют *стехиометрическими коэффициентами*.

Химические реакции классифицируются различными способами.

1) По типу взаимодействия:



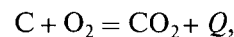
Указанные типы нередко совмещаются в более сложных реакциях. Например:



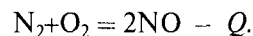
Эта реакция — одновременно и реакция двойного обмена, и реакция разложения, так как промежуточно образующаяся угольная кислота H_2CO_3 неустойчива и разлагается на CO_2 и H_2O .

2) По тепловому эффекту:

экзотермические реакции, протекающие с *экзо-эффектом* — выделением энергии в форме теплоты (+ Q):

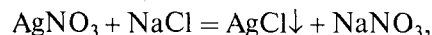


эндотермические реакции, протекающие с *эндо-эффектом* — поглощением энергии в форме теплоты (– Q):

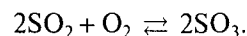


Такие реакции относят к термохимическим, они подробно рассмотрены в § 5.

3) По направлению протекания процесса реакции подразделяются на *необратимые*, которые протекают только в прямом направлении и завершаются *полным* превращением реагентов в продукты:

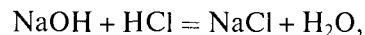


и *обратимые* реакции (см. также § 5), которые протекают одновременно в прямом и обратном направлениях, при этом реагенты превращаются в продукты лишь частично (т.е. реакции не идут до конца слева направо):

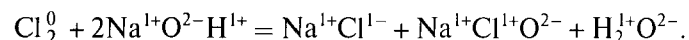
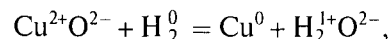
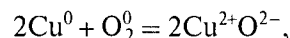


Необратимость химической реакции подчеркивается в уравнении знаком равенства (=) между формулами реагентов и формулами продуктов, а обратимость реакции — специальным знаком — противоположно направленными стрелками (\rightleftharpoons).

4) По изменению степеней окисления реакции подразделяются на: протекающие *без изменения степеней окисления* всех элементов, входящих в исходные вещества, например:



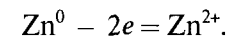
и *окислительно-восстановительные* реакции, протекающие с *изменением степеней окисления* всех или некоторых (или даже хотя бы одного!) элементов, например:



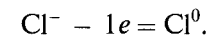
Окислительно-восстановительные реакции

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

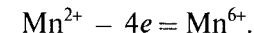
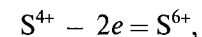
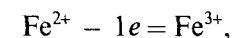
Окисление — это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд, например:



Если отрицательно заряженный ион (заряд –1), например Cl^- , отдает 1 электрон, то он становится нейтральным атомом:

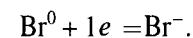
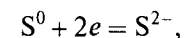


Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:

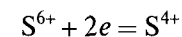
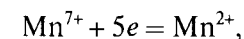


Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

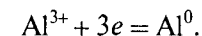
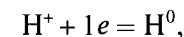
Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион:



Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается, например:



или он может перейти в нейтральный атом:



Окислителем является атом, молекула или ион, *принимаящий электроны*. *Восстановителем* является атом, молекула или ион, *отдающий электроны*.

Окислитель в процессе реакции *восстанавливается*, а *восстановитель — окисляется*.

Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому.

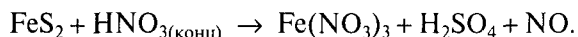
Однако для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций не имеет существенного значения, какая связь при этом образуется — ионная или ковалентная. Поэтому для простоты будем говорить о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций и подбор коэффициентов. При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов. Как правило, коэффициенты подбирают, используя либо метод *электронного баланса*, либо метод *электронно-ионного баланса* (иногда последний называют методом *полуреакций*).

В качестве примера составления уравнений окислительно-восстановительных реакций рассмотрим процесс окисления пирита концентрированной азотной кислотой:



Прежде всего определим продукты реакции. HNO_3 является сильным окислителем, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{6+} , а железо — до Fe^{3+} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 . Мы выберем NO .



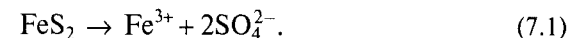
Где будет находиться H_2O (в левой или правой части), мы пока не знаем.

1. Применим сначала метод *электронно-ионного баланса*. В этом методе рассматривают *переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды* (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекает реакция. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (*если среда кислая*), или молекулы воды и гидроксид-ионы (*если среда щелочная*). Соответственно и в получаемых продуктах в правой части электронно-ионного уравнения будут находиться ионы водорода

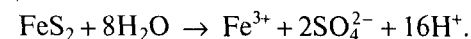
да и молекулы воды (кислая среда) или гидроксид-ионы и молекулы воды (щелочная среда).

Таким образом, при написании электронно-ионных уравнений нужно исходить из состава ионов, действительно имеющих в растворе. Кроме того, как и при составлении сокращенных ионных уравнений, вещества малодиссоциирующие, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа *следует писать в молекулярной форме*.

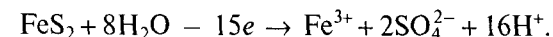
Рассмотрим для нашего случая полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ полностью диссоциирует на ионы, гидролизом пренебрегаем) и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



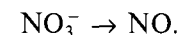
Для того чтобы уравнивать кислород, в левую часть добавим 8 молекул H_2O , а в правую — 16 ионов H^+ (среда кислая!):



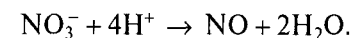
Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



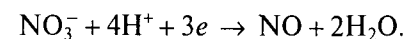
Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:



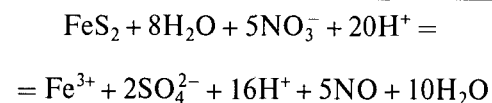
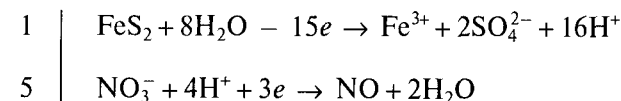
Необходимо отнять у NO_3^- 2 атома O . Для этого к левой части добавим 4 иона H^+ (кислая среда), а к правой — 2 молекулы H_2O :



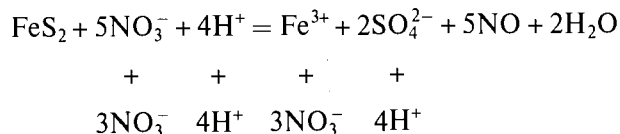
Для уравнивания заряда к левой части (заряд +3) добавим 3 электрона:



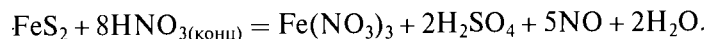
Окончательно имеем



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

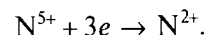


Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:

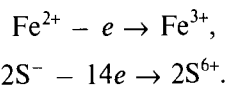


Обратите внимание, что для определения количества отданных и принятых электронов нам ни разу не пришлось определять степень окисления элементов. Кроме того, мы учли влияние среды и автоматически определили, что H_2O находится в правой части уравнения. Несомненно то, что этот метод *гораздо больше соответствует химическому смыслу, чем стандартный метод электронного баланса*, хотя последний несколько проще для понимания.

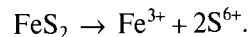
2. Уравняем данную реакцию методом электронного баланса. Процесс восстановления описывается просто:



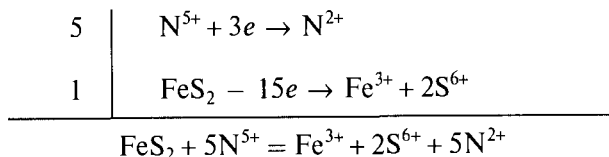
Сложнее составить схему окисления, поскольку окисляются сразу два элемента — Fe и S. Можно приписать железу степень окисления 2^+ , сере 1^- и учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:



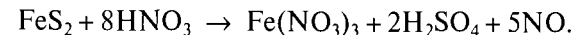
Можно, однако, обойтись без определения степеней окисления и записать схему, напоминающую схему (7.1):



Правая часть имеет заряд $+15$, левая — 0 , поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов. Записываем общий баланс:



пять молекул HNO_3 идут на окисление FeS_2 , и еще три молекулы HNO_3 необходимы для образования $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

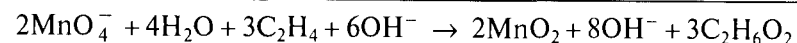
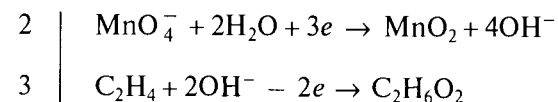


Чтобы уравнивать водород и кислород, добавляем в правую часть две молекулы H_2O :

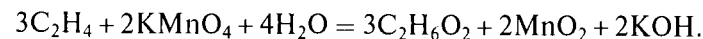


Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях, в частности с участием органических соединений, в которых даже процедура определения степеней окисления является очень сложной.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через водный раствор перманганата калия. В результате этилен окисляется до этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, а перманганат восстанавливается до оксида марганца (IV), кроме того, как будет очевидно из итогового уравнения баланса, справа образуется также гидроксид калия:



После проведения необходимых сокращений подобных членов записываем уравнение в окончательном молекулярном виде:



Количественная характеристика окислительно-восстановительных реакций. Ряд стандартных электродных потенциалов. Возможность протекания любой окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях обусловлена рядом причин: температурой, природой окислителя и восстановителя, кислотностью среды, концентрацией веществ, участвующих в реакции, и т.д. Учесть все эти факторы бывает трудно, но, помня о том, что любая окислительно-восстановительная реакция протекает с переносом электронов от восстановителя к окислителю, можно установить критерий возможности протекания такой реакции.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются нормальные окислительно-восста-

новительные потенциалы окислителей и восстановителей (или *стандартные потенциалы* электродов).

Чтобы понять физико-химический смысл таких потенциалов, необходимо проанализировать так называемые электрохимические процессы.

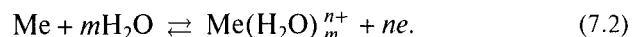
Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются *электрохимическими*.

Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к рассмотрению нескольких достаточно простых ситуаций. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а на металлической пластинке появляется избыток электронов. Чем дальше протекает процесс, тем больше становится заряд как пластинки, так и жидкой фазы.

Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает так называемый двойной электрический слой, который тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец, наступает момент, когда между раствором и металлической пластинкой устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением



или с учетом гидратации ионов в растворе



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

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

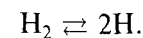
Равновесие (7.2) можно сместить вправо, если тем или иным способом удалять электроны из металла. Это приведет к растворению металлической пластинки. Наоборот, если к металлической пластинке подводить электроны извне, то на ней будет происходить осаждение ионов из раствора.

Как уже отмечалось, при погружении металла в раствор на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его жидкой фазой, называют *электродным потенциалом*. Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.

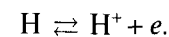
Заметим, что у изолированного металлического атома (состояние одноатомного пара, возникающее при высоких температурах и высоких степенях разрежения) окислительно-восстановительные свойства характеризуются другой величиной, называемой ионизационным потенциалом. *Ионизационный потенциал* — это энергия, необходимая для отрыва электрона от изолированного атома.

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

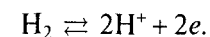
Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить себе следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомарное состояние:



Между атомарным водородом, образующимся на поверхности пластины, ионами водорода в растворе и платиной (электроны!) реализуется состояние динамического равновесия:



Суммарный процесс выражается уравнением



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

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со

стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25 °С, характеризует *стандартный электродный потенциал металла*, обозначаемый обычно как E^0 .

В таблице 7.1 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знаком «+» отмечены стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов*:

**Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe,
Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.**

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов после него.

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

Необходимо отметить, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре. Кроме того, нужно иметь в виду, что указанные в таблице стандартные электродные потенциалы учитывают особенности взаимодействия того или иного иона с молекулами растворителя. Это может нарушать некоторые ожидаемые закономерности в расположении металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов. Например, электрохимический ряд напряжений металлов начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

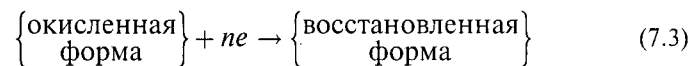
Одновременно в таблице 7.1 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 , которые измерены для неметаллических систем типа (7.3), находящихся в равновесном состоянии по отношению к нормальному водородному электроду.

Таблица 7.1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С (298 К)

Полуреакции	E^0 , В
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Au^3 + 3e \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,28
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	-0,45
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,71
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,05
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,34
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	-2,89
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e \rightarrow K$	-2,92
$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	-2,99
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,02

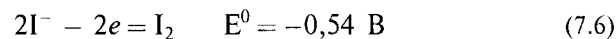
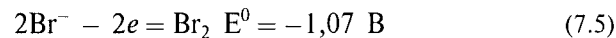
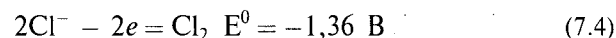
В таблице приведены полуреакции восстановления следующего общего вида:



Как и в случае определения значения E^0 металлов, значения E^0 неметаллов измеряются при температуре 25 °С и при концентрации всех атомных и молекулярных частиц, участвующих в равновесии, равной 1 моль/л.

Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?

Так, все полуреакции окисления галогенид-ионов до свободных галогенов



могут быть реализованы в стандартных условиях при использовании в качестве окислителя оксида свинца (IV) ($E^0 = 1,46 \text{ В}$) или перманганата калия ($E^0 = 1,52 \text{ В}$). При использовании дихромата калия ($E^0 = 1,35 \text{ В}$) удастся осуществить только реакции (7.5) и (7.6). Наконец, использование в качестве окислителя азотной кислоты ($E^0 = 0,96 \text{ В}$) позволяет осуществить только полуреакцию с участием иодид-ионов (7.6).

Таким образом, количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

Электролиз

Совокупность окислительно-восстановительных реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока, называют *электролизом*.

На катоде источника тока происходит процесс передачи электронов катионам из раствора или расплава, поэтому катод является «восстановителем». На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод является «окислителем».

При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы.

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, графита или платины), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:

на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов,

на катоде — восстановление катионов и ионов водорода.

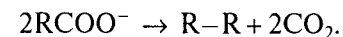
При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) анода процесс усложняется и конкурирующими реакциями на электродах являются следующие:

на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, анодное растворение металла — материала анода;

на катоде — восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде следует исходить из положения, что будет протекать та реакция, для которой требуется наименьшая затрата энергии. Кроме того, для выбора наиболее вероятного процесса на аноде и катоде при электролизе растворов солей с инертным электродом используют следующие правила.

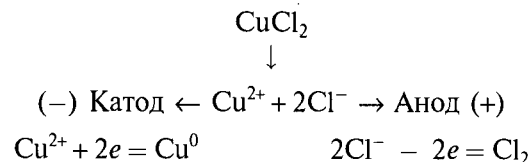
1. На аноде могут образовываться следующие продукты: а) при электролизе растворов, содержащих в своем составе анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , а также растворов щелочей выделяется кислород; б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- выделяются соответственно хлор, бром, иод; в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:



2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее Al^{3+} , на катоде выделяется водород; если ион расположен в ряду напряжений правее водорода, то на катоде выделяется металл.

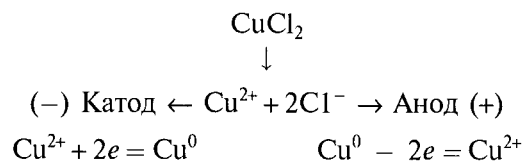
3. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений между Al^{3+} и H^+ , на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода.

Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора хлорида меди на инертных электродах. В растворе находятся ионы Cu^{2+} и 2Cl^- , которые под действием электрического тока направляются к соответствующим электродам:



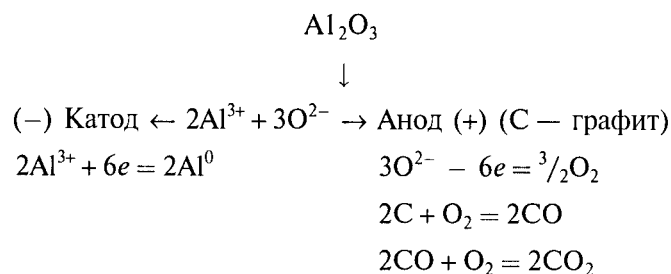
На катоде выделяется металлическая медь, на аноде — газообразный хлор.

Если в рассмотренном примере электролиза раствора CuCl_2 в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде выделяется медь, а на аноде, где происходят процессы окисления, вместо разрядки ионов Cl^- и выделения хлора протекает окисление анода (меди). В этом случае происходит растворение самого анода, и в виде ионов Cu^{2+} он переходит в раствор. Электролиз CuCl_2 с растворимым анодом можно записать так:



Таким образом, электролиз растворов солей с растворимым анодом сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

Для получения высокоактивных металлов (натрия, алюминия, магния, кальция и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз расплава солей или оксидов:



Если пропускать электрический ток через водный раствор соли активного металла и кислородсодержащей кислоты, то ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются. На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород, и электролиз сводится к электролитическому разложению воды.

Отметим наконец, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как электролиты — соли и щелочи — плавятся при очень высоких температурах.

Зависимость количества вещества, образовавшегося под действием электрического тока, от времени, силы тока и природы электролита может быть установлена на основании обобщенного закона Фарадея:

$$m = (\mathcal{E}/F) \cdot I \cdot t = (M/n \cdot F) \cdot I \cdot t,$$

где m — масса образовавшегося при электролизе вещества (г); \mathcal{E} — эквивалентная масса вещества (г/моль); M — молярная масса вещества (г/моль); n — количество отдаваемых или принимаемых электронов; I — сила тока (А); t — продолжительность процесса (с); F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96\,500$ Кл/моль = $26,8$ А · ч/моль).

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- 300.** Приведите пример обменной реакции, в ходе которой из соли А получается соль Б. Молекула А состоит из пяти атомов, а молекула Б — из двух.
- 301.** Приведите примеры реакций разложения, в ходе которых образуются три вещества, каждое из которых содержит кислород.
- 302.** Приведите примеры реакций соединения между тремя веществами, каждое из которых содержит кислород.
- 303.** Приведите примеры реакций соединения, разложения, обмена и замещения. Во всех приведенных уравнениях должно фигурировать (в правой или левой части) одно и то же произвольно выбранное вами вещество.
- 304.** Приведите три примера реакций между оксидом элемента 3-го периода и оксидом элемента 4-го периода.

305. Напишите уравнения реакций, в которых при взаимодействии с водой образуются растворимые и нерастворимые соединения.

306. Приведите пример реакции горения сложного неорганического вещества.

307. Приведите по два примера необратимых и обратимых химических реакций.

308. Напишите уравнение реакции разложения соли, при нагревании которой образуются одно простое вещество и два сложных.

309. А — простое вещество; В — сложное вещество. Приведите примеры реакций: $A + B \rightarrow \dots$; $A + \text{другое вещество} \rightarrow \dots$; $B + \text{другое сложное вещество} \rightarrow \dots$

310. Приведите уравнения реакций одной и той же средней соли: а) с кислотой; б) с основанием.

311. Приведите пример реакции между двумя сложными веществами, среди продуктов которой есть простое вещество.

312. Приведите примеры реакций разложения, в ходе которых образуются: а) два сложных вещества; б) два простых вещества; в) простое и сложное вещество.

313. Приведите пример реакции, в ходе которой из трех сложных веществ образуется средняя соль.

314. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

315. Приведите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется кислая соль.

316. Приведите примеры реакций образования основания: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

317. Приведите в общем виде уравнение реакции окисления металла ионами водорода.

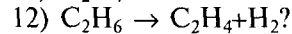
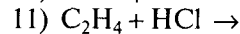
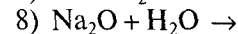
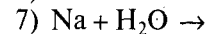
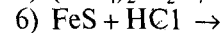
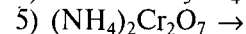
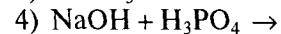
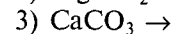
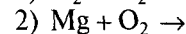
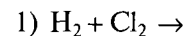
318. Приведите примеры образования солей из двух газообразных веществ, из двух твердых веществ, из твердого и газообразного веществ.

319. Приведите примеры реакций соединения и разложения, протекающих: а) без изменения степеней окисления всех элементов; б) окислительно-восстановительных.

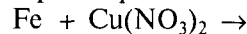
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Уровень 1

320. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:

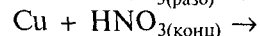


321. Какие из нижеперечисленных реакций будут протекать в водном растворе:



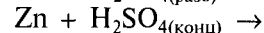
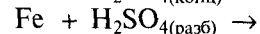
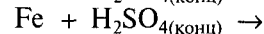
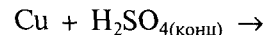
Приведите ионные уравнения реакций с коэффициентами.

322. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

323. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

324. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{Al} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$;
- 2) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$;
- 3) $\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$;
- 5) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$.

325. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$;
- 2) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \dots$;
- 4) $\text{P} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{KCl}$;
- 5) $\text{CO} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCO}_3$;
- 6) $\text{KClO}_3 \xrightarrow[\text{MnO}_2]{t} \text{KCl} + \text{O}_2$;
- 7) $\text{KClO}_3 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{без } t} \text{KCl} + \text{KClO}_4$;
- 8) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{P} + \text{CO}$;
- 9) $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$;
- 10) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$.

326. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции между двумя оксидами.

327. Приведите примеры не менее двух реакций, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной молекулы.

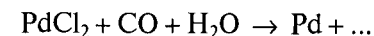
328. При взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой не происходит выделения газа. Составьте уравнение реакции.

329. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же простым веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

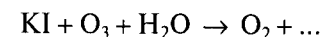
330. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же сложным веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

331. Приведите примеры влияния рН среды на характер протекания окислительно-восстановительной реакции между одними и теми же веществами.

332. Для обнаружения оксида углерода (II) используют его способность восстанавливать металлы. Запишите окончание уравнения окислительно-восстановительной реакции:



333. Для качественного обнаружения озона газ пропускают через водный раствор иодида калия:



Запишите окончание этого уравнения реакции.

334. Перечислите металлы, которые могут быть использованы для вытеснения серебра из водного раствора AgNO_3 .

335. Какие металлы и в какой последовательности будут вытесняться, если свинцовую пластинку опустить в раствор, содержащий нитраты железа (II), магния, меди (II), ртути (II) и серебра? Напишите уравнения реакций.

336. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г водорода. Какой газ и какой массой выделился на аноде?

Уровень 2

337. Напишите уравнения химических реакций, которые происходят при:

- а) прокаливании нитрата серебра;
- б) прокаливании гидрокарбоната калия;
- в) взаимодействии бутин-1 с водой.

Какие из перечисленных процессов являются окислительно-восстановительными?

338. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{NaOCl} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow \text{I}_2 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$;
- 7) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

339. Используя метод электронно-ионного баланса, запишите окончания следующих окислительно-восстановительных реакций и напишите их полные молекулярные уравнения:

- 1) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- 2) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- 3) $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- 4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 5) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \dots$
- 6) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \dots$
- 7) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
- 8) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- 9) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \dots$

340. Закончите составление уравнений следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- 2) $\text{Zn} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$
- 3) $\text{KNO}_3 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_4\text{OH} + \dots$
- 4) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
- 5) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- 6) $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- 7) $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- 8) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \dots$
- 9) $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$
- 10) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_{2(\text{тв})} + \text{K}_2\text{CO}_{3(\text{тв})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- 11) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \text{S} + \dots$
- 12) $\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 13) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 14) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
- 15) $\text{CuCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
- 16) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$
- 17) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 18) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 19) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- 20) $\text{CrCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 21) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} \rightarrow \dots$
- 22) $\text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 23) $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \dots$
- 24) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
- 25) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$

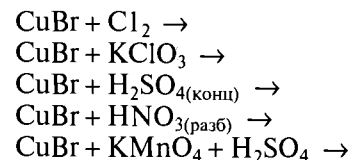
341. Напишите уравнения реакций, в которых элементы IV–VII групп одновременно повышают и понижают степень окисления.

342. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-восстановителя входят в состав одного соединения. Составьте уравнение реакции, приведите схему электронного баланса.

343. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного хлора: а) в кислом водном растворе; б) в щелочном водном растворе; в) в газовой фазе.

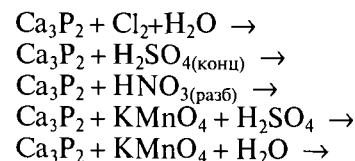
344. Даны следующие вещества: хлорид железа (II), азотная кислота, поваренная соль, оксид марганца (IV), карбонат натрия, золото. Напишите не менее трех окислительно-восстановительных реакций, протекающих между предложенными веществами в водной среде:

345. Напишите уравнения следующих реакций:



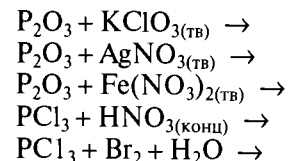
Составьте электронные схемы.

346. Напишите уравнение следующих реакций:



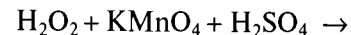
Составьте электронные схемы.

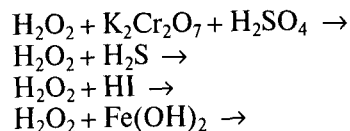
347. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

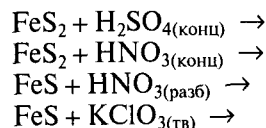
348. Напишите уравнения следующих реакций:





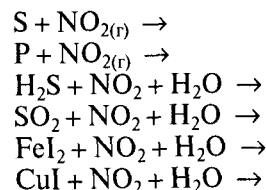
Составьте электронные схемы.

349. Напишите уравнения следующих реакций:



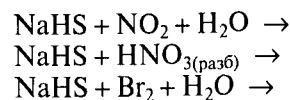
Составьте электронные схемы.

350. Напишите уравнения следующих реакций:



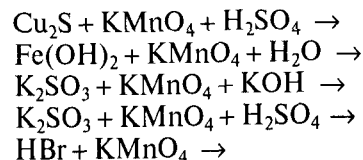
Составьте электронные схемы.

351. Напишите уравнения следующих реакций:



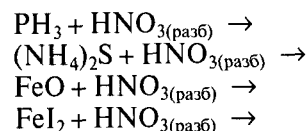
Составьте электронные схемы.

352. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

353. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

354. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

- фосфином и озоном;
- сульфатом железа (II) с кислородом воздуха в кислой среде;
- сульфидом аммония и хлором в водном растворе;
- йодидом магния и пероксидом водорода в кислой среде;
- сероводородом и хлоридом железа (III) в подкисленном растворе;
- сульфатом хрома (III) и бромом в щелочной среде;
- сульфидом бария и концентрированной серной кислотой;
- сульфидом цинка и бромной водой в присутствии избытка щелочи;
- твердым йодидом натрия и концентрированной серной кислотой;
- озоном и коллоидным раствором гидроксида железа (II);
- сероводородом и коллоидным раствором гидроксида железа (III);
- хлорной водой и коллоидным раствором гидроксида железа (II);
- целлюлозой и концентрированной серной кислотой.

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

355. Приведите три уравнения реакций, в ходе которых получают только железо, азот и вода.

356. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{CuSO}_4 + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{KNO}_2 + \text{CO}_2$;
- 3) $\text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5$;
- 4) $\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + \text{HCl}$;
- 5) $\text{MgO} + \text{ZnO} + \text{SO}_2$;
- 6) $\text{CuSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{I}_2 + \text{KNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

357. Цинковая пластинка массой 10,00 г опущена в раствор сульфата меди (II). После окончания реакции промытая и высушенная пластинка имеет массу 9,90 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди, находящегося в растворе ($M(\text{Cu}) = 63,54$ г/моль, $M(\text{Zn}) = 65,38$ г/моль).

358. Вычислите суммарную массу солей, образующихся при взаимодействии 32,5 г цинка с перманганатом калия в сернокислом растворе.

359. При растворении сульфида марганца (II) в разбавленной азотной кислоте образовалось 6,4 г серы. Какой объем оксида азота (II) (н. у.) выделился при этом?

360. При взаимодействии иодида калия с перманганатом калия в сернокислом растворе образовалось 1,2 г сульфата марганца (II). Вычислите массу вступившего в реакцию иодида калия.

361. При взаимодействии хлорида железа (II) со смесью соляной и азотной кислот образовалось 4,88 г хлорида железа (III). Вычислите объем (н. у.) выделившегося при этом газа, плотность которого по неону равна 1,5.

362. При взаимодействии пероксида водорода с нитратом серебра в аммиачном растворе выделилось 560 мл (н. у.) бесцветного газа, поддерживающего горение. Вычислите массовую долю нитрата аммония в получившемся растворе массой 200 г.

363. Сульфат марганца (II) обработали в щелочном растворе пероксидом водорода массой 17 г. Вычислите массу образовавшегося оксида марганца (IV).

364. Водный раствор едкого натра подвергали электролизу током 10 А в течение 268 ч. После окончания электролиза осталось 100 г 24%-ного раствора гидроксида натрия. Найдите первоначальную концентрацию раствора.

Уровень 3

365. Напишите правую часть приведенных ниже химических реакций, приведите схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты:

- 1) $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

366. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

- избытком нитрата цинка и оксида железа (II, III) при нагревании;
- избытком магния и нитратом серебра при нагревании;
- нитридом алюминия и хлором в воде;

хроматом натрия с пероксидом водорода в щелочной среде; хлоридом железа (II) и нитритом натрия в подкисленном растворе;

нитратом аммония и сероводородом в водном растворе; нитратом аммония и избытком магния при нагревании; углеродом, серой и избытком нитрата калия при нагревании; избытком нитрата меди (II) и цинком при нагревании; избытком нитрата серебра и оксидом железа (II) при нагревании;

сульфидом меди (I) и нитратом меди (II) при нагревании.

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

367. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (укажите все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{CaBr}_2 + \text{HBr}$;
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{LiNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$;
- 4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$?

Напишите полные уравнения реакций.

368. Восстановите левую часть уравнений:

- $\rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 7\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O}$;
- $\rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
- $\rightarrow 5\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
- $\rightarrow \text{NO} + \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

369. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-окислителя входят в состав одного соединения. Составьте уравнение реакции, приведите схему электронного баланса.

370. Обсудите возможность взаимодействия между магнием и нитратом меди (II). Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

371. После нагревания 28,44 г перманганата калия образовалось 27,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл) при нагревании? Какой объем кислоты для этого понадобится?

372. При окислении 0,04 моля неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовались 6,4 г бензоата калия, 11,04 г K_2CO_3 , 20,88 г MnO_2 , 2,24 г KOH и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления одного из ближайших гомологов этого вещества кислотным раствором перманганата калия.

373. Вычислите массу 15%-ного раствора гидроксида натрия, необходимую для нейтрализации реакционной смеси, образовавшейся при окислении 11,5 мл этанола (плотность 0,8 г/мл) смесью 39,2 г дихромата калия и 140 г 50%-ной серной кислоты.

374. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных ниже реакциях:

- 1) $CaI_2 + H_2SO_{4(конц)} = CaSO_4 + 2HI$;
- 2) $3FeCl_2 + 2H_2SO_{4(конц)} = 2FeCl_3 + SO_2 + FeSO_4 + 2H_2O$;
- 3) $2CrCl_3 + 3Cl_2 + 14KOH = K_2Cr_2O_7 + 12KCl + 7H_2O$.

375. При пропускании постоянного тока силой в 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

376. Чтобы посеребрить медную пластинку массой 10 г, ее опустили в стакан, содержащий 250 г 20%-ного раствора нитрата серебра. Когда пластинку вынули, оказалось, что масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 20%. Какой стала масса посеребренной пластинки и какова концентрация оставшегося раствора нитрата серебра?

377. Электролиз 400 г 8%-ного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

378. Электролиз 5%-ного водного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала равна 7%. На одном графике изобразите зависимость от времени количества всех веществ, выделяющихся на инертных электродах. На другом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните особенности этих графиков.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

§ 8. Номенклатура, классификация неорганических веществ. Свойства и способы получения

Данный раздел предшествует рассмотрению химии отдельных групп химических элементов. Здесь концентрируется внимание на обобщении сведений, разбросанных по отдельным разделам, и на углублении теоретического материала.

Классификация простых и сложных веществ. Под классификацией понимают объединение разнообразных и многочисленных соединений в определенные группы или классы, обладающие сходными свойствами. С проблемой классификации тесно связана проблема *номенклатуры*, т.е. системы названий этих веществ.

Индивидуальные химические вещества принято делить на две группы: немногочисленную группу *простых* веществ (их, с учетом аллотропных модификаций, насчитывается около 400) и очень многочисленную группу *сложных* веществ.

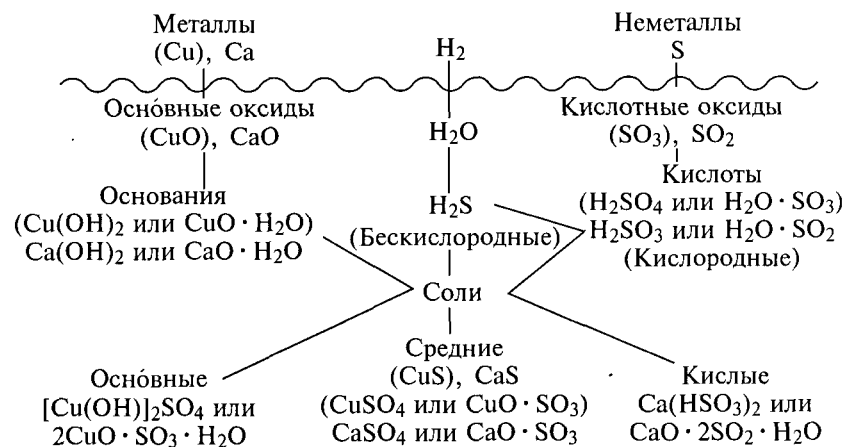
Сложные вещества обычно делят на четыре важнейших класса: *оксиды, основания (гидроксиды), кислоты, соли*.

Приведенная первичная классификация является несовершенной. Например, в ней нет места для аммиака, соединений металлов



с водородом, азотом, соединений неметаллов с другими неметаллами и т.д.

Перед тем как рассмотреть более детально каждый из классов неорганических соединений, целесообразно взглянуть на схему, отражающую генетическую связь типичных классов соединений.



В верхней части схемы помещены две группы простых веществ — металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов; в то же время до заполнения электронного слоя оболочки ближайшего инертного газа — гелия — ему недостает также одного электрона, что роднит его с галогенами.

Волнистая черта отделяет простые вещества от сложных; она символизирует, что пересечение этой границы, т.е. любая реакция простых веществ со сложными, будет обязательно затрагивать валентные оболочки атомов в простых веществах, следовательно, любая реакция с участием простых веществ будет окислительно-восстановительной.

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения — основные оксиды и основания, в правой части схемы помещены соединения, типичные для неметаллов, — кислотные оксиды и кислоты. Водород, помещенный в верхней части схемы, дает очень специфический, идеально амфотерный оксид — воду H₂O, которая в комбинации с основным оксидом дает основание, а с кислотным — кислоту. Водород в сочетании с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней ча-

сти схемы помещены соли, которые, с одной стороны, отвечают соединению металла с неметаллом, а с другой — комбинации основного оксида с кислотным.

Приведенная схема до некоторой степени отражает и возможности протекания химических реакций — как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие к разным половинам схемы. Так, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами, кислотами и кислыми солями; кислоты реагируют с металлами, основными оксидами, основаниями, основными и средними солями. Естественно, что такая схема не дает исчерпывающей информации обо всех возможных реакциях, однако она отражает основные типы реакций.

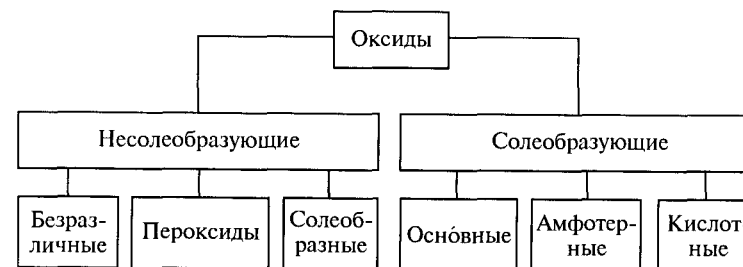
Заметим, что при составлении схемы использован один старый, но очень полезный прием: формулы оснований, кислот и солей представлены на ней как комбинации оксидов. Этот прием широко применяется, например, в геологии для описания минералов. Так, формула талька Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ наглядно представляется другой формулой — 3MgO · 4SiO₂ · H₂O; формула изумруда Be₃Al₂Si₆O₁₈ может быть записана как 3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂.

Далее рассмотрим подробнее отдельные классы неорганических соединений.

Оксиды

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Оксиды делят на две группы: солеобразующие и несолеобразующие, а каждую из групп, в свою очередь, подразделяют на несколько подгрупп.



Многие элементы проявляют переменную валентность и дают оксиды различного состава, что учитывается по международной номенклатуре указанием степени окисления элемента римскими

цифрами, например: SO_2 — оксид серы (IV), SO_3 — оксид серы (VI), CrO — оксид хрома (II), Cr_2O_3 — оксид хрома (III), CrO_3 — оксид хрома (VI).

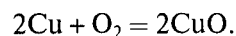
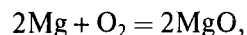
Свойства несолеобразующих оксидов в данном разделе не рассматриваются; наиболее важные из них (CO , NO , H_2O_2 , Na_2O_2) будут описаны в разделах, посвященных химии соответствующих элементов.

Солеобразующие оксиды принято делить на три группы: *основные, амфотерные, кислотные*.

К *основным* относятся оксиды типичных металлов, им соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований.

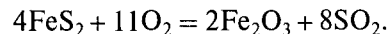
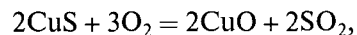
Получение основных оксидов.

1. Окисление металлов:



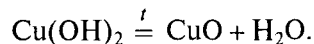
Этот метод практически неприменим для щелочных металлов, которые при окислении обычно дают пероксиды, поэтому оксиды Na_2O , K_2O крайне труднодоступны.

2. Обжиг сульфидов:



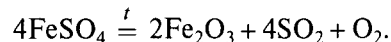
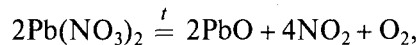
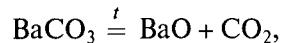
Метод неприменим для сульфидов активных металлов, окисляющихся до сульфатов.

3. Разложение гидроксидов:

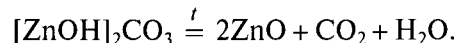


Этим методом нельзя получить оксиды щелочных металлов.

4. Разложение солей кислородсодержащих кислот:

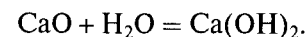
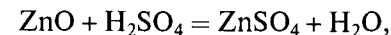
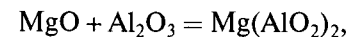
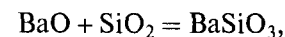


Этот способ получения оксидов особенно легко осуществляется для нитратов и карбонатов, в том числе и для основных солей:

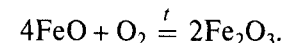
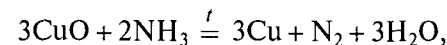
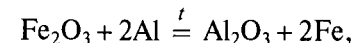


Свойства основных оксидов. Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными

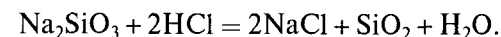
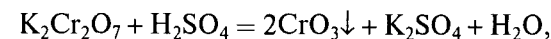
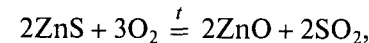
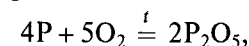
оксидами, с кислотами. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов непосредственно реагируют с водой:



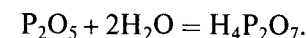
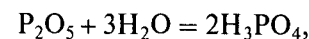
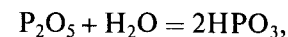
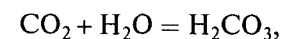
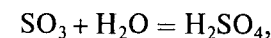
Как и другие типы оксидов, основные оксиды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции:



Кислотные оксиды представляют собой оксиды неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления и могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов, например:

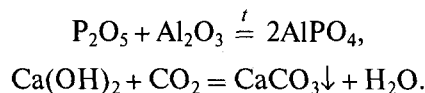


Большинство кислотных оксидов непосредственно взаимодействует с водой с образованием кислот:

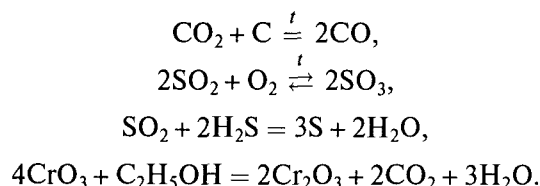


Заметим здесь, что наряду с современной номенклатурой для кислотных оксидов до сих пор широко используется старинная система названий как *ангидридов* кислот — продуктов отщепления воды от соответствующих кислот. Как видно из вышеприведенных реакций, SO_3 — ангидрид серной кислоты, CO_2 — ангидрид угольной кислоты, P_2O_5 является ангидридом трех кислот (*метафосфорной, ортофосфорной и пирофосфорной*).

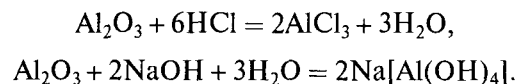
Наиболее типичными для кислотных оксидов являются их реакции с основными (см. выше) и амфотерными оксидами, с щелочами:



Выше упоминалось, что кислотные оксиды могут вступать в многочисленные окислительно-восстановительные реакции, например:

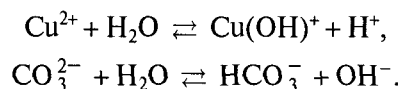


Амфотерные оксиды обладают двойственной природой: они одновременно способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды, т.е. реагируют и с кислотами, и с щелочами:



К числу амфотерных оксидов относятся оксид алюминия Al_2O_3 , оксид хрома (III) Cr_2O_3 , оксид бериллия BeO , оксид цинка ZnO , оксид железа (III) Fe_2O_3 и ряд других.

Идеально амфотерным оксидом является вода H_2O , которая диссоциирует с образованием одинаковых количеств ионов водорода (кислотные свойства) и гидроксид-иона (основные свойства). Амфотерные свойства воды ярко проявляются при гидролизе растворенных в ней солей (см. § 6):



Основания (гидроксиды металлов)

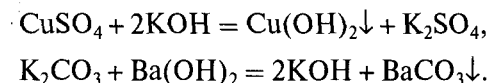
Определение оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации дано в § 6. По современной номенклатуре их принято называть гидроксидами элементов с указанием степени окисления: NaOH — гидроксид натрия, KOH — гидроксид

калия, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — гидроксид хрома (II), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — гидроксид хрома (III).

Свойствами оснований, однако, могут обладать не только гидроксиды — см. ниже в разделе «Кислоты».

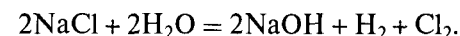
Гидроксиды металлов принято делить на две группы: растворимые в воде (образованные щелочными и щелочноземельными металлами) и нерастворимые в воде. Основное различие между ними заключается в том, что концентрация ионов OH^- в растворах щелочей достаточно высока, для нерастворимых же оснований она определяется растворимостью вещества и обычно очень мала. Тем не менее небольшие равновесные концентрации иона OH^- даже в растворах нерастворимых оснований определяют свойства этого класса соединений.

Получение оснований. Общим методом получения оснований является реакция обмена, с помощью которой могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания:

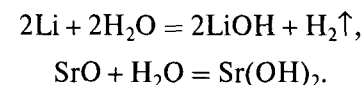


При получении этим методом растворимых оснований в осадок выпадает нерастворимая соль.

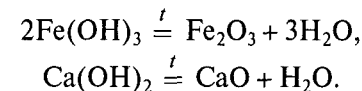
Щелочи в технике обычно получают электролизом водных растворов хлоридов:



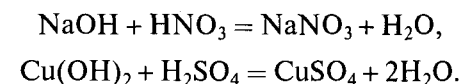
Щелочи могут быть также получены взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:



Химические свойства оснований. Все нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:

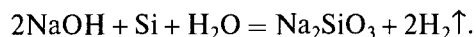
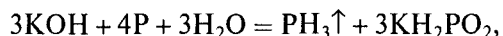
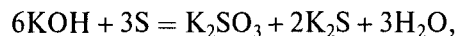
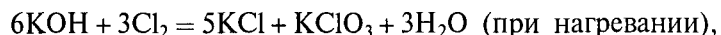
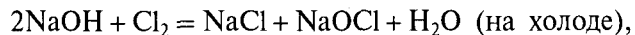


Наиболее характерной реакцией оснований является их взаимодействие с кислотами — реакция *нейтрализации*. В нее вступают как щелочи, так и нерастворимые основания:



Выше было показано, как щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами.

Необходимо особенно подчеркнуть способность растворов щелочей реагировать с некоторыми неметаллами (галогенами, серой, белым фосфором, кремнием):



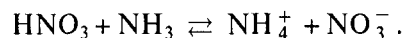
Кислоты

Определение кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации было дано С. Аррениусом (см. § 6). Дальнейшее развитие химии потребовало уточнить и дополнить определения кислот и оснований.

Согласно *протонной* теории кислот и оснований, предложенной И. Бренстедом, *кислотой* называют вещество, отщепляющее при данной реакции протоны, а *основанием* — вещество, способное принимать протоны. Любая реакция отщепления протона выражается уравнением



На базе таких представлений понятными становятся основные свойства аммиака, который за счет неподеленной пары электронов атома азота эффективно принимает протон при взаимодействии с кислотами, образуя за счет донорно-акцепторной связи (см. § 3) ион аммония:

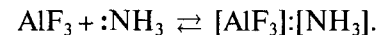


кислота основание кислота основание

Возможно и еще более общее определение кислот и оснований. Г. Льюис предположил, что кислотно-основное взаимодействие совсем *необязательно происходит с переносом протона*. В определении кислот и оснований по Льюису основная роль отводится *участию электронных пар* в химическом взаимодействии.

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько пар электронов, называют кислотами Льюиса.

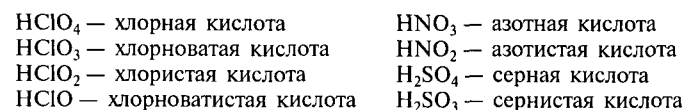
Так, например, фторид алюминия AlF_3 — кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком:



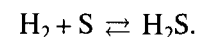
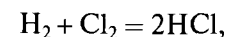
Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют основаниями Льюиса. В только что рассмотренном примере аммиак является основанием.

Определение Г. Льюиса охватывает все кислотно-основные процессы, рассмотренные ранее предложенными теориями. В табл. 8.1 сопоставлены различные определения кислот и оснований, используемые в настоящее время при решении физико-химических задач.

Номенклатура кислот. Поскольку существуют различные определения кислот, то их классификация, а значит, и номенклатура довольно условны. Обычно названия кислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная, -вая*, если степень окисления неметалла равна номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-оватая, -истая, -оватистая*:



Получение кислот. Бескислородные кислоты могут быть получены при непосредственном соединении неметаллов с водородом:



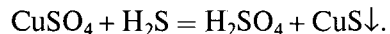
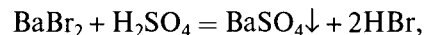
Кислородсодержащие кислоты нередко могут быть получены при взаимодействии кислотных оксидов с водой (см. выше).

Таблица 8.1

Сопоставление определений кислот и оснований

Класс веществ	Определения кислот и оснований		
	по Аррениусу	по Бренстеду—Лоури	по Льюису
Кислоты	Отдают H^+	Отдают H^+	Принимают электронные пары
Основания	Отдают OH^-	Принимают H^+	Отдают электронные пары

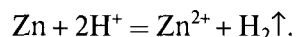
Как бескислородные, так и кислородсодержащие кислоты можно получить по реакциям обмена между солями и другими кислотами:



Химические свойства кислот можно разделить на две группы: *общие* для всех кислот реакции, связанные с наличием в их растворах иона H^+ (иона гидроксония H_3O^+), и *специфические*, т.е. характерные для конкретных кислот.

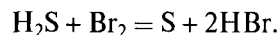
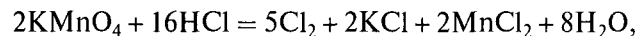
Ион водорода может, с одной стороны, вступать в *окислительно-восстановительные* реакции, восстанавливаясь до водорода, а с другой стороны, вступать в реакции соединения с отрицательно заряженными или нейтральными частицами, имеющими неподеленные пары электронов (*кислотно-основное взаимодействие*).

К первому типу превращений кислот относятся реакции кислот с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, например:

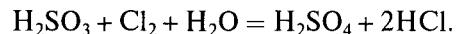


К кислотно-основному типу относятся реакции с основными оксидами и основаниями (см. выше).

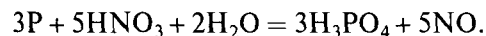
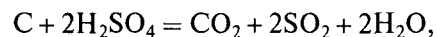
Специфические свойства кислот связаны в первую очередь с окислительно-восстановительными реакциями. Бескислородные кислоты в водном растворе могут только окисляться:



Кислородсодержащие кислоты могут окисляться, только когда центральный атом в них находится в промежуточной степени окисления, как, например, в сернистой кислоте:



Многие кислородсодержащие кислоты, в которых центральный атом имеет максимальную степень окисления (S^{6+} , N^{5+} , Cr^{6+}), проявляют свойства сильных окислителей (H_2SO_4 является сильным окислителем только при высокой концентрации):



Соли

Определение *солей* с точки зрения теории диссоциации см. в § 6. Соли принято делить на три группы: *средние*, *кислые* и *основные*. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы ОН соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки;

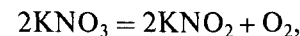
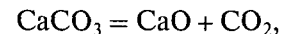
Существуют также некоторые другие типы солей, например *двойные соли*, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы), или *смешанные соли*, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$).

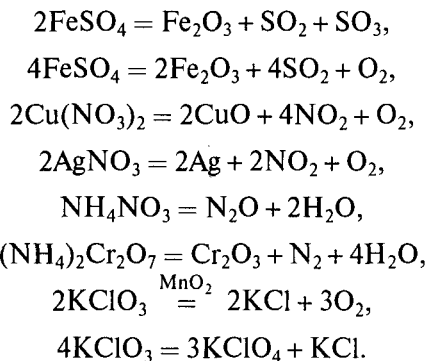
Соли представляют собой ионные соединения, и их названия строятся по названиям катионов и анионов. Для солей бескислородных кислот к названию неметалла добавляется суффикс *-ид*, например хлорид натрия NaCl , сульфид железа (II) FeS и др.

При наименовании солей кислородсодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляется окончание *-ат* для высших степеней окисления, *-ит* для более низких (для некоторых кислот используется приставка *гипо-* для низких степеней окисления неметалла; для солей хлорной и марганцовой кислот используется приставка *пер-*); карбонат кальция CaCO_3 , сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфит железа (II) FeSO_3 , гипохлорит калия KOCl , хлорит калия KClO_2 , хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль), перхлорат калия KClO_4 , перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

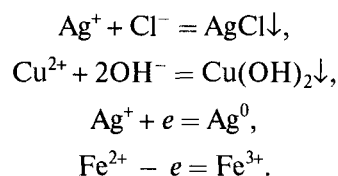
Способы получения. Соли тесно связаны со всеми остальными классами неорганических соединений и могут быть получены практически из любого класса. Большинство способов получения солей практически обсуждено выше.

Химические свойства. Многие соли устойчивы при нагревании. Однако соли аммония, а также некоторые соли малоактивных металлов, слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют высшие или низшие степени окисления, при нагревании разлагаются:



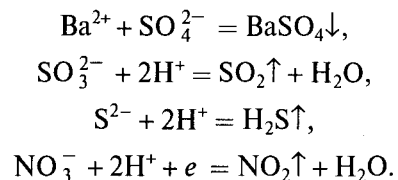


При химических реакциях солей проявляются особенности как катионов, так и анионов, входящих в их состав. Ионы металлов, находящиеся в растворах, могут вступать в реакции с другими анионами с образованием нерастворимых соединений или же в окислительно-восстановительные реакции:



Первые две реакции показывают, что соли могут реагировать с кислотами, солями или основаниями, а вторые две указывают на окислительные и восстановительные свойства солей.

С другой стороны, анионы, входящие в состав солей, могут соединяться с катионами с образованием осадков или малодиссоциированных соединений, а также участвовать в окислительно-восстановительных реакциях:

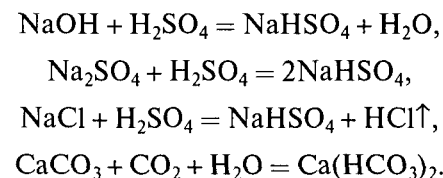


Таким образом, соли могут реагировать с солями, кислотами (по типу обмена), металлами и неметаллами.

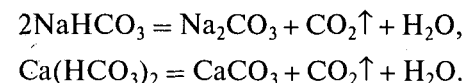
Кислые и основные соли. Эти соли можно рассматривать как продукт неполного превращения кислот и оснований. По международной номенклатуре атом водорода, входящий в состав

кислой соли, обозначается приставкой *гидро-*, а группа OH — приставкой *гидрокси*: NaHS — гидросульфид натрия, NaHSO₄ — гидросульфат натрия, Mg(OH)Cl — гидроксид хлорида магния, Al(OH)₂Cl — дигидроксид хлорида алюминия.

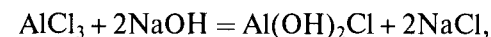
Способы получения и свойства. Кислые соли могут быть получены либо неполной нейтрализацией кислот, либо действием избытка кислот на средние соли, щелочи, оксиды или соли:



При нагревании многие кислые соли разлагаются:



Основные соли часто получают при осторожном добавлении небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов, имеющих малорастворимые основания, или при действии солей слабых кислот на средние соли:



Образование кислых и средних солей имеет большое значение при объяснении процессов гидролиза (см. § 6).

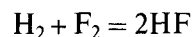
§ 9. Водород. Галогены и их соединения

Водород

Место водорода в периодической системе. Атом водорода состоит из одного протона и одного электрона. Этот простейший атом *не имеет аналогов в периодической системе*. Он способен терять электрон, превращаясь в *катион* H⁺, и в этом отношении сходен с щелочными металлами, которые также проявляют степень окисления 1+. Атом водорода может также присоединять электрон, образуя при этом *анион* H⁻, электронная конфигурация которого такая же, как у атома гелия. В этом отношении водород сходен с галогенами, анионы которых имеют электронные конфигурации соседних благородных газов.

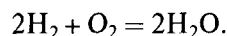
Таким образом, водород имеет двойственную природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способность. По этой причине в одних случаях водород помещают в подгруппу щелочных металлов, в других — в подгруппу галогенов.

Химические свойства. Энергия связи в молекуле водорода H_2 составляет 436 кДж/моль. Большая величина энергии связи объясняет сравнительно малую активность *молекулярного* водорода при обычных условиях. Так, при комнатной температуре водород реагирует лишь с фтором



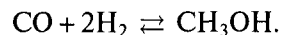
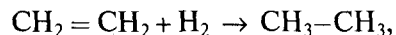
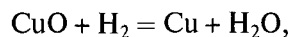
и с хлором при ультрафиолетовом облучении (см. ниже).

При повышенной температуре водород реагирует со многими веществами, например он сгорает в атмосфере кислорода с образованием воды и выделением большого количества теплоты (см. § 5):



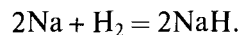
При нагревании водород обратимо реагирует также с бромом, иодом, серой и азотом, причем с последним только в присутствии катализатора и при высоком давлении (см. § 11).

Водород при нагревании способен реагировать не только с простыми, но и со сложными веществами:

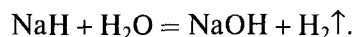


Во всех рассматриваемых реакциях водород является *восстановителем*, образуя соединения, где его степень окисления равна 1+.

Со многими металлами водород вступает в реакции при повышенных температуре и давлении с образованием *гидридов* (NaH , KH , CaH_2), где его степень окисления равна 1-:

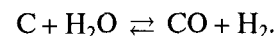


Гидрид натрия — белое кристаллическое соединение, по физическим свойствам напоминающее хлорид натрия. Однако химические свойства NaH и $NaCl$ сильно различаются. Так, хлорид натрия растворяется в воде и диссоциирует в растворе на ионы. Гидрид натрия водой разлагается с образованием щелочи и водорода:

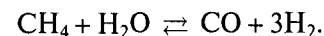


Получение водорода. Для промышленного получения водорода используют следующие способы.

1. Электролиз водных растворов хлоридов (§ 7).
2. Пропускание паров воды над раскаленным углем при температуре 1000 °С:

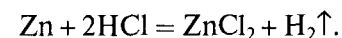


3. Конверсия метана при высоких температурах:

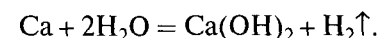


Для лабораторного получения водорода используют следующие способы.

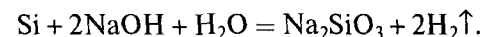
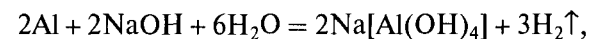
1. Взаимодействие металлов с кислотами, например:



2. Взаимодействие щелочноземельных металлов с водой:



3. Взаимодействие алюминия или кремния с водными растворами щелочей:



4. Взаимодействие гидридов с водой (см. выше).

Галогены и их соединения

Общая характеристика галогенов. Подгруппу галогенов составляют элементы фтор, хлор, бром и иод.

Электронные конфигурации внешнего валентного слоя галогенов относятся к типу ns^2np^5 ($n = 2, 3, 4$ и 5 соответственно у фтора, хлора, брома и иода). Такие электронные конфигурации обуславливают типичные окислительные свойства галогенов — способностью присоединять электроны обладают все галогены, хотя при переходе к иоду окислительная способность галогенов ослабляется.

При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ, состоящих из двухатомных молекул типа Hal_2 с ковалентными связями. Физические свойства галогенов существенно различаются: так, при нормальных условиях фтор — газ, который трудно сжижается, хлор — также газ, но сжижается легко, бром — жидкость, иод — твердое вещество.

Химические свойства галогенов. В отличие от всех других галогенов фтор во всех своих соединениях проявляет только одну степень окисления 1– и не проявляет переменной валентности. Для других галогенов наиболее характерной степенью окисления также является 1–, однако благодаря наличию свободных *d*-орбиталей на внешнем уровне они могут проявлять и другие *нечетные* степени окисления от 1+ до 7+ за счет частичного или полного распаривания валентных электронов.

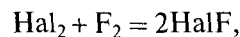
Наибольшей активностью обладает фтор. Большинство металлов даже при комнатной температуре загорается в его атмосфере, выделяя большое количество теплоты, например:



Без нагревания фтор реагирует и со многими неметаллами (водородом — см. выше, S, C, Si, P), выделяя при этом также большое количество теплоты:



При нагревании фтор окисляет все другие галогены по схеме

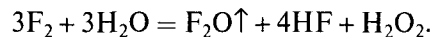


где Hal = Cl, Br, I, причем в соединениях HalF степени окисления хлора, брома и иода равны 1+.

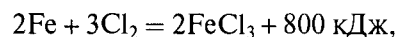
Наконец, при облучении фтор реагирует даже с инертными газами:



Взаимодействие фтора со сложными веществами также протекает очень энергично. Так, он окисляет воду, при этом реакция носит взрывной характер:



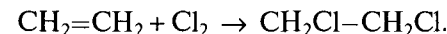
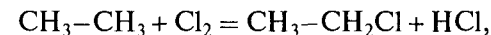
Свободный хлор также очень реакционноспособен, хотя его активность и меньше, чем у фтора. Он непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов, например:



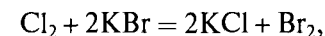
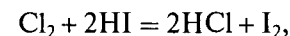
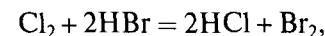
Для этих реакций, как и для всех других, очень важны условия их протекания. Так, при комнатной температуре хлор с водородом не реагирует; при нагревании эта реакция протекает,

но оказывается сильно обратимой, а при мощном облучении протекает необратимо (со взрывом) по *цепному механизму*.

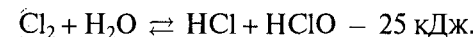
Хлор вступает в реакции со многими сложными веществами, например замещения и присоединения с углеводородами:



Хлор способен при нагревании вытеснять бром или иод из их соединений с водородом или металлами:



а также обратимо реагирует с водой:



Хлор, растворяясь в воде и частично реагируя с ней, как это показано выше, образует равновесную смесь веществ, называемую *хлорной водой*.

Заметим также, что хлор в левой части последнего уравнения имеет степень окисления 0. В результате реакции у одних атомов хлора степень окисления стала 1– (в HCl), у других 1+ (в хлорноватистой кислоте HOCl). Такая реакция — пример реакции *самоокисления-самовосстановления*, или *диспропорционирования*.

Напомним, что хлор может таким же образом реагировать (диспропорционировать) со щелочами (см. раздел «Основания» в § 8).

Химическая активность брома меньше, чем у фтора и хлора, но все же достаточно велика в связи с тем, что бром обычно используют в жидком состоянии и поэтому его исходные концентрации при прочих равных условиях больше, чем у хлора. Являясь более «мягким» реагентом, бром находит широкое применение в органической химии.

Отметим, что бром, как и хлор, растворяется в воде и, частично реагируя с ней, образует «бромную воду», тогда как иод практически в воде нерастворим и не способен ее окислять даже при нагревании; по этой причине не существует «иодной воды».

Получение галогенов. Наиболее распространенным технологическим методом получения фтора и хлора является электролиз расплавов их солей (см. § 7). Бром и иод в промышленности, как правило, получают химическим способом.

В лаборатории хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту, например:



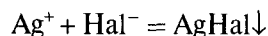
Еще более эффективно окисление проводится перманганатом калия (см. раздел «Кислоты» в § 8).

Галогеноводороды и галогеноводородные кислоты. Все галогеноводороды при обычных условиях газообразны. Химическая связь, осуществляемая в их молекулах, — ковалентная полярная, причем полярность связи в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ падает. Прочность связи также уменьшается в этом ряду. Вследствие своей полярности все галогеноводороды, в отличие от галогенов, хорошо растворимы в воде. Так, при комнатной температуре в 1 объеме воды можно растворить около 400 объемов HCl , 530 объемов HBr и около 400 объемов HI .

При растворении галогеноводородов в воде происходит их диссоциация на ионы и образуются растворы соответствующих галогеноводородных кислот. Причем при растворении HI , HBr и HCl диссоциируют почти полностью, поэтому образующиеся кислоты относятся к числу сильных. В отличие от них фтороводородная (плавиковая) кислота является слабой. Это объясняется ассоциацией молекул HF вследствие возникновения между ними водородных связей. Таким образом, сила кислот уменьшается от HI к HF .

Поскольку отрицательные ионы галогеноводородных кислот могут проявлять только восстановительные свойства, то при взаимодействии этих кислот с металлами окисление последних может происходить только за счет ионов H^+ . Поэтому кислоты HNaI реагируют только с металлами, стоящими в ряду напряжений *левее водорода*.

Все галогениды металлов, за исключением солей Ag и Pb , хорошо растворимы в воде. Малая растворимость галогенидов серебра позволяет использовать обменную реакцию типа



как *качественную* для обнаружения соответствующих ионов. В результате реакций AgCl выпадает в виде осадка *белого* цвета, AgBr — *желтовато-белого*, AgI — *ярко-желтого* цвета.

В отличие от других галогеноводородных кислот плавиковая кислота взаимодействует с оксидом кремния (IV):



Так как оксид кремния входит в состав стекла, то плавиковая кислота разъедает стекло, и поэтому в лабораториях ее хранят в сосудах из полиэтилена или тефлона.

Кислородсодержащие соединения галогенов. Все галогены, кроме фтора, могут образовывать соединения, в которых они обладают положительной степенью окисления. Наиболее важными из таких соединений являются кислородсодержащие кислоты галогенов типа HClO_n ($n = 1 - 4$) и соответствующие им соли и ангидриды.

Рассмотрим структурные формулы этих кислот:

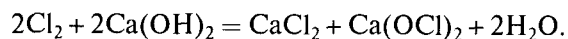
Хлорноватистая	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$
Хлористая	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$
	O
Хлорноватая	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$
	O
Хлорная	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$
	O

Для диссоциации по кислотному типу необходим разрыв связи $\text{O}-\text{H}$. Как можно объяснить уменьшение прочности этой связи в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$? В этом ряду увеличивается число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. Каждый раз, когда образуется новая связь кислорода с хлором, от атома хлора, а следовательно, и от первичной связи $\text{O}-\text{Cl}$ оттягивается некоторая доля электронной плотности. В результате этого часть электронной плотности оттягивается и от связи $\text{O}-\text{H}$, которая за счет этого ослабляется.

Такая закономерность — усиление кислотных свойств с возрастанием степени окисления центрального атома — характерна не только для хлора, но и для других элементов. Например, азотная кислота HNO_3 , в которой степень окисления азота равна $5+$, является более сильной кислотой, чем азотистая кислота HNO_2 (степень окисления азота $3+$); серная кислота H_2SO_4 (S^{6+}) — более сильная, чем сернистая кислота H_2SO_3 (S^{4+}).

Из солей кислородсодержащих кислот хлора наибольшее значение имеют бертолетова соль (хлорат калия) KClO_3 и хлорная («белильная») известь. В лабораторной практике KClO_3 широко используется для получения O_2 (в присутствии MnO_2 в качестве катализатора — см. § 8).

При действии хлора на гидроксид кальция («гашеную известь») получается смесь солей, которую называют *хлорной известью*:



Если формально просуммировать состав хлорной извести, то его можно выразить как CaOCl_2 . Таким образом, *хлорная известь* представляет собой *смешанную соль* — хлорид-гипохлорит кальция.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

- 379.** Получите четыремя различными способами хлор.
- 380.** С какими простыми веществами может взаимодействовать водород? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.
- 381.** Почему в соединениях галогены проявляют, как правило, нечетные степени окисления? Почему фтор резко отличается по свойствам от других галогенов?
- 382.** При растворении хлора и брома в воде получаются хлорная вода и бромная вода. А почему нельзя приготовить фторную воду?
- 383.** Как можно получить бромоводород? Укажите два способа.
- 384.** При пропускании газа через бромную воду последняя обесцветилась. Какой это был газ? Составьте уравнение реакции.
- 385.** При пропускании газа через бромную воду интенсивность окраски раствора усилилась. Какой это был газ? Составьте уравнение реакции.
- 386.** Как очистить бром от небольшой примеси хлора? Напишите уравнение реакции.
- 387.** Как отличить раствор соляной кислоты от раствора плавиковой кислоты? Напишите уравнения реакций.
- 388.** С помощью каких реакций раствор иодида калия можно отличить от раствора хлорида натрия?
- 389.** Приведите пример реакции между простым и сложным веществом при условии, что в состав молекул входят только галогены и водород.

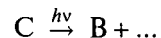
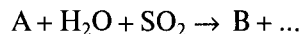
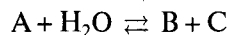
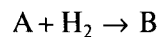
390. Простое газообразное вещество А желто-зеленого цвета с резким запахом реагирует с серебристо-белым металлом В, плотность которого меньше плотности воды. В результате реакции образуется вещество С, окрашивающее пламя горелки в фиолетовый цвет. При действии на твердое вещество С концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения всех реакций.

391. Бесцветный газ А с резким запахом хорошо растворяется в воде. При действии цинка на водный раствор этого газа выделяется горючий газ В, который при пропускании над твердым веществом С черного цвета превращает его в простое вещество красного цвета. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения всех реакций.

Уровень 2

- 392.** Приведите по два примера реакций, в которых пероксид водорода выступает как окислитель и как восстановитель.
- 393.** Какие из перечисленных ниже оксидов пригодны в качестве осушителей: оксид меди (II), оксид бария, оксид фосфора (V), оксид железа (II, III) (магнитный железняк)? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 394.** Какими опытами можно проверить, содержит ли азот смеси: а) хлора, б) хлороводорода? Приведите соответствующие уравнения реакций.
- 395.** Докажите присутствие иодоводородной кислоты в растворе хлорида натрия. Напишите уравнения необходимых реакций (см. задачу № 42 гл. 4).
- 396.** Имеются три пробирки с растворами AlCl_3 , NaBr , KI . Как с помощью двух реактивов (исключая AgNO_3) установить, что в какой пробирке находится?
- 397.** Через раствор иодида калия в течение продолжительного времени пропускали струю хлора, а затем испытали раствор на присутствие свободного иода крахмалом, однако посинения не обнаружили. Чем это можно объяснить?
- 398.** Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: ацетилен, пропен, гидроксид натрия, хлор? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

399. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



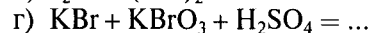
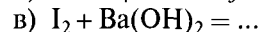
Напишите полные уравнения реакций.

400. Газ А под действием концентрированной серной кислоты превращается в простое вещество В, которое реагирует с сероводородной кислотой с образованием простого вещества С и раствора исходного вещества А. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

401. При пропускании хлора через раствор сильной кислоты А выделяется простое вещество В и раствор приобретает темную окраску. При дальнейшем пропускании хлора В превращается в кислоту С и раствор обесцвечивается. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

402. Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Возможны ли эти реакции в водном растворе? Дайте мотивированный ответ.

403. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



404. При пропускании смеси хлороводорода и бромоводорода в воду был получен раствор, в котором массовые доли кислот оказались равны. Каково было объемное содержание газов в исходной смеси?

405. После растворения хлора в воде из раствора выделилось 11,2 л кислорода (н. у.). Найдите массу гидроксида кальция, необходимого для нейтрализации оставшегося раствора.

406. Некоторое количество хлора растворили в 150 мл воды, по окончании реакции из раствора выделилось 1,12 л кислорода (н. у.). Чему равна массовая доля вещества в оставшемся растворе?

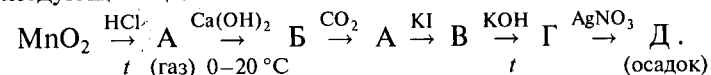
407. Какой объем хлора (при н. у.) можно получить из 1 м³ раствора (плотность 1,23 г/см³), содержащего 20,7% хлорида натрия и 4,3% хлорида магния? Предложите способ получения.

Уровень 3

408. Как изменяются в рядах $HClO \rightarrow HClO_2 \rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4$ и $HClO \rightarrow HBrO \rightarrow HIO$: а) кислотные свойства; б) окислительные свойства?

409. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного брома: а) в кислом водном растворе; б) в щелочном водном растворе; в) в газовой фазе.

410. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:



411. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) хлором и гидроксидом калия;
- 2) хлором и муравьиной кислотой;
- 3) фторидом калия и азотной кислотой;
- 4) хлоратом калия и фосфором;
- 5) иодидом натрия и хлором.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

412. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $BaCl_2 + KOH$;
- 2) $CaBr_2 + HBr$;
- 3) $KCl + P_2O_5$?

Напишите полные уравнения реакций.

413. При обработке 41,6 г смеси кристаллических фторида и хлорида калия избытком концентрированной серной кислоты образовалось 14,42 л газа (измерено при 20 °С и 101,3 кПа). Определите массовые доли веществ в смеси.

414. Смесь водорода и хлора объемом 4,8 л поместили в закрытый кварцевый сосуд и облучали рассеянным светом. Через

некоторое время облучение прекратили и полученную газовую смесь подвергли анализу. Оказалось, что в ней содержится 30% хлороводорода (по объему), а содержание хлора снизилось до 20% от начального количества. Затем образовавшаяся смесь была пропущена через 40 г 14%-ного горячего раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ, содержащихся в полученном растворе.

415. При нагревании бертолетовой соли в отсутствие катализатора ее распад идет одновременно по двум направлениям: а) с образованием кислорода; б) с образованием перхлората калия. Рассчитайте, сколько процентов бертолетовой соли разложилось по реакциям а) и б), если при полном разложении 73,5 г бертолетовой соли было получено 33,5 г хлорида калия.

416. Газовую смесь объемом 3,6 л, предназначенную для синтеза хлороводорода (плотность смеси по водороду равна 20), пропустили через раствор массой 200 г, содержащий 26,12 г смеси бромида и иодида калия. Хлор и соли прореагировали до конца. Определите массовые доли иодида и бромида калия в исходном растворе и состав исходной смеси газов (в % по объему).

417. К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 мл 10%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл). Выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 мл соляной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (при н. у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

418. Раствор, содержащий 7,22 г смеси дигидрата хлорида бария и хлорида натрия, подвергли электролизу до полного разложения солей. К образовавшемуся раствору добавили 26 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,15 г/мл). На полную нейтрализацию полученного при этом раствора потребовалось 32 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 1,25 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлора (при н. у.), полученного при электролизе.

419. К раствору смеси бромида и иодида калия добавляют бромную воду. Масса остатка, полученного при упаривании и прокаливании, на m г меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворяют в воде и через раствор пропускают хлор. Масса полученного после упаривания и прокаливания вещества на m г меньше массы вещества, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

420. Через 75 г горячего 10%-ного раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые доли обеих кислот в растворе не станут одинаковыми. Определите, сколько молей каждого соединения в образовавшемся растворе приходится на 1 моль воды.

421. Через трубку с порошкообразной смесью хлорида и иодида натрия, массой 3 г, пропустили 1,3 л хлора при температуре 42 °С и давлении 101,3 кПа. Полученное в трубке вещество прокалили при 300 °С, при этом осталось 2 г вещества. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

§ 10. Подгруппа кислорода

Общая характеристика элементов. Главную подгруппу шестой группы составляют кислород, сера, селен, теллур и полоний (*халькогены*). Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4 ($n = 2, 3, 4$ и 5 соответственно у кислорода, серы, селена и теллура), что обуславливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к теллуру и полонию окислительная способность элементов резко ослабляется.

Наибольшей окислительной способностью обладают кислород и сера, которые в виде простых веществ являются типичными неметаллами. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний проявляет типично металлические свойства.

Для всех элементов подгруппы кислорода характерно проявление в соединениях степени окисления, равной 2–. Все элементы этой подгруппы, за исключением кислорода, способны также давать соединения, где степень их окисления равна 4+ или 6+, это связано с существованием свободной d -орбитали на внешней оболочке.

Кислород во всех своих соединениях (кроме соединений с фтором, где степень его окисления 2+, и пероксидных соединений со степенью окисления 1–) имеет степень окисления 2–.

Кислород

Кислород в природе имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . В свободном состоянии находится в виде двух аллотропных модификаций — кислород O_2 и озон O_3 .

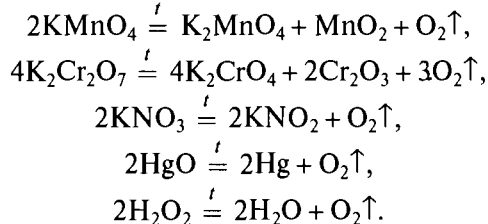
Аллотропия — способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся лишь числом атомов в молекуле либо строением.

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

Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли — *воздух* (23,15% по массе, или 20,95% по объему).

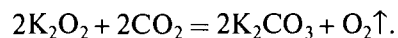
Получение. В промышленности кислород получают: 1) фракционной перегонкой жидкого воздуха (азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий кислород остается); 2) электролизом воды.

В лабораторных условиях кислород получают разложением ряда солей, оксидов и пероксидов:

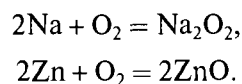


Особенно легко кислород выделяется в результате последней реакции, поскольку в *пероксиде водорода* H_2O_2 не двойная, а одинарная связь между атомами кислорода —O—O—.

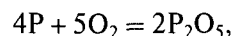
В частности, пероксиды щелочных металлов используют на космических станциях для обеспечения космонавтов кислородом за счет его регенерации из выдыхаемого CO_2 :



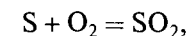
Химические свойства. Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме некоторых благородных газов (гелия, неона, аргона). Так, с большинством металлов кислород реагирует уже при комнатной температуре, например:



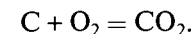
С неметаллами кислород реагирует, как правило, при нагревании. Так, с фосфором кислород активно реагирует при температуре 60 °С:



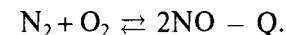
с серой — при температуре около 250 °С:



с углеродом (в виде графита) — при 700–800 °С:

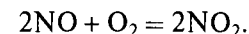


Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200 °С или в электрическом разряде:

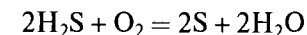


О реакции кислорода с водородом читайте в § 9.

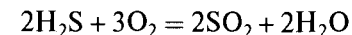
Кислород реагирует и со многими сложными соединениями, например с оксидами азота (II) он реагирует уже при комнатной температуре:



Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, дает серу:



или оксид серы (IV)

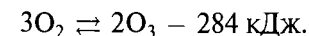


в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом.

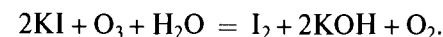
В приведенных реакциях кислород является *окислителем*. В большинстве реакций окисления с участием кислорода выделяется тепло и свет — такие процессы называются *горением*.

Еще более сильным окислителем, чем кислород O_2 , является озон O_3 (аллотропическая модификация кислорода). Он образуется в атмосфере при грозовых разрядах, чем объясняется специфический запах свежести после грозы.

В лабораториях озон получают пропусканием разряда через кислород (реакция эндотермическая):



При взаимодействии озона с раствором иодида калия выделяется иод, тогда как с *кислородом эта реакция не идет*:



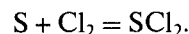
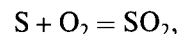
Реакция часто используется как *качественная* для обнаружения ионов I^- или озона. Для этого в раствор добавляют крахмал, который дает характерный синий комплекс с выделившимся

иодом. Реакция *качественная* еще и потому, что озон не окисляет ионы Cl^- и Br^- .

Сера и ее соединения

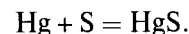
Свойства серы. Известно несколько аллотропных модификаций серы — сера *ромбическая, моноклинная, пластическая*. Наиболее устойчивой модификацией является ромбическая сера, в нее самопроизвольно через некоторое время превращаются все остальные модификации.

Сера может отдавать свои электроны при взаимодействии с более сильными окислителями:



В этих реакциях сера является восстановителем. Нужно подчеркнуть, что *оксид серы (VI) может образовываться только в присутствии Pt или V_2O_5 и высоком давлении* (см. ниже).

При взаимодействии с металлами сера проявляет *окислительные* свойства:

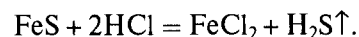


С большинством металлов сера реагирует при нагревании, но в реакции с ртутью взаимодействие происходит уже при комнатной температуре. Это обстоятельство используется в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой являются сильным ядом.

Сероводород, сероводородная кислота, сульфиды. При нагревании серы с водородом происходит обратимая реакция

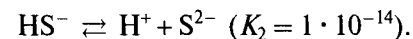
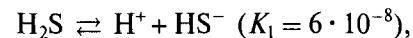


с очень малым выходом сероводорода H_2S . Обычно H_2S получают действием разбавленных кислот на сульфиды:



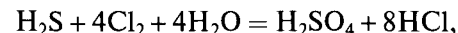
Сероводород H_2S — бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит. Один объем воды при обычных условиях растворяет 3 объема сероводорода.

Сероводород — типичный *восстановитель*. В кислороде он сгорает (см. выше). Раствор сероводорода в воде представляет собой очень слабую сероводородную кислоту, которая диссоциирует ступенчато и в основном по первой ступени:

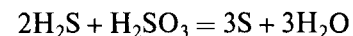


Сероводородная кислота, так же как и сероводород, — типичный восстановитель.

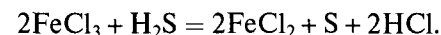
Сероводородная кислота окисляется не только сильными окислителями, например хлором:



но и более слабыми, например сернистой кислотой H_2SO_3 :



или ионами трехвалентного железа:



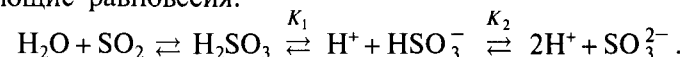
Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, основными оксидами или солями, образуя два ряда солей: средние — *сульфиды*, кислые — *гидросульфиды*. Большинство сульфидов (за исключением сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфида аммония) плохо растворимо в воде. Сульфиды, как соли очень слабой кислоты, подвергаются гидролизу.

Оксид серы (IV). Сернистая кислота. SO_2 образуется при сжигании серы в кислороде или при обжиге сульфидов; это бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде (40 объемов в 1 объеме воды при 20°C).

Оксид серы (IV) — *ангидрид сернистой кислоты* H_2SO_3 , поэтому при растворении SO_2 в воде частично происходит реакция с водой и образуется слабая сернистая кислота:



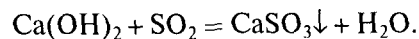
которая малоустойчива, легко распадается вновь на SO_2 и H_2O . В водном растворе сернистого газа одновременно существуют следующие равновесия:



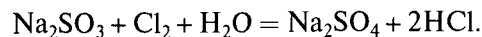
Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$, по второй — $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Являясь двухосновной кислотой, она дает два ряда солей: средние — *сульфиты* и кислые — *гидросульфиты*.

Химические реакции, характерные для SO_2 , сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на три группы.

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления, например:



2. Реакции, сопровождающиеся повышением степени окисления серы от 4+ до 6+, например:

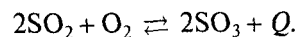


3. Реакции, протекающие с понижением степени окисления серы, например уже отмеченное выше взаимодействие SO_2 с H_2S .

Таким образом, SO_2 , сернистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

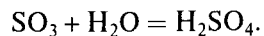
Оксид серы (VI). Серная кислота. SO_3 — ангидрид серной кислоты — вещество с $T_{\text{пл}} = 16,8^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$.

Оксид серы (VI) получают окислением SO_2 кислородом только в присутствии катализатора:



Необходимость использования катализатора в этой обратной реакции обусловлена тем, что хороший выход SO_3 (т.е. смещение равновесия вправо) можно получить только при понижении температуры, однако при низких температурах очень сильно падает скорость протекания реакции.

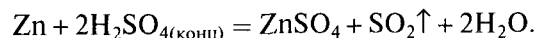
Оксид серы (VI) энергично соединяется с водой, образуя серную кислоту:



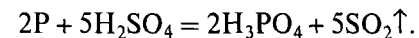
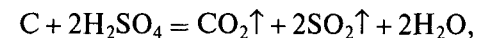
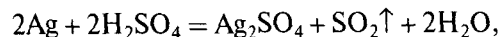
SO_3 очень хорошо растворяется в 100%-ной серной кислоте. Раствор SO_3 в такой кислоте называется *олеумом*.

Серная кислота H_2SO_4 — одно из самых важных веществ, находящихся исключительно широкое применение в различных отраслях промышленности.

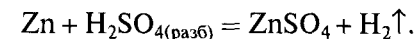
При взаимодействии *концентрированной* серной кислоты с различными металлами, как правило, происходит ее восстановление до SO_2 . Например:



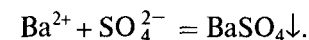
Концентрированная серная кислота окисляет медь, серебро, углерод, фосфор:



Разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, за счет ионов H^+ , например:



В заключение отметим, что из всех сульфатов наименьшей растворимостью обладает сульфат бария — именно поэтому его образование в виде белого осадка используют как *качественную* реакцию на сульфат-ион:



ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

422. Приведите восемь реакций, в результате которых получается кислород.

423. Какой объем (при н. у.) занимает кислород, выделившийся из одного моля каждого из веществ: KClO_3 , KMnO_4 , KNO_3 , HgO ?

424. В соединениях с какими элементами сера проявляет положительную степень окисления? Приведите примеры.

425. Приведите не менее четырех соединений серы, относящихся к различным классам неорганических соединений.

426. Охарактеризуйте отношение серы к воде, кислотам, щелочам. Составьте уравнения соответствующих реакций.

427. Приведите примеры реакций, в которых сера выступает: а) как окислитель; б) как восстановитель; в) претерпевает самоокисление-самовосстановление.

428. В вашем распоряжении имеются сера, железо и соляная кислота. Укажите два способа получения сероводорода.

429. Составьте уравнения реакций с участием сероводорода, в которых: а) сера не меняет степени окисления; б) сера меняет степень окисления.

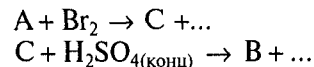
430. С помощью какого реактива можно распознать растворимые сульфиды и сероводород? Приведите уравнения реакций.

431. Приведите уравнения реакций горения сероводорода в избытке кислорода и при его недостатке.
432. Укажите не менее четырех способов получения SO_2 .
433. Докажите, что оксид серы (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.
434. Какая кислота сильнее: сернистая или селенистая?
435. Напишите уравнение реакции оксида серы (VI) с водой. Относится ли данная реакция к окислительно-восстановительным?
436. Как будет изменяться со временем масса открытого сосуда: а) с очень разбавленным раствором серной кислоты; б) с концентрированной серной кислотой?
437. Бесцветный газ А с резким характерным запахом, окисляется кислородом в присутствии катализатора в соединение В, представляющее собой летучую жидкость. В, соединяясь с негашеной известью, образует соль С. Что собой представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения всех реакций.
438. Почему нельзя сушить сероводород, пропуская его через концентрированную серную кислоту?
439. К раствору, содержащему 2 моль серной кислоты, прибавили 2 моль гидроксида натрия, раствор досуха выпарили. Какая соль при этом образовалась и какова ее масса?
440. Смешали равные объемы этилена, азота и оксида серы (IV). Полученную смесь объемом 6 л пропустили через склянку с водным раствором щелочи. Чему будет равен объем газа, измеренный при тех же условиях на выходе из склянки?
441. В результате взаимодействия сероводорода с оксидом серы (IV) образовалось 100 г серы. Какой объем сероводорода (н. у.) вступил в реакцию?
442. Какой объем воздуха необходим для полного сгорания 4,4 г сероводорода?

Уровень 2

443. Изобразите структурную формулу молекулы озона.
444. Приведите примеры реакций, показывающих, что O_3 является более сильным окислителем, чем O_2 .

445. Какое простое газообразное вещество будет легче второго члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена того же ряда? Приведите пример соединения, в котором атом элемента, образующего это вещество, был бы в положительной степени окисления.
446. Простое неустойчивое газообразное вещество А превращается в другое простое вещество В, в атмосфере которого сгорает металл С; продуктом этой реакции является оксид, в котором металл находится в двух степенях окисления. Что собой представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения всех реакций.
447. В лаборатории имеются BaO_2 , KMnO_4 , KNO_2 , KClO_3 , причем массы их равны. Какое из указанных соединений нужно взять, чтобы получить при термическом разложении максимальное количество O_2 ?
448. При окислении газа А концентрированной серной кислотой образуются простое вещество В, сложное вещество С и вода. Растворы веществ А и С реагируют между собой с образованием осадка вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.
449. Приведите по два примера реакций, в которых степень окисления S^{+4} : а) повышается; б) понижается; в) не изменяется.
450. Составьте уравнения следующих реакций:
- $$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$$
- $$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$$
- $$\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
- $$\text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{t}$$
- $$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$$
451. Имеется смесь газов: SO_2 , O_2 , N_2 . Предложите способ определения количественного состава этой смеси.
452. Напишите уравнения реакций, характеризующих следующие превращения, и укажите условия их проведения:
- а) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- б) $\text{Fe} \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.
453. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:
- $$\text{A} + \text{O}_2 \rightarrow \text{B} + \dots$$
- $$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \dots$$



Напишите полные уравнения реакций.

454. При действии концентрированной серной кислоты на бромиды выделяется SO_2 , а на иодиды — H_2S . Напишите уравнения реакций. Объясните разницу в характере продуктов в двух случаях.

455. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: серная кислота \rightarrow оксид серы (IV) \rightarrow сульфит кальция \rightarrow сульфат кальция.

456. В реакции соединения двух жидких при обычной температуре оксидов А и В образуется вещество С, концентрированный раствор которого обугливает сахарозу. Приведите формулы А, В, С и уравнения всех реакций.

457. Через раствор, содержащий 5 г едкого натра, пропустили 6,5 л сероводорода (н. у.). Какая образовалась соль и в каком количестве?

458. Вычислите массу серы, требующуюся для получения 300 г 15%-ного раствора SO_3 в H_2SO_4 .

459. К 40 г 12%-ного раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы (VI). Вычислите массовую долю вещества в новом растворе.

460. Какой объем оксида серы (IV) (н. у.) выделится при нагревании 100 мл 98%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) с избытком железа?

461. Оксид серы (IV) растворили в воде. К полученному раствору прилили бромную воду до начала появления окраски брома, а затем избыток раствора хлорида бария. Отфильтрованный и высушенный осадок имеет массу 1,165 г. Какой объем оксида серы (IV) (при н. у.) растворили в воде?

462. Какую массу оксида серы (VI) надо растворить в 100 г 91%-ного раствора серной кислоты для того, чтобы получить 30%-ный олеум?

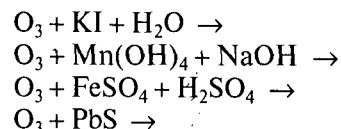
463. При поглощении оксида серы (VI) 55,56 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 91%, плотность раствора 1,8 г/мл) массовая доля кислоты в образовавшемся растворе составила 96,25%. Определите массу поглощенного оксида серы (VI).

464. Смесь сульфида железа (II) и пирита, массой 20,8 г, подвергли обжигу, при этом образовалось 6,72 л газообразного продукта (при н. у.). Определите массу твердого остатка, образовавшегося при обжиге.

465. Имеется 2 л смеси оксида серы (IV) и кислорода. В результате реакции между ними образовалось 0,17 г оксида серы (VI). Определите объемный состав исходной смеси, учитывая, что оксид серы (IV) вступил в реакцию полностью.

Уровень 3

466. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



467. Напишите уравнения реакций (укажите условия), соответствующие следующей последовательности изменения степени окисления серы: $S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{-2}$.

468. При нагревании раствора соли А образуется осадок В. Этот же осадок образуется при действии щелочи на раствор соли А. При действии кислоты на соль А выделяется газ С, обесцвечивающий раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнения реакций.

469. При пропускании удушливого газа А через бромную воду выпадает осадок простого вещества В, которое растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием соли С. При приливании раствора соли С к осажденным галогенидам серебра образуется прозрачный раствор. Назовите вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

470. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) сульфидом аммония и сульфатом алюминия в водной среде;
- 2) сульфидом железа (II) и серной кислотой;
- 3) оксидом серы (IV) и фенолятом натрия;
- 4) сульфатом железа (III) и магнием.

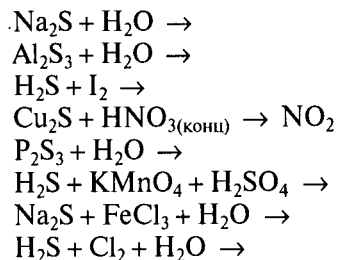
Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

471. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaSO}_4 + \text{SO}_2$;
- 2) $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

472. Закончите уравнения и расставьте коэффициенты:



473. Продукты полного взаимодействия 0,69 г натрия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

474. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 57,4 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида кальция.

475. В процессе синтеза оксида серы (VI) из оксида серы (IV) и кислорода в замкнутом сосуде давление в реакционной смеси упало на 22,5% (при неизменной температуре). Определите состав образовавшейся газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержалось 50% оксида серы (IV) по объему.

476. Имеется смесь меди, углерода и оксида железа (III) с молярным соотношением компонентов 4:2:1 (в порядке перечисления). Какой объем 96%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) нужен для полного растворения при нагревании 2,2 г такой смеси?

§ 11. Подгруппа азота

Общая характеристика элементов. Главную подгруппу пятой группы составляют азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Каждый из этих элементов имеет электронную конфигурацию на внешнем уровне ns^2np^3 . Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма проявляют и металлические свойства, висмут — типичный металл.

Молекулы азота состоят из двух атомов N_2 , молекулы фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута при высоких температурах в парообразном состоянии состоят в основном из четырех атомов.

Азот и его соединения. Азот в свободном состоянии — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Он является основным компонентом атмосферы Земли (78% по объему).

В молекуле N_2 атомы связаны тремя ковалентными связями (две π -связи, одна σ -связь), поэтому энергия диссоциации этой молекулы чрезвычайно велика:

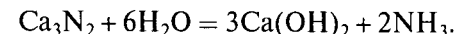


Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул нагреванием, облучением или другими способами.

Из металлов азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:



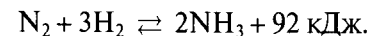
С натрием, кальцием и магнием реакция идет только при нагревании. Образующиеся нитриды полностью гидролизуются при контакте с водой:



С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге (например, при грозном разряде в атмосфере) или при очень сильном нагревании (см. § 10).

В огромных количествах азот используется для синтеза аммиака.

Реакция с водородом идет при нагревании (хотя процесс и экзотермический!) и очень высоком давлении и обязательно с катализатором (см. подробности в § 5.4 книги [7]):



Аммиак — важнейшее соединение азота. В обычных условиях это — бесцветный газ, легче воздуха, с резким запахом. Аммиак сжижается при $-33,35^\circ\text{C}$ и затвердевает при $-77,7^\circ\text{C}$.

Молекула аммиака имеет форму пирамиды, в основании которой лежит треугольник из атомов водорода, а в вершине — атом азота (см. § 3), в жидком аммиаке молекулы NH_3 связаны между собой водородными связями, обуславливая тем самым аномально высокую температуру кипения (см. рис. 3.10). Полярные молекулы NH_3 очень хорошо растворимы в воде (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O).

Раствор аммиака в воде представляет собой раствор гидроксида аммония, содержащий одновременно молекулярные частицы NH_3 и NH_4OH и ионы $\text{N}_4^+ \text{H}$ и OH^- :

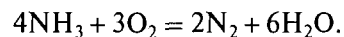


Водный раствор аммиака обладает свойствами слабого основания, константа его диссоциации при 25 °С составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.

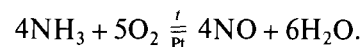
Продукты взаимодействия аммиака с кислотами представляют собой соли аммония. Соли аммония по многим свойствам похожи на соли щелочных металлов, особенно на соли калия и рубидия. Такое сходство объясняется тем, что размер иона аммония (радиус 1,48 Å) близок к размерам ионов K^+ (1,33 Å) и Rb^+ (1,48 Å).

Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются (см. § 8).

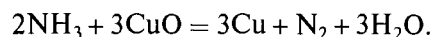
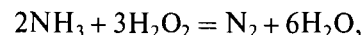
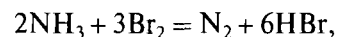
Азот в аммиаке имеет наименьшую степень окисления и поэтому проявляет только восстановительные свойства. Так, например, при горении аммиака образуются азот и вода:



В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота NO:



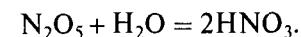
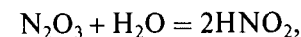
При нагревании аммиака с галогенами, пероксидом водорода, оксидами тяжелых металлов образуется молекулярный азот:



Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и различных удобрений — нитрата аммония NH_4NO_3 , карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, аммофоса (смесь гидро- и дигидрофосфатов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

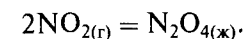
Оксиды азота. В оксидах азота степень его окисления меняется от 1+ до 5+. Оксиды N_2O и NO — бесцветные газы, оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, получивший в промышленности название «лисий хвост». Оксид азота (III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота (V) N_2O_5 при обычных условиях — прозрачные бесцветные кристаллы.

Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами, тогда как N_2O_3 и N_2O_5 , являясь ангидридами, при взаимодействии с водой дают соответствующие кислоты:

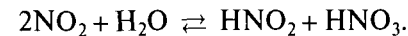


Азотистая кислота HNO_2 неустойчива, тогда как ее соли нитриты устойчивы.

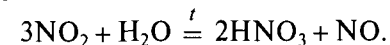
Оксид азота (IV) NO_2 легко подвергается димеризации, уже при незначительном охлаждении образуя жидкость желто-зеленого цвета:



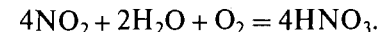
Оксид азота NO_2 при растворении в воде обратимо диспропорционирует:



Поскольку образующаяся азотистая кислота неустойчива, то при нагревании реакция идет по-другому:



Если диоксид азота NO_2 растворяют в воде в присутствии кислорода, то получают только азотную кислоту:



Последнюю реакцию используют в промышленности для получения азотной кислоты.

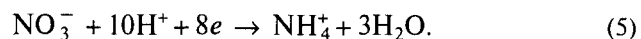
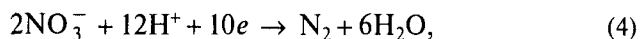
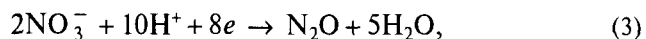
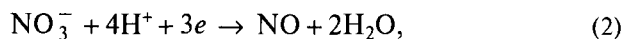
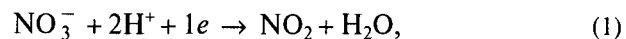
Азотная кислота HNO_3 в чистом виде — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах и присутствует в дождевой воде (см. выше реакции азота с кислородом, оксида NO с кислородом и последнюю реакцию).

Под действием света азотная кислота частично разлагается с выделением NO_2 и за счет этого приобретает светлорумный цвет:



Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот, и для нее характерны все реакции, в которые вступают кислоты, — с основаниями, основными оксидами и т.д. (см. § 8).

Специфическим же свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. Сущность окисления различных веществ азотной кислотой заключается в том, что ион NO_3^- , имеющий в своем составе азот в степени окисления +5, в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов. Восстановление аниона NO_3^- в связи с этим может протекать до различных веществ:



Какое из этих веществ образуется, т.е. насколько глубоко произошло восстановление азотной кислоты, в каждом конкретном случае зависит от природы восстановителя, от условий протекания реакции и от концентрации самой кислоты.

При прочих равных условиях образование тех или иных продуктов восстановления азотной кислоты зависит от концентрации. Азотная кислота обладает окислительной способностью при любой концентрации, при этом, однако, чем концентрированнее HNO_3 , тем менее глубоко она восстанавливается.

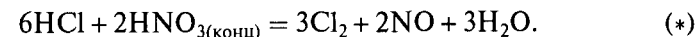
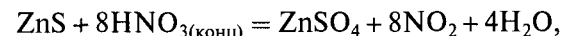
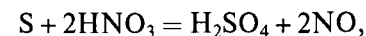
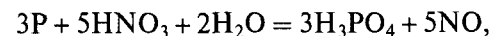
С одним и тем же восстановителем, например цинком, кислота, если она концентрированная, будет обязательно реагировать по схеме (1) с выделением NO_2 ; если HNO_3 разбавленная, то она может взаимодействовать с Zn по любой схеме (2–5) в зависимости от степени разбавления.

Чтобы восстановление HNO_3 провести наиболее глубоко, необходимо использовать максимально разбавленную кислоту, применять сильный восстановитель и реакцию вести на холоде. При использовании более концентрированной кислоты низшие оксиды азота (образованные в ходе реакции) окисляются концентрированной кислотой до высших.

Азотная кислота взаимодействует со всеми металлами, за исключением Au , Pt , W . Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях также с Fe , Al и Cr , которые она

пассивирует, однако при очень сильном нагревании HNO_3 взаимодействует и с этими металлами (см. § 14–15).

Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливают HNO_3 , как правило, до NO (реже до NO_2):

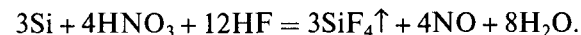


Азотная кислота окисляет при нагревании даже кремний:



Однако растворения образца кремния при этом не происходит, так как, едва начавшись, последняя реакция быстро прекращается, поскольку образующийся на поверхности кристаллический SiO_2 (кислотный оксид с высшей степенью окисления кремния) препятствует дальнейшему протеканию реакции.

Если же взять смесь азотной и плавиковой кислот (см. § 9), то при нагревании происходит полное растворение образца кремния:



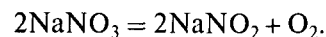
С помощью концентрированной HNO_3 можно растворить также и золото. Для этого необходимо взять смесь, состоящую из одного объема концентрированной HNO_3 и трех объемов концентрированной соляной кислоты (такую смесь называют царской водкой):



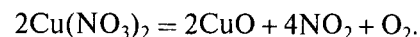
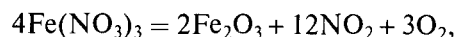
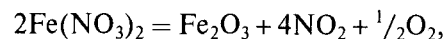
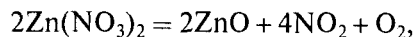
Действие царской водки объясняется тем, что концентрированная HNO_3 окисляет HCl (см. восстановительные свойства иона Cl^- в § 9) по реакции (*) до свободного хлора, который в момент выделения является очень сильным окислителем. По этой причине при растворении металлов в царской водке никогда не получают соли азотной кислоты, а получают соответствующие хлориды.

Разложение нитратов. При нагревании твердых нитратов практически все они разлагаются с выделением кислорода (единственным исключением является нитрат аммония — см. ниже), при этом все нитраты можно разделить на четыре группы.

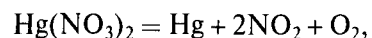
Первую группу составляют нитраты *щелочных металлов*, которые при нагревании разлагаются на *нитриты*, и кислород, например:



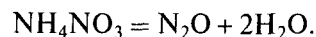
Вторую группу составляет *большинство* нитратов менее активных металлов (от щелочноземельных металлов до меди включительно), которые разлагаются на оксид металла, NO_2 и кислород:



Третью группу составляют нитраты *наиболее тяжелых металлов*, разлагающиеся до свободного металла, NO_2 и кислорода:



Четвертую группу составляет *нитрат аммония*:



Азотистая кислота HNO_2 принадлежит к слабым кислотам ($K = 6 \cdot 10^{-4}$ при 25°C), она лишь немного сильнее уксусной. Азотистая кислота неустойчива и известна только в разбавленных растворах, в которых осуществляется равновесие



Нитриты, в отличие от самой кислоты, устойчивы даже при нагревании. Исключением является кристаллический нитрит *аммония*, который при нагревании разлагается на свободный азот и воду:



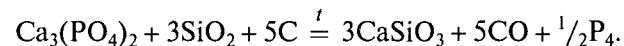
Фосфор и его соединения

Фосфор — один из распространенных элементов в земной коре. Известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P . В свободном состоянии в природе фосфор не встречается из-за высокой химической активности. В связанном виде он входит в состав

многих минералов, главным образом апатитов $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и фосфатов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Фосфор образует целый ряд аллотропных модификаций. Главные из них — *белый*, *красный* и *черный* фосфор. Известно также несколько его аморфных аллотропных форм.

Обычно белый фосфор получают из фосфата кальция при нагревании его в смеси с песком и углем в электрической печи без доступа воздуха:

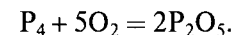


Красный фосфор можно получить при нагревании жидкого белого фосфора без доступа воздуха при температуре около 300°C при небольшом давлении. При нагревании белого фосфора при большом давлении можно получить и черный фосфор.

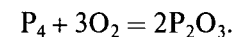
Для белого фосфора $T_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 280^\circ\text{C}$. Поскольку красный и черный фосфор являются полимерными модификациями, по сравнению с белым у них следует ожидать повышения температур плавления и температур кипения. Действительно, для красного фосфора $T_{\text{пл}}$ составляет 600°C (под давлением).

Фосфор химически активен и непосредственно взаимодействует с большинством простых веществ. Электронная конфигурация внешнего слоя фосфора $3s^2 3p^3$, поэтому для фосфора наиболее характерны степени окисления 5+ (H_3PO_4), 3+ (PCl_3) и 3- (PH_3).

Из трех аллотропных модификаций наиболее активным является белый фосфор. Так, например, уже при обычных условиях на воздухе тонкоизмельченный фосфор самовоспламеняется:

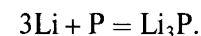


При недостатке кислорода образуется оксид фосфора (III):

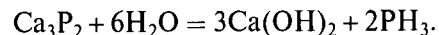


Поскольку температура плавления фосфора мала (44°C), то давление насыщенных паров фосфора над твердым фосфором при обычных условиях достаточно велико — это и является причиной того, что белый фосфор «светится» в темноте. Молекулы P_4 , присутствующие в парах над поверхностью, окисляются кислородом с выделением света.

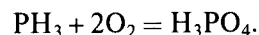
Красный и черный фосфор вступают в химические реакции при более высоких температурах. Аналогично азоту фосфор может взаимодействовать с металлами, образуя *фосфиды*, например:



При взаимодействии фосфидов с водой выделяется фосфин PH_3 :



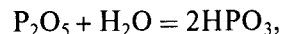
Фосфин PH_3 — чрезвычайно ядовитый газ. По своим химическим свойствам он напоминает аммиак, однако по сравнению с аммиаком является более сильным восстановителем. Так, на воздухе фосфин самопроизвольно воспламеняется, реакция протекает весьма энергично с образованием различных кислородных кислот фосфора (в основном ортофосфорной кислоты):



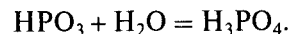
Так же легко, как с кислородом, протекает взаимодействие фосфора с хлором, и в зависимости от условий образуется либо PCl_3 , либо PCl_5 .

Фосфорная кислота и ее соли. Фосфорный ангидрид P_2O_5 энергично взаимодействует с водой, а также отнимает воду от других соединений. Именно поэтому P_2O_5 широко используется как осушитель различных веществ от паров воды.

Фосфорный ангидрид, взаимодействуя с водой, образует в первую очередь *метафосфорную* кислоту HPO_3 :



при кипячении раствора метафосфорной кислоты образуется *ортофосфорная* кислота H_3PO_4 :



При нагревании H_3PO_4 можно получить *пирофосфорную* кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:



Наибольшее практическое значение имеет ортофосфорная кислота H_3PO_4 (часто эту кислоту называют просто фосфорной).

Фосфорная кислота представляет собой белое твердое вещество, хорошо растворимое в воде. В водном растворе фосфорная кислота диссоциирует ступенчато (см. § 7). Как трехосновная кислота H_3PO_4 образует три типа солей: *дигидрофосфаты*, например NaH_2PO_4 ; *гидрофосфаты*, например Na_2HPO_4 ; *фосфаты*, например Na_3PO_4 .

Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Соли фосфорной кислоты являются ценными минеральными удобрениями.

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

Более важное значение имеют сложные удобрения (т.е. содержащие одновременно азот и фосфор или азот, фосфор и калий — основные компоненты удобрений). Из них наиболее известен *аммофос* — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

477. Почему азот имеет относительно невысокую реакционную способность? С какими простыми веществами реагирует азот и в каких условиях?
478. Напишите пять уравнений реакций, в результате которых образуется азот.
479. Приведите примеры соединений, в которых атом азота проявляет все возможные степени окисления.
480. Как называются соединения, в которых азот проявляет минимальную степень окисления? Приведите два примера таких соединений.
481. Как можно разделить смесь газов, состоящую из O_2 и NH_3 ?
482. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует аммиак: нитрат магния, серная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.
483. Напишите уравнение реакции каталитического окисления аммиака.
484. Смешали равные объемы этана, аммиака и азота. Полученную смесь объемом 3,6 л пропустили через склянку с водным раствором кислоты. Чему будет равен объем смеси, измеренный при тех же условиях, на выходе из склянки?

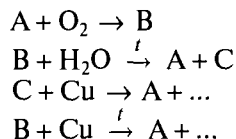
485. Охарактеризуйте отношение NO_2 к воде и растворам щелочей.
486. Как можно выделить азот из его смеси с оксидом азота (IV)? Приведите уравнение реакции.
487. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида азота (IV) с водой в присутствии кислорода.
488. Как из нитрата натрия в две стадии получить нитрат калия?
489. Почему концентрированная азотная кислота окрашена в желтый цвет? Приведите необходимое для объяснения уравнение химической реакции.
490. На примере магния покажите разницу в действии на металл концентрированной и разбавленной азотной кислоты.
491. Как очистить азотную кислоту от примеси: а) соляной кислоты; б) серной кислоты?
492. Напишите формулы важнейших соединений фосфора (не менее четырех), относящихся к разным классам неорганических соединений.
493. Как называются соединения фосфора с металлами? Приведите пример с указанием степени окисления.
494. Приведите уравнение реакции фосфора с магнием.
495. Приведите уравнение реакции, в которой фосфор (V) играет роль окислителя.
496. С помощью какого одного реактива можно отличить растворы дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия? Напишите уравнение реакции.
497. При гидролизе хлорида фосфора (V) образовалось 2,5 моль хлороводорода. Чему равна масса образовавшейся при этом ортофосфорной кислоты?
498. Какое количество фосфорной кислоты прореагирует с 4%-ным раствором гидроксида натрия массой 250 г при условии, что образуется дигидрофосфат натрия?
499. Вычислите массу оксида фосфора (V), которую надо добавить к водному раствору, содержащему 3,4 г аммиака, для получения гидрофосфата аммония.

Уровень 2

500. Как с помощью химических реакций доказать, что данное вещество — хлорид аммония? Приведите уравнения реакций.
501. Как из воздуха и воды получить соль, применяемую в качестве удобрения? Напишите уравнения реакций.
502. При сгорании в присутствии кислорода бесцветного газа А, обладающего резким характерным запахом, образуется газ В без цвета и запаха. В реагирует при комнатной температуре с литием с образованием твердого вещества С. Приведите возможные формулы А, В, С. Напишите уравнения реакций.
503. Аммиак можно получить непосредственным нагреванием фосфата аммония, тогда как для получения его из хлорида аммония последний необходимо предварительно смешать с щелочью. Зачем?
504. Бесцветный газ А с резким характерным запахом, легче воздуха, реагирует с сильной кислотой В, при этом образуется соль С, водный раствор которой не образует осадков ни с хлоридом бария, ни с нитратом серебра. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.
505. Напишите формулы известных вам оксидов азота. Укажите валентности и степени окисления азота в этих соединениях.
506. В результате каких реакций образуются только оксид азота и вода в молярном соотношении: а) 1:2; б) 2:3?
507. Докажите, что оксид азота (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.
508. Составьте уравнения реакций HNO_2 с растворами карбоната натрия, иодида натрия, перманганата калия и хлорной водой.
509. Напишите три принципиально отличающиеся реакции разложения: а) солей аммония; б) нитратов металлов.
510. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?
511. В трех пробирках без этикеток находятся концентрированные растворы кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . Как с помощью одного реактива определить, в какой пробирке какая кислота находится?

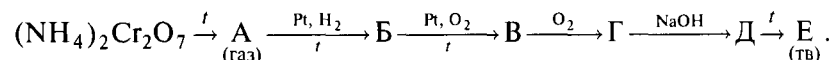
512. Напишите уравнения реакций золота и платины с царской водкой.

513. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

514. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:



515. Хлорид аммония массой 10,7 г смешали с гидроксидом кальция массой 6 г и смесь нагрели. Вычислите объем образовавшегося при легком нагревании газа (н. у.).

516. В каких пределах может изменяться степень окисления фосфора? Приведите примеры соответствующих соединений, а также примеры реакций, в которых степень окисления фосфора: а) увеличивается; б) уменьшается; в) увеличивается и уменьшается одновременно; г) не изменяется.

517. Как из фосфора получить фосфорноватистую кислоту? Какова ее основность?

518. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: фосфат кальция \rightarrow фосфор \rightarrow оксид фосфора (V) \rightarrow метафосфорная кислота \rightarrow ортофосфорная кислота.

519. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: фосфор \rightarrow оксид фосфора (V) \rightarrow ортофосфорная кислота \rightarrow фосфат кальция \rightarrow ортофосфорная кислота.

520. Твердое, белое, хорошо растворимое в воде соединение А представляет собой кислоту. При добавлении к водному раствору А оксида В образуется белое нерастворимое в воде соединение С. При прокаливании при высокой температуре С в присутствии песка и угля образуется простое вещество, входящее в состав А. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

521. К 25 мл 6%-ной фосфорной кислоты (плотность 1,03 г/мл) прибавили 6 г оксида фосфора (V). Вычислите массовую долю фосфорной кислоты в образовавшемся растворе.

522. При нагревании водного раствора метафосфорной кислоты HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Рассчитайте исходную концентрацию (в % по массе) раствора метафосфорной кислоты, при нагревании которого можно получить 19,6%-ный раствор ортофосфорной кислоты.

523. Какой объем 28%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,17 г/мл) следует прибавить к фосфату кальция массой 50 г для его растворения?

Уровень 3

524. В атмосфере бурого газа А сгорает простое вещество В, при этом образуются два газообразных вещества — сложное и простое С. Оба эти вещества входят в состав воздуха. Простое вещество вступает в реакцию соединения с магнием. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

525. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) фосфором и азотной кислотой;
- 2) дисульфидом железа (II) и азотной кислотой;
- 3) бромидом фосфора (III) и перманганатом калия;
- 4) нитритом аммония и барием;
- 5) дигидрофосфатом аммония и гидроксидом кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

526. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $Mg(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$;
- 2) $HPO_3 + N_2O_5$;
- 3) $K_2HPO_4 + NH_3 + H_2O$;
- 4) $K_2HPO_4 + CaHPO_4 + H_2O$;
- 5) $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$;
- 6) $S + KNO_3 + NO + H_2O$;
- 7) $P_2O_5 + NO$?

Напишите полные уравнения реакций.

527. При взаимодействии вещества А с хлороводородной кислотой выделяется бесцветный газ. Если после завершения реакции к смеси добавить твердый гидроксид натрия, снова выделится газ, причем вдвое больший по объему и практически такой же массы. Какое соединение А отвечает упомянутым условиям? Напишите уравнения протекающих реакций.

528. При полном разложении нитрата двухвалентного металла масса твердого продукта составила 42,6% от исходной массы нитрата. Установите формулу нитрата.

529. При пропускании смеси азота и аммиака (объемные доли газов равны) над раскаленной смесью оксида кремния (IV) и оксида железа (II) масса последней уменьшилась на 4,8 г. Какой объем газовой смеси (н. у.) был пропущен?

530. К 24%-ному раствору нитрата аммония (плотность 1,1 г/мл) объемом 45,45 мл прибавили 80 г 10%-ного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор быстро прокипятили (потерями паров воды пренебречь). Определите, какие вещества остались в растворе, и рассчитайте их массовые доли.

531. Газы, полученные при термическом разложении 27,25 г смеси нитратов натрия и меди (II), пропустили через 115,2 мл воды. При этом 1,12 л газа (н. у.) не поглотилось. Определите массовые доли веществ в исходной смеси и массовую долю вещества в растворе, полученном после поглощения газов.

532. Газ, полученный при взаимодействии 9,52 г меди с 50 мл 81%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,45 г/мл), пропустили через 150 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Определите массовые доли образовавшихся в растворе веществ.

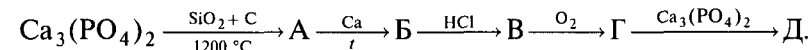
533. Известно, что 50 мл раствора, содержащего нитрат магния и соляную кислоту, могут прореагировать с 34,5 мл 16,8%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,16 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 0,8 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата магния и хлороводорода в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 0,8 г порошкообразной меди в 50 мл этого раствора (см. задачу № 50 гл. 4).

534. В процессе синтеза аммиака давление в реакторе упало на 10%. Определите состав полученной после реакции газовой сме-

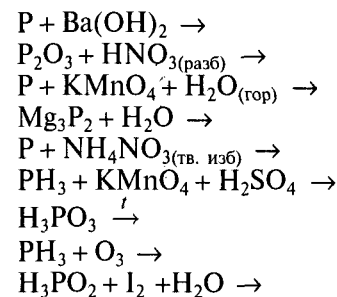
си (в % по объему), если в исходной смеси содержание азота и водорода отвечало стехиометрическому соотношению.

535. Имеется смесь азота и водорода, которая легче гелия. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался аммиак с выходом 60%, в результате чего смесь стала тяжелее гелия. Определите области возможных объемных концентраций азота в исходной и конечной смесях.

536. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:



537. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



538. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода. Полученный препарат растворен в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие соли и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

539. Раствор смеси пиродифосфорной ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и метафосфорной (HPO_3) кислот разделен на две равные части, одну из которых сразу нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, а вторую предварительно прокипятили, а затем также нейтрализовали. Для нейтрализации первой части раствора потребовалось в 2,5 раза меньше соды, чем для второй. В каком молярном соотношении находились мета- и пиродифосфорная кислоты в исходном растворе?

540. Хлорид аммония смешали с гашеной известью и нагрели. Выделившийся газ объемом 1000 мл в определенных условиях подвергли разложению на простые вещества, при этом произошло увеличение объема газа в 1,5 раза. Неразложившийся газ растворили в 98,83 г воды и добавили оксид фосфора (V) такой массой, что в растворе образовался только гидрофосфат. Определите массовую долю гидрофосфата в растворе.

541. Сколько молей (и граммов) красного фосфора и бертолетовой соли было израсходовано, если при растворении образовавшегося в результате их взаимодействия оксида фосфора (V) в 85,5 г 50%-ного раствора фосфорной кислоты массовая доля последней в растворе увеличилась на 12,5%?

542. При окислении фосфора 60%-ным раствором азотной кислоты (плотность 1,37 г/мл) получены оксид азота (II) и ортофосфорная кислота, на нейтрализацию которой потребовалось 25 мл 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), причем образовался дигидрофосфат натрия. Рассчитайте объем азотной кислоты, взятой для окисления фосфора, и объем выделившегося газа (при н. у.).

543. Имеем 6,3 г смеси серы и фосфора, которую обработали избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании. При этом выделилось 24,64 л бурых газов (при н. у.). Полученные газы были пропущены через 949,4 г 6,5%-ного раствора гидроксида калия. Какие соли содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли? Определите массовые доли серы и фосфора в исходной смеси.

544. Реактор объемом 80 л разделен герметической перегородкой на две равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 602,35 кПа, вторая — хлороводородом под давлением 361,25 кПа, температура обоих газов 17 °С. Перегородку убрали. Оставшийся после окончания реакции газ был полностью поглощен 932 г 21,03%-ного раствора ортофосфорной кислоты. Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли.

545. Пробу безводного этанола, содержащего в качестве примеси 0,5% оксида фосфора (V), сожгли в толстостенном металлическом сосуде в достаточном количестве кислорода. Образовавшиеся газы отделили, а полученный раствор нагрели до прекращения выделения газа, после чего к нему добавили равный по массе 0,5%-ный раствор гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

§ 12. Подгруппа углерода

Общая характеристика элементов. Подгруппу углерода составляют элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец. Электронные конфигурации внешнего слоя этих элементов ns^2np^2 .

В соединениях эти элементы могут проявлять степени окисления от 4+ до 4-. Углерод и кремний являются типичными неметаллами, германий проявляет промежуточные свойства, а олово и свинец являются типичными металлами.

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

Атом углерода имеет 6 электронов, 2 из которых образуют внутренний слой ($1s^2$), а 4 — внешний ($2s^22p^2$). Связи углерода с другими элементами преимущественно ковалентны. Обычная валентность углерода — IV. Замечательная особенность атомов углерода — способность соединяться между собой с образованием прочных длинных цепей, в том числе замкнутых. Число таких соединений огромно, все они составляют предмет органической химии.

Различие аллотропных модификаций углерода — яркий пример влияния кристаллического строения твердых веществ на их физические свойства. В *графите* атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и расположены в параллельных слоях, образуя гексагональную сетку. Внутри слоя атомы связаны гораздо сильнее, чем между слоями, поэтому свойства графита сильно различаются по разным направлениям. Так, способность графита к расслаиванию связана с разрывом более слабых межслойных связей по плоскостям скольжения.

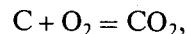
При очень высоких давлениях и нагревании без доступа воздуха из графита может быть получен искусственный *алмаз*. В кристалле алмаза атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, и поэтому все связи эквивалентны и очень прочны. Атомы образуют непрерывный трехмерный каркас. Алмаз — самое твердое вещество, найденное в природе.

Менее известны два других аллотропа углерода — *карбин* и *фуллерен*.

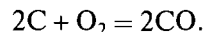
Кремний после кислорода — самый распространенный элемент в земной коре (27,6% по массе). В отличие от углерода в свободном состоянии кремний в природе не встречается. Наиболее распространенными его соединениями являются оксид кремния (IV) SiO_2 и соли кремниевых кислот — *силикаты*.

Углерод и его соединения

Углерод в свободном состоянии является типичным *восстановителем*. При окислении кислородом в избытке воздуха он превращается в оксид углерода (IV):

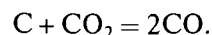


при недостатке — в оксид углерода (II):

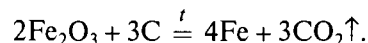


Обе реакции сильно экзотермичны.

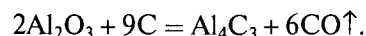
При нагревании углерода в атмосфере оксида углерода (IV) образуется *угарный газ*:



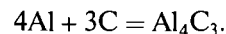
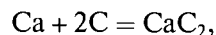
Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:



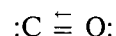
Так протекают реакции с оксидами кадмия, меди, свинца. При взаимодействии углерода с оксидами щелочноземельных металлов, алюминия и некоторых других металлов образуются *карбиды*.



Объясняется это тем, что активные металлы — более сильные восстановители, чем углерод, поэтому при нагревании образующиеся металлы *окисляются* избытком углерода, давая *карбиды*:

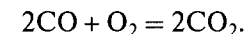


Оксид углерода (II). При неполном окислении углерода образуется оксид углерода (II) CO — *угарный газ*. В воде он плохо растворим. Формальная степень окисления углерода 2+ не отражает строение молекулы CO. В молекуле CO, помимо двойной связи, образованной обобществлением электронов углерода и кислорода, имеется дополнительная, третья связь (изображена стрелкой), образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода

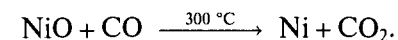


В связи с этим молекула CO крайне прочна. Оксид углерода (II) является несолеобразующим и не взаимодействует в обычных

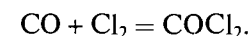
условиях с водой, кислотами и щелочами. При повышенных температурах он склонен к реакциям присоединения и окисления-восстановления. На воздухе CO горит синим пламенем:



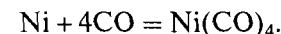
Он восстанавливает металлы из их оксидов:



Под действием облучения на прямом солнечном свете или в присутствии катализаторов CO соединяется с Cl₂, образуя *фосген* — крайне ядовитый газ:

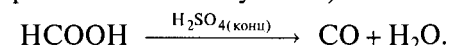


Со многими металлами CO образует летучие *карбонилы*:

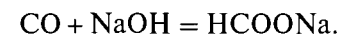


Ковалентная связь Ni—C в молекуле карбонила никеля образуется по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смещается от атома углерода к атому никеля. Увеличение отрицательного заряда на атоме металла компенсируется участием его *d*-электронов в связи, поэтому степень окисления металла равна 0. При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов особой чистоты.

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

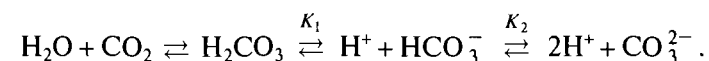


Исходя из последнего превращения *чисто формально* можно считать CO *ангидридом* муравьиной кислоты. Это подтверждается следующей реакцией, которая происходит при пропускании CO в расплав щелочи при высоком давлении:



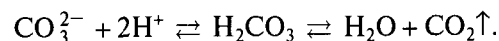
Оксид углерода (IV) и угольная кислота. Оксид углерода (IV) является ангидридом угольной кислоты H₂CO₃ и обладает всеми свойствами кислотных оксидов (см. § 8).

При растворении CO₂ в воде частично образуется угольная кислота, при этом в растворе существует следующее равновесие:



Существование равновесия объясняется тем, что угольная кислота является очень слабой кислотой ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ при 25 °С). В свободном виде угольная кислота неизвестна, так как она неустойчива и легко разлагается.

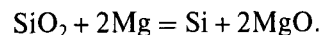
Угольная кислота как двухосновная образует средние соли — *карбонаты* и кислые соли — *гидрокарбонаты*. Качественной реакцией на эти соли является действие на них сильных кислот. При этой реакции угольная кислота вытесняется из своих солей и разлагается с выделением *углекислого газа*:



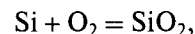
Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеет сода Na_2CO_3 . Эта соль образует несколько кристаллогидратов, из которых самым устойчивым является $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*кристаллическая сода*). При прокаливании кристаллической соды получают безводную, или *кальцинированную соду* Na_2CO_3 . Широко используется также *питьевая сода* NaHCO_3 . Из солей других металлов важное значение имеют K_2CO_3 (*поташ*) и CaCO_3 (*известняк*).

Кремний и его соединения

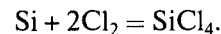
Кремний получают восстановлением его оксида SiO_2 избытком магния при нагревании:



Из двух аллотропных модификаций кремния — кристаллической и аморфной — химически более активным является аморфный кремний. Он реагирует с кислородом при нагревании, образуя SiO_2 :



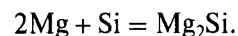
а также со всеми галогенами, например:



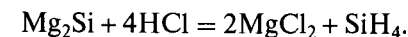
При высокой температуре кремний соединяется с углеродом, образуя *карборунд* SiC — вещество, по твердости близкое к алмазу:



В реакциях с активными металлами, протекающих с образованием *силицидов*, кремний выступает в роли окислителя:



При действии на силициды соляной кислоты получают простейшее водородное соединение кремния *силан* SiH_4 :

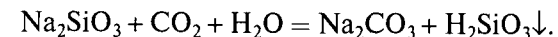


Оксид кремния и кремниевые кислоты. Оксид кремния SiO_2 — твердое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления 1700 °С), широко распространенное в природе. Он встречается в виде двух модификаций — *кристаллического* и *аморфного* кварца. SiO_2 является ангидридом ряда кремниевых кислот, состав которых можно выразить общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где x и y — целые числа:

- 1) $x = 1, y = 1$: $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т.е. H_2SiO_3 — метакремниевая кислота;
- 2) $x = 1, y = 2$: $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т.е. H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота;
- 3) $x = 2, y = 1$: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т.е. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — двуметакремниевая кислота.

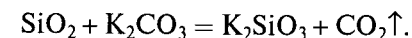
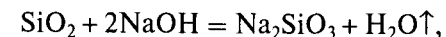
Кремниевые кислоты, в молекулах которых содержится больше одной молекулы SiO_2 , относятся к поликремниевым. Самой простой кремниевой кислотой является H_2SiO_3 , которую часто называют просто *кремниевая кислота*.

Все кремниевые кислоты очень слабые (слабее угольной). Соли всех кремниевых кислот называют *силикатами*, хотя, как правило, в учебной литературе под силикатами подразумевают соли метакремниевой кислоты. При стоянии на воздухе растворы силикатов мутнеют, так как находящийся в воздухе оксид углерода (IV) вытесняет кремниевую кислоту из ее солей:



Кремниевая кислота практически нерастворима в воде — это свойство используют как качественную реакцию на ион SiO_3^{2-} .

Силикаты получают сплавлением оксида кремния с щелочами или карбонатами:



Наиболее широко используются силикаты натрия и калия. Концентрированные растворы этих солей называют *жидким стеклом*; они имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза. Жидкое стекло используют при изготовлении клея и водонепроницаемых тканей.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ**Уровень 1**

546. Напишите не менее трех формул важнейших соединений углерода, относящихся к разным классам неорганических соединений.

547. Почему сильно раскаленный уголь сгорает синим пламенем, а слабо раскаленный — без пламени?

548. Как очистить CO от примесей H₂O и CO₂? Напишите уравнения реакций.

549. Напишите уравнение реакции оксида углерода (II) с оксидом меди (II).

550. Тонкий порошок гидрокарбоната натрия применяется для сухого огнетушения. Какое превращение происходит с этой солью и как оно связано с противопожарным действием?

551. Как освободить карбонат натрия от небольшой примеси гидрокарбоната натрия? Приведите уравнение реакции.

552. Один из технических способов получения соды заключается в действии воды и углекислого газа на алюминат натрия. Составьте уравнение реакции.

553. Одна из солей угольной кислоты при нагревании не дает твердого остатка. Что это за соль? Предложите способ ее получения. Напишите уравнение реакции термического разложения.

554. Образец стали массой 5 г при сжигании в токе кислорода дал углекислый газ массой 0,1 г. Какова массовая доля углерода в стали?

555. При сжигании антрацита массой 6 кг образовалось 10,6 м³ углекислого газа (н. у.). Рассчитайте массовую долю углерода в антраците.

556. Как из кремнезема получить кремниевую кислоту?

557. В чем заключается причина резкого различия в свойствах оксида кремния (IV) и оксида углерода (IV)?

558. Приведите уравнение реакции горения простейшего водородного соединения кремния.

559. Приведите уравнение реакции сплавления кремнезема (оксида кремния (IV)) со щелочью.

560. Приведите уравнение реакции кремния с углеродом. Как называется образующееся соединение?

561. Карборунд получают прокаливанием песка с избытком угля. Напишите уравнение реакции.

562. Составьте уравнения реакций, по которым из оксида кремния можно получить растворимые в воде соединения.

563. Приведите формулу летучего соединения кремния, имеющего минимальную плотность по воздуху. Докажите, что соединения кремния с меньшей относительной молекулярной массой нет.

564. Простое вещество А реагирует с водородом со взрывом, образуя газ В, водный раствор которого является слабой кислотой, растворяющей оксид кремния (IV) с выделением газа С. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

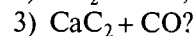
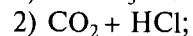
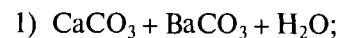
Уровень 2

565. Составьте структурные формулы соединений углерода с кислородом, алюминием, серой, фтором. Укажите степени окисления и валентности атомов.

566. Имеется газовая смесь, состоящая из оксида углерода (II), хлороводорода и оксида серы (IV). Как химическим способом доказать наличие каждого из компонентов в данной смеси?

567. В одной из трех склянок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой склянки? Приведите уравнения реакций.

568. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

569. После пропускания 1 м^3 воздуха через раствор гидроксида бария образовалось 2,64 г осадка. Вычислите объемную долю углекислого газа в воздухе.

570. Через известковую воду пропущен 1 л (н. у.) смеси оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Выпавший при этом осадок был отфильтрован и высушен — масса его оказалась равной 2,45 г. Установите содержание газов в исходной смеси (в % по объему).

571. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 13,44 л смеси двух газов (н. у.). Рассчитайте массу серной кислоты, вступившей в реакцию.

572. При получении кремния путем восстановления его оксида избытком магния получается смесь продуктов. Назовите их. Предложите способ выделения чистого кремния из этой смеси.

573. Осуществите цепочку превращений: кремнезем \rightarrow силицид магния \rightarrow силан \rightarrow кремнезем \rightarrow силикат натрия.

574. При взаимодействии сложного вещества А с избытком магния при нагревании образуются два вещества, одно из которых — В — под действием соляной кислоты выделяет ядовитый газ С. При сжигании газа С образуются исходное вещество А и вода. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

575. Буквами X, Y, Z обозначены три элемента. Приведите один из возможных вариантов соответствия этих букв, определенным элементам для следующего уравнения: $X_2YZ_3 + 2HNZ_3 \rightarrow H_2YZ_3(\text{осадок}) + 2XNZ_3$. Приведите также уравнение взаимодействия нерастворимого продукта этой реакции с избытком углерода при нагревании.

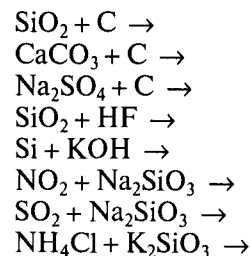
576. При сплавлении гидроксида натрия и оксида кремния (IV) выделилось 4,5 л водяных паров (измерено при 100°C и 101 кПа). Какое количество силиката натрия при этом образовалось?

577. Определите объем водорода (при н. у.), выделившегося при обработке раствором гидроксида натрия смеси, полученной при сплавлении 6 г магния с 45 г оксида кремния (IV).

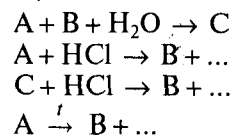
578. 5 г смеси кремния и угля обработали избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании. В результате реакции выделилось 2,8 л водорода (н. у.). Вычислите массовую долю углерода в этой смеси.

Уровень 3

579. Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания процессов:



580. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

581. При действии гидроксида кальция на раствор соли А образуется осадок В, а при действии хлорида кальция на раствор соли А ничего не происходит. Сильные кислоты растворяют вещество А с выделением газа С, не обесцвечивающего раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

582. В пробирке находится смесь карбонатов: бария, железа (II), натрия. Какие операции необходимо совершить, чтобы получить растворы или осадки, в состав одного из которых входят катионы только натрия, в состав другого — катионы только железа (II), в состав третьего — катионы только бария? Напишите уравнения реакций.

583. При кипячении водного раствора питьевой соды образуется водный раствор карбоната натрия. Рассчитайте, какова должна быть массовая доля гидрокарбоната натрия в исходном растворе, чтобы после кипячения получить 5,83%-ный раствор карбоната натрия. Потерями воды при кипячении пренебречь.

584. При обработке кислотой 9,92 г смеси карбидов кальция и алюминия образуется 4,48 л (н. у.) смеси газов. Определите состав смеси карбидов (в % по массе).

585. При полном гидролизе смеси карбидов кальция и алюминия образуется смесь газов, которая в 1,6 раза легче кислорода. Определите массовые доли карбидов в исходной смеси.

586. После прокаливании смеси карбонатов магния и кальция масса выделившегося газа оказалась равна массе твердого остатка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси. Какой объем углекислого газа (н. у.) может быть поглощен 10 г этой смеси, находящейся в воде в виде суспензии?

587. Пропуская через избыток раскаленного углерода кислород, получили 232 л газообразных продуктов, измеренных при $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 101,3\text{ кПа}$. Плотность полученной смеси газов по водороду составила 17,2. Рассчитайте количество кислорода, вступившего в реакцию, и состав (в % по объему) образовавшихся газов.

588. Сожгли 4 л газовой смеси, содержащей пропан. Продукты горения пропустили через раствор гидроксида кальция, в результате чего образовалось 16 г карбоната и 25,9 г гидрокарбоната кальция. Определите объемную долю пропана в газовой смеси.

589. 66,2 г нитрата свинца прокалили до постоянной массы. Оставшийся твердый продукт восстановили оксидом углерода (II). Какой объем оксида (при н. у.) потребовался для этого? Сколько образуется осадка, если полученный после восстановления газ пропустить через раствор, содержащий 11,1 г гидроксида кальция?

590. К 200 г 3%-ного раствора хлорида кальция добавили 24 г кристаллогидрата карбоната натрия (кристаллизуется с 10 молекулами воды). Через образовавшуюся смесь пропустили 1,5 л углекислого газа (н. у.), после чего раствор профильтровали. Вычислите массу осадка.

§ 13. Свойства s-элементов (щелочных и щелочноземельных металлов) и их соединений

Общее рассмотрение. s-Элементами называются элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы, а также гелий. Все они, кроме водорода и гелия, являются *металлами*. Металлы I группы называются *щелочными*, поскольку все они реагируют с водой, образуя щелочи. Металлы II группы, за исключением бериллия, принято называть *щелочноземельными*. Возникновение этого термина связано со старинным названием

оксидов этих металлов — «щелочные земли». Франций, завершающий I группу, и радий, завершающий II группу, являются *радиоактивными* элементами. Единственный природный изотоп ^{223}Fr имеет малый период полураспада $\tau_{1/2} = 22\text{ мин}$, поэтому о его химических свойствах известно не так уж много.

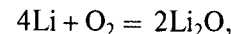
Все s-металлы имеют во внешней оболочке атомов по одному или два электрона. Эти металлы могут легко отдавать свои s-электроны, образуя ионы с устойчивыми электронными конфигурациями благородных газов.

Все s-металлы при обычных условиях находятся в твердом состоянии, ни один из них не образует аллотропных модификаций. Металлы I группы очень мягкие и имеют небольшую плотность по сравнению с другими металлами. Литий, натрий и калий *легче воды* и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы II группы тверже, чем металлы I группы. Они имеют сравнительно более высокую плотность, хотя она гораздо меньше, чем у переходных металлов.

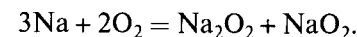
Химические свойства металлов. Все s-металлы на свежем разрезе имеют блестящую поверхность, однако, вступая в контакт с кислородом воздуха, они энергично окисляются и быстро тускнеют. Поэтому все s-металлы, за исключением бериллия и магния, приходится хранить под слоем керосина или жидкого парафина, чтобы воспрепятствовать их контакту с воздухом. Бериллий и магний образуют на поверхности защитный слой оксида и поэтому корродируют сравнительно медленно.

Все s-металлы горят в атмосфере воздуха, образуя оксиды одного или нескольких типов — нормальные *оксиды* состава Me_2O (I группа) и MeO (II группа), *пероксиды* состава Me_2O_2 (I группа) и MeO_2 (II группа), *супероксиды* состава MeO_2 (I группа) и MeO_4 (II группа).

Например, только литий сгорает на воздухе с образованием оксида:



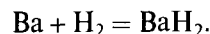
а натрий образует смесь пероксида и супероксида:



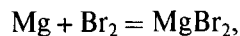
Оксиды натрия и калия могут быть получены только при соблюдении особых условий, например при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



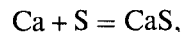
Все *s*-металлы I и II групп соединяются с водородом при нагревании, образуя *гидриды*, например:



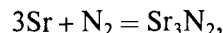
Также все *s*-металлы при нагревании реагируют с галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом, образуя при этом *галогениды*:



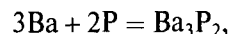
сульфиды:



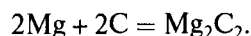
нитриды:



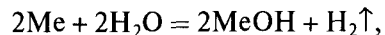
фосфиды:



карбиды:

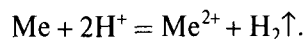
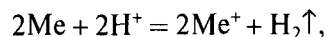


Все *s*-металлы I и II групп восстанавливают холодную воду до гидроксидов и водорода:



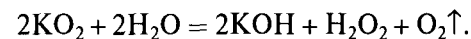
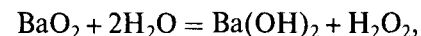
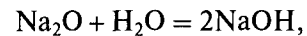
Их реакционная способность возрастает сверху вниз по группе. Так, литий реагирует с водой относительно медленно, тогда как калий реагирует с водой со взрывом, самопроизвольно загорается и горит фиолетовым пламенем на поверхности воды.

Активность металлов I и II групп по отношению к кислотам тоже возрастает сверху вниз по группе:



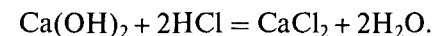
Все щелочные металлы реагируют с кислотами *со взрывом*, поэтому в лабораториях такие реакции, как правило, не проводят.

Соединения *s*-металлов. Выше было указано, что *s*-металлы образуют оксиды трех типов, которые обладают типичными *основными* свойствами. За исключением оксидов бериллия и магния оксиды, пероксиды и супероксиды остальных элементов легко реагируют с водой, образуя сильно щелочные растворы, например:



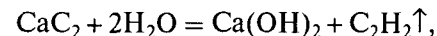
Гидроксиды KOH и NaOH — важнейшие химические соединения щелочных металлов. В промышленности их получают *электролизом* растворов хлоридов.

При реакции щелочей с кислотами образуются соли:

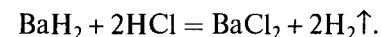


Реакции такого типа называются реакциями *нейтрализации*.

Гидриды, нитриды, фосфиды и карбиды *s*-металлов реагируют с водой (см. § 9–12), например:



а также с кислотами:



Обнаружение некоторых *s*-металлов по окрашиванию пламени. Потенциалы (энергии) ионизации щелочных и щелочноземельных металлов очень малы, поэтому при внесении металла или его соединения в пламя горелки элемент легко ионизируется, окрашивая пламя в цвет, соответствующий его спектральной линии возбуждения. Желтый цвет пламени характерен для соединений натрия, фиолетовый — для соединений калия, кирпично-красный — для соединений кальция.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

591. Напишите уравнение реакции между оксидом элемента II группы и оксидом элемента 3-го периода.
592. Как можно установить, что при горении металлического натрия образуется не оксид, а пероксид? Как можно получить оксид натрия?
593. Почему нельзя тушить горящий магний углекислотным огнетушителем?
594. Приведите уравнение химической реакции, подтверждающей, что калий является более активным металлом, чем натрий.

595. Напишите уравнение реакции, подтверждающей основные свойства гидроксида магния.

596. Как из негашеной извести получить хлорид кальция и нитрат кальция? Напишите уравнения реакций.

597. Как можно получить из карбоната бария нитрат бария, из нитрата бария — карбонат бария?

598. Приведите уравнения реакций, при которых: а) атомы кальция превращаются в ионы кальция; б) ионы кальция превращаются в атомы кальция.

599. Серебристо-белое легкое простое вещество А, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует с водой при нагревании, при этом образуются два вещества — простое и сложное В. Вещество В реагирует с кислотой С, образуя соль, раствор которой при добавлении хлорида бария дает белый осадок, не растворимый в кислотах и щелочах. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

600. Какое количество гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5%-ного раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

601. Для растворения 4 г оксида двухвалентного элемента потребовалось 25 г 29,2%-ной соляной кислоты. Оксид какого элемента был взят?

Уровень 2

602. Напишите структурные формулы дигидрофосфата кальция и гидрокарбоната кальция.

603. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: карбонат кальция → оксид кальция → гидроксид кальция → карбонат кальция → нитрат кальция.

604. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: хлорид натрия → натрий → гидрид натрия → гидроксид натрия → гидросульфит натрия.

605. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: $Mg \rightarrow MgSO_4 \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgO \rightarrow Mg(CH_3COO)_2$.

606. В склянках без этикеток находятся сода, мел, гипс и сульфат натрия. Как с помощью воды и азотной кислоты можно распознать эти вещества?

607. Объясните, почему гидроксид магния растворяется в концентрированном растворе хлорида аммония. Изменится ли результат, если вместо хлорида взять сульфат или нитрат?

608. 25 г питьевой соды прокалили и остаток растворили в 200 г воды. Вычислите массовую долю соли в растворе.

609. При электролизе расплава 8 г некоторого вещества на аноде выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Что это было за вещество?

610. Два стакана одинаковой массы, в одном из которых находится 100 г 18,25%-ной соляной кислоты, а в другом — 100 г 16%-ного раствора сульфата меди, поместили на две чаши весов. К соляной кислоте добавили 2 г карбоната кальция. Вычислите массу железа, которую нужно добавить в другой стакан, чтобы весы уравновесились.

611. 13,44 л оксида серы (IV) (при н. у.) пропустили через трубку, заполненную 50 г смеси оксида натрия и хлорида натрия. Вышедший из трубки газ обесцветил бромную воду, содержащую 16,0 г брома. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

612. К 250 г 0,1%-ного водного раствора гидроксида кальция добавили 0,1 г оксида кальция. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

613. Некоторую массу соли состава $MgCO_3 \cdot xH_2O$ прокаливали до прекращения выделения газов. Последние были пропущены через промывные склянки с концентрированной серной кислотой и известковой водой. Масса первой склянки увеличилась на 1,8 г, а во второй выпало 2,00 г осадка. Определите состав исходного кристаллогидрата и его массу.

614. К 250 мл 0,1 М раствора нитрата магния добавлено 194 мл 4,3%-ного раствора гидроксида бария (плотность 1,03 г/мл). Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе, если суммарный объем раствора после отделения осадка уменьшился на 4 мл.

615. При взаимодействии соляной кислоты со смесью магния и карбоната магния выделилось 11,2 л смеси газов (при н. у.). После

сжигания газа и конденсации водяных паров объем газа уменьшился до 4,48 л. Определите массовую долю магния (как элемента) в смеси.

616. 1,97 г карбоната двухвалентного металла прокалили при 800 °С; полученный белый порошок бурно прореагировал с водой. К образовавшемуся раствору прибавили избыток раствора сульфата калия. Промытый и высушенный осадок весит 2,33 г. Определите металл. Напишите уравнения реакций.

Уровень 3

617. Имея в своем распоряжении только воду, мел и поваренную соль, получите не менее 10 различных неорганических соединений в чистом виде (выбор процессов неограничен).

618. Напишите уравнение реакции взаимодействия нитрата свинца (II) с избытком магния при нагревании. Составьте электронные схемы, расставьте коэффициенты.

619. Напишите уравнения следующих реакций:

- 1) $\text{Li}_3\text{N} + \text{HCl} \rightarrow$
- 2) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 3) $\text{CaC}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 4) $\text{BaSO}_4 + \text{C} \rightarrow$
- 5) $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 6) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$
- 7) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

620. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) нитратом магния и цезием;
- 2) хлоратом калия (бертолетовой солью) и оксидом фосфора (III);
- 3) магнием и серной кислотой;
- 4) ацетатом калия и гидроксидом натрия;
- 5) гидрокарбонатом калия и гидроксидом кальция;
- 6) карбонатом бария и углеродом.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

621. Имеется 24,0 г смеси сульфата, нитрата и гидрокарбоната натрия, при прокаливании которой до 300 °С выделился газ объемом 2,24 л (измерено при н. у.). При пропускании данно-

го количества газа через избыток известковой воды было получено 5,0 г осадка. Определите состав исходной смеси (в молях и в граммах).

622. Имеется смесь кальция, оксида кальция и карбида кальция с молярным соотношением компонентов 1:3:4 (в порядке перечисления). Какой объем воды может вступить в химическое взаимодействие с 35 г такой смеси?

623. При сжигании 0,896 л (при н. у.) смеси CO и CO₂ в избытке кислорода было израсходовано 0,112 л кислорода. Образовавшаяся смесь была пропущена через раствор, содержащий 2,96 г гашеной извести. Определите состав исходной газовой смеси (в % по объему), а также состав и массу образовавшейся соли.

624. Молярное соотношение карбоната кальция, гидрокарбоната кальция и нитрата кальция в смеси массой 100 г равно 1:2:3 (в порядке перечисления). Какой объем при 1200 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты разложения этой смеси?

625. Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Для полного поглощения газообразных (н. у.) продуктов прокаливании требуется минимально 90 г раствора гидроксида натрия. При этом гидроксид натрия прореагировал полностью и образовался 16,55%-ный раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси и раствора гидроксида натрия (в массовых долях).

626. При нагревании навески некоторого твердого вещества А образуется 0,6 г твердого вещества Б и газ В. Б растворили в воде, при этом образовался раствор, содержащий 0,96 г вещества Г. В пропустили через избыток раствора вещества Д, в результате чего образовалось 6,52 г вещества Е. При взаимодействии последнего в водном растворе с Г образуются А и Д. Определите А–Д.

627. Смесь хлората и нитрата калия, массой 6,49 г, с каталитической добавкой оксида марганца (IV) нагрели до полного прекращения выделения газа. Этот газ пропустили через трубку с нагретой медью. Образовавшееся вещество обработали 53,1 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,13 г/мл). Для нейтрализации оставшейся кислоты потребовалось 25 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,6 моль/л. Вычислите массовые доли солей в смеси и объем газа (при н. у.), выделившегося при нагревании.

628. Смесь массой 7,3 г, состоящую из хлорида калия, хлорида натрия и гидросульфата натрия, сильно нагрели. При этом выделилось 896 см^3 газа (в пересчете на н. у.). Газ реагирует с раствором нитрата серебра с образованием нерастворимого в кислотах белого осадка. Сухой остаток после прокаливания растворили в воде. Раствор имел нейтральную реакцию и не обнаруживал видимых изменений при добавлении к нему нитрата серебра. После прибавления к раствору избытка хлорида бария выпало 9,32 г осадка. Определите состав смеси (в граммах и в массовых долях).

629. Сколько литров смеси оксида серы (IV) и азота, в которой содержится 20% первого газа по массе, надо пропустить через 1000 г 4%-ного раствора гидроксида натрия, чтобы массовые доли солей, образующихся в растворе, стали одинаковыми?

630. Нитрат калия можно получить осторожным растворением гидрокарбоната калия в точно рассчитанном количестве 20%-ной азотной кислоты и последующим охлаждением образующегося раствора. Вычислите выход соли (в % от теоретического), выпадающей в виде кристаллов при охлаждении раствора, если массовая доля соли в насыщенном растворе после охлаждения равна 24%.

631. При прокаливании смеси, содержащей равные числа молей сульфата, нитрата и карбоната неизвестного металла, масса смеси уменьшилась на 46,4 г. Определите формулы трех указанных солей и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, а содержание в ней металла составляет 30% по массе.

632. Для растворения 1,26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл). Избыток кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 1,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (при н. у.), выделившегося при растворении сплава.

633. При действии избытка углекислого газа на 32,9 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 27,58 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 6,72 г. Установите формулу исходного соединения.

§ 14. Алюминий — типичный р-металл

Алюминий — основной представитель металлов главной подгруппы III группы периодической системы. Свойства его аналогов — *галлия*, *индия* и *таллия* — во многом напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^1 и поэтому все они проявляют степень окисления 3+. Ниже мы рассмотрим свойства только одного элемента — алюминия. *Бор*, также представляющий р-элементы III группы, — типичный *неметалл*, по своим физическим и химическим свойствам он скорее похож на углерод и кремний.

Алюминий — серебристо-белый металл, обладающий *высокой тепло- и электропроводностью*. Поверхность металла покрыта тонкой, но очень прочной пленкой оксида алюминия Al_2O_3 .

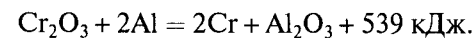
Алюминий весьма активен, если нет защитной пленки Al_2O_3 . Эта пленка препятствует взаимодействию алюминия с водой. Если удалить защитную пленку химическим способом (например, раствором щелочи), то металл начинает энергично взаимодействовать с водой с выделением водорода:



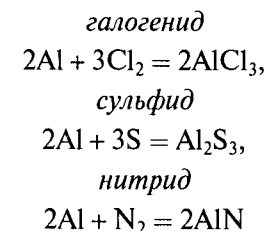
Алюминий в виде стружки или порошка ярко горит на воздухе, выделяя большое количество энергии:



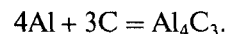
Эта особенность алюминия широко используется для получения различных металлов из их оксидов путем восстановления алюминием. Метод получил название *алюмотермии*. Алюмотермией можно получить только те металлы, у которых теплоты образования оксидов меньше теплоты образования Al_2O_3 , например:



При нагревании алюминий реагирует с галогенами серой, азотом и углеродом, образуя при этом соответственно

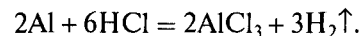


и карбид

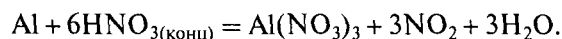
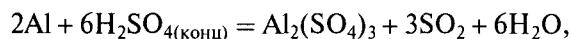


Сульфид и карбид алюминия полностью гидролизуются с образованием гидроксида алюминия и соответственно сероводорода и метана.

Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации:



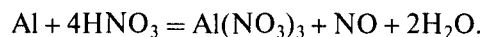
Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий (пассивируют). При нагревании алюминий способен восстанавливать эти кислоты без выделения водорода:



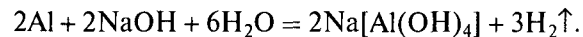
В *разбавленной* серной кислоте алюминий растворяется с выделением водорода:



В *разбавленной* азотной кислоте реакция идет с выделением оксида азота (II):

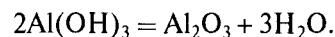


Алюминий растворяется в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием *тетрагидроксоалюминатов*:

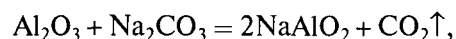


Соединения алюминия и их свойства

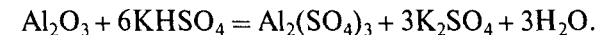
Оксид алюминия. В лаборатории оксид алюминия получают, сжигая порошок алюминия в кислороде или прокаливая его гидроксид:



Оксид алюминия, будучи *амфотерным*, может реагировать не только с кислотами, но и со щелочами (см. § 8), а также при сплавлении с карбонатами щелочных металлов, давая при этом *метаалюминаты*:



и с кислыми солями:

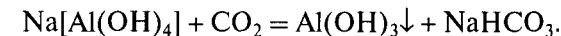


Гидроксид алюминия — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее *амфотерными* свойствами (см. § 3 о причинах его амфотерности). Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия щелочами или гидроксидом аммония. В первом случае необходимо избегать избытка щелочи, поскольку в противном случае гидроксид алюминия растворится с образованием комплексных *тетрагидроксоалюминатов* $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, например:



Заметим, что на самом деле в последней реакции образуются *тетрагидроксодиакваалюминат-ионы* $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, однако для записи реакций обычно используют упрощенную форму $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Даже при слабом подкислении тетрагидроксоалюминаты разрушаются, например:



Соли алюминия. Из гидроксида алюминия можно получить практически все соли алюминия. Почти все соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и при этом сильно гидролизваны (см. § 6, 8).

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

634. Приведите не менее четырех соединений алюминия, относящихся к различным классам неорганических соединений.
635. Приведите уравнения реакций, доказывающих, что оксид алюминия является амфотерным оксидом.
636. С какими кислотами взаимодействует алюминий? Почему алюминий растворяется в концентрированных растворах NH_4Cl и Na_2CO_3 ?
637. Приведите уравнение реакции хлорида алюминия со щелочью, взятой в избытке.

638. При взаимодействии алюминия с оксидом железа (II, III) образовался 1 моль железа. Чему равна масса образовавшегося при этом соединения алюминия?

Уровень 2

639. В одной пробирке находится раствор хлорида магния, в другой — хлорида алюминия. С помощью какого одного реактива можно установить, в каких пробирках находятся эти соли?

640. Серебристо-белое легкое простое вещество А, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует при нагревании с другим простым веществом В. Образующееся твердое вещество растворяется в кислотах с выделением газа С, при пропускании которого через раствор сернистой кислоты выпадает осадок вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

641. Какой объем 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл) следует добавить к 50 г 10%-ного раствора хлорида алюминия для того, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?

642. Вычислите максимальную массу гидроксида бария, которая вступит в реакцию с 150 г 5%-ного раствора сульфата алюминия.

643. Вычислите объем газа (н. у.), который выделится при взаимодействии алюминия массой 2,7 г с 40%-ным раствором гидроксида калия массой 50 г.

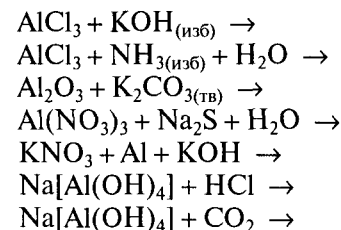
644. При растворении 1,11 г смеси железных и алюминиевых опилок в 18,25%-ной соляной кислоте (плотность 1,09 г/мл) выделилось 0,672 л водорода (при н. у.). Найдите массовые доли металлов в смеси и определите объем соляной кислоты, израсходованной на растворение смеси.

Уровень 3

645. Имеются два газа — А и Б, молекулы которых трехатомны. При добавлении каждого из них к раствору алюмината калия выпадает осадок. Предложите возможные формулы А и Б, имея в виду, что молекулы каждого газа состоят из атомов только двух элементов. Как можно химическим путем различить А и Б?

646. Объясните, почему различный порядок прибавления реактивов (гидроксид натрия и сульфат алюминия) по каплям приводит к разному характеру наблюдаемых изменений. Приведите уравнения реакций.

647. Составьте полные уравнения реакций:

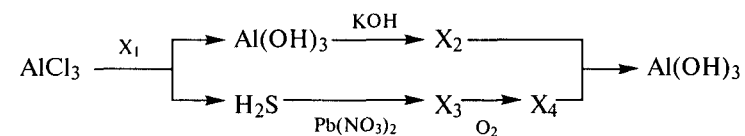


648. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) оксидом алюминия и карбонатом калия;
- 2) бромидом алюминия и диэтиламинол;
- 3) нитратом железа (III) и алюминием;
- 4) нитратом алюминия и железом.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

649. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества. Укажите условия протекания реакций.

650. Определите состав и массу твердого остатка, полученного при прокаливании осадка, образовавшегося при сливании по 25 г 8%-ных растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия.

651. Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

652. 13,8 г смеси, состоящей из кремния, алюминия и железа, обработали при нагревании избытком гидроксида натрия, при этом выделилось 11,2 л газа (в пересчете на н. у.). При действии на такую же массу смеси избытка соляной кислоты выделяется 8,96 л газа (н. у.). Определите массы компонентов смеси.

653. Смесь из порошка алюминия и карбоната натрия (масса смеси 35 г) сплавляют в открытом тигле в атмосфере кислорода. Определите массовые доли веществ в полученной смеси, если ее масса после сплавления стала равна 37,9 г.

654. Какую массу квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 500 г 6%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка карбоната калия.

655. К 300 г 22%-ного раствора серной кислоты, содержащего сульфат железа (III), прибавили 3,24 г алюминия. После того как вся соль прореагировала, а алюминий растворился с образованием прозрачного раствора (водород при этом не выделялся), раствор обработали 200 г 5%-ного раствора дихромата калия. Какие вещества находятся в конечном растворе и каковы их массы?

§ 15. Главные переходные металлы (*d*-элементы) и их соединения

Общая характеристика. Понятие *переходный элемент* обычно используется для обозначения любого элемента с валентными *d*- или *f*-электронами. Эти элементы занимают в периодической таблице переходное положение между электроположительными *s*-элементами и электроотрицательными *p*-элементами (см. § 2, 3).

d-Элементы принято называть главными переходными элементами. Их атомы характеризуются *внутренней застройкой d*-подоболочек. Дело в том, что *s*-орбиталь их внешней оболочки обычно заполнена уже до того, как начинается заполнение *d*-орбиталей в предшествующей электронной оболочке. Это означает, что каждый новый электрон, добавляемый в электронную оболочку очередного *d*-элемента, в соответствии с принципом заполнения (см. § 2) попадает не на внешнюю оболочку, а на предше-

ствующую ей внутреннюю подоболочку. *Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов обеих указанных оболочек.*

d-Элементы образуют три переходных ряда — в 4-, 5- и 6-м периодах соответственно. Первый переходный ряд включает 10 элементов, от скандия до цинка. Он характеризуется внутренней застройкой *3d*-орбиталей (табл. 15.1). Орбиталь *4s* заполняется раньше, чем орбиталь *3d*, потому что имеет меньшую энергию (см. правило Клечковского, § 2).

Следует, однако, отметить существование двух аномалий. Хром и медь имеют на своих *4s*-орбиталях всего по одному электрону. Дело в том, что полузаполненные или заполненные подоболочки обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные подоболочки. В атоме хрома на каждой из пяти *3d*-орбиталей, образующих *3d*-подоболочку, имеется по одному электрону. Такая подоболочка является полузаполненной. В атоме меди на каждой из пяти *3d*-орбиталей находится по паре электронов. Аналогичная аномалия наблюдается у серебра.

Все d-элементы являются металлами.

Рассмотрим химические свойства некоторых наиболее важных переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag) и их соединений.

Таблица 15.1

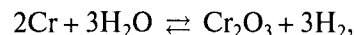
Электронные конфигурации элементов четвертого периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Атомный номер	Электронная конфигурация			
Скандий	Sc	21	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^2$	$4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^7$	$4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$
					↑	↑
					(внутренняя застройка <i>d</i> - подоболочки)	(внешняя оболочка)

Химические свойства *d*-элементов

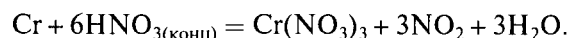
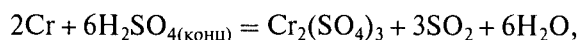
d-Элементы обладают рядом характерных свойств: переменные состояния окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных соединений.

Хром и его соединения. При высоких температурах хром горит в кислороде с образованием Cr_2O_3 , в раскаленном состоянии он реагирует с парами воды:



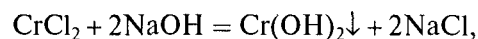
при нагревании с галогенами хром образует галогениды состава CrHal_3 .

Ранее уже упоминалось, что хром (так же, как алюминий) *пассивируется* холодными концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 . Однако *при сильном нагревании* эти кислоты растворяют хром:



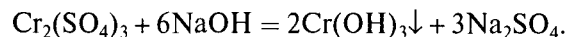
Хром растворяется при обычной температуре в разбавленных кислотах (HCl , HBr , HI , H_2SO_4) с выделением водорода. В этих случаях в отсутствие воздуха образуются соли Cr^{2+} , а на воздухе — соли Cr^{3+} .

По своим химическим свойствам соли Cr^{2+} похожи на соли Fe^{2+} . Обработывая их растворы щелочами в отсутствие кислорода, можно получить желтый осадок гидроксида хрома (II):

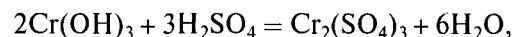


который обладает типичными основными свойствами. При прокаливании $\text{Cr}(\text{OH})_2$ в отсутствие кислорода образуется оксид хрома (II) CrO .

Соли трехвалентного хрома сходны с солями алюминия по составу, строению кристаллической решетки и растворимости. При действии щелочей соли хрома (III) выпадает студнеобразный осадок гидроксида хрома (III) — $\text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленого цвета:



Гидроксид хрома (III) обладает *амфотерными* свойствами, растворяясь как в кислотах с образованием солей хрома (III):

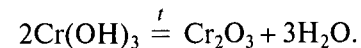


так и в щелочах с образованием тетрагидроксихромитов, т.е. солей, в которых Cr^{3+} входит в состав аниона:

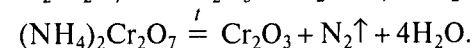
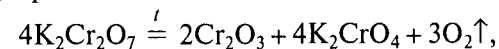


(сравните с образованием *тетрагидроксоалюминатов*).

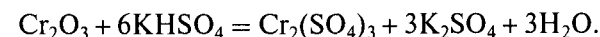
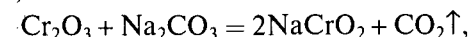
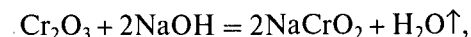
В результате прокалывания $\text{Cr}(\text{OH})_3$ можно получить оксид хрома Cr_2O_3 :



Cr_2O_3 представляет собой зеленые кристаллы, практически нерастворимые в воде. Cr_2O_3 может быть также получен при прокалывании дихроматов калия и аммония:



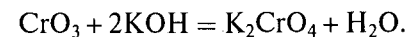
При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и кислотными солями получаются соединения Cr^{3+} , растворимые в воде:



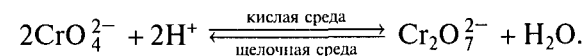
(Сравните с аналогичными реакциями Al_2O_3 .)

Наиболее важными соединениями хрома в высшей степени окисления 6+ являются оксид хрома (VI) CrO_3 , хромат (VI) калия K_2CrO_4 и дихромат (VI) калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

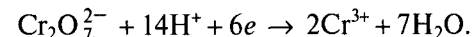
Оксид хрома (VI) — кислотный оксид, *ангидрид* хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислот. CrO_3 представляет собой ярко-красные кристаллы, легко растворимые в воде. Он также реагирует со щелочами, образуя желтые *хроматы* CrO_4^{2-} , например:



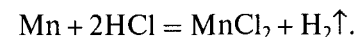
В кислой среде ион CrO_4^{2-} превращается в ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



В *кислой среде* дихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+} :



Марганец и его соединения. Металлический марганец реагирует с кислотами, образуя соли марганца (II), например:



В различных соединениях марганец проявляет степени окисления 2+, 4+, 6+ и 7+. Чем выше степень окисления, тем более

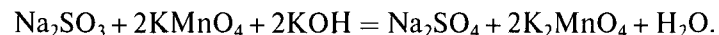
ковалентный характер имеют соответствующие соединения. С возрастанием степени окисления марганца увеличивается также кислотность его оксидов.

Наиболее важным соединением марганца (IV) является его оксид MnO_2 . Это соединение коричнево-черного цвета не растворяется в воде. Оксид марганца (IV) — сильный окислитель, который, например, окисляет концентрированную соляную кислоту до хлора:



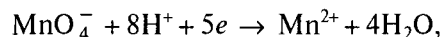
Эта реакция часто используется для получения хлора в лаборатории.

Соединения марганца (VI) малоустойчивы, однако наиболее известное соединение — *манганат* калия K_2MnO_4 — устойчив в *щелочной* среде. Он образуется при восстановлении перманганата калия в щелочной среде, например:

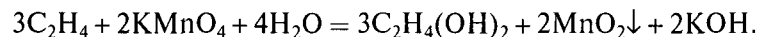


Высшую степень окисления 7+ марганец имеет в кислотном оксиде Mn_2O_7 и перманганате калия $KMnO_4$. Последнее вещество — кристаллы фиолетового цвета, хорошо растворимые в воде.

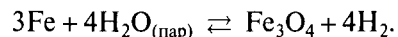
Перманганат калия — сильнейший окислитель. В кислой среде он восстанавливается до ионов Mn^{2+} :



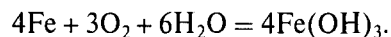
в *щелочной среде* — до K_2MnO_4 (см. выше), а в *нейтральной среде* — до MnO_2 :



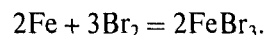
Железо и его соединения. Железо — металл серого цвета. В чистом виде оно довольно мягкое, ковкое и тягучее. Металлическое железо реагирует с водяным паром, образуя черно-бурое вещество Fe_3O_4 — смешанный оксид железа (II, III) $FeO \cdot Fe_2O_3$:



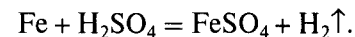
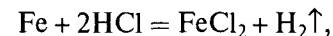
На воздухе железо легко окисляется, особенно в присутствии влаги (*ржавление*):



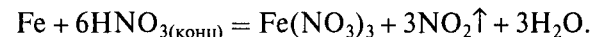
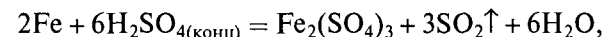
Взаимодействуя с галогенами при нагревании, железо всегда образует галогениды железа (III), например:



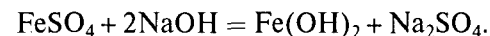
Железо легко вступает во взаимодействие с соляной и разбавленной серной кислотами, вытесняя водород и образуя соли железа (II):



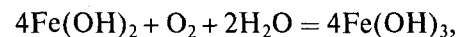
Концентрированные кислоты — окислители (HNO_3 , H_2SO_4) *пассивируют* железо на холоде, однако растворяют его *при нагревании*:



Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ можно получить при действии растворов щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



$Fe(OH)_2$ представляет собой студенистый осадок белого цвета, плохо растворимый в воде. В присутствии кислорода воздуха он сразу же окисляется до гидроксида железа (III):



давая бурый студенистый осадок.

Растворимые соли железа в воде сильно гидролизуются, и их водные растворы имеют кислую реакцию, поскольку гидроксиды железа (II) и (III) являются нерастворимыми основаниями. Гидроксид $Fe(OH)_2$ проявляет более основные свойства, чем $Fe(OH)_3$. В частности, это проявляется в *амфотерности* $Fe(OH)_3$. При нагревании $Fe(OH)_3$ в горячих концентрированных растворах щелочей происходит его частичное растворение:

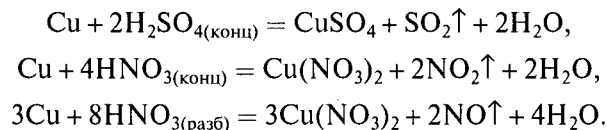


с образованием гексагидроферрата (III) калия. Это — один из анионных комплексов трехвалентного железа.

Кроме этого, отметим также две важные комплексные соли железа: гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (*желтая кровяная соль*) и гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (*красная кровяная соль*), которые являются реактивами для качественного определения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно.

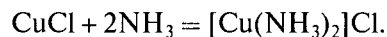
Медь и ее соединения. Медь — довольно мягкий металл красно-желтого цвета. Ее атомы имеют электронную конфигурацию внешнего уровня $3d^{10}4s^1$. Медь обладает наименьшей активностью среди всех рассмотренных выше переходных металлов. Так,

например, она не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами. Она растворяется только в кислотах-окислителях:

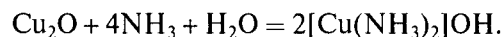


В соединениях медь проявляет две степени окисления: 1+ и 2+, из которых более устойчиво состояние 2+. Одновалентная медь встречается либо в нерастворимых соединениях (CuCl , Cu_2S), либо в виде растворимых комплексов типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

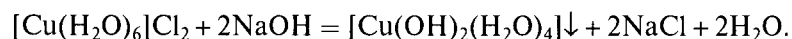
Хлорид меди (I) растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексного иона диамминмеди (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$:



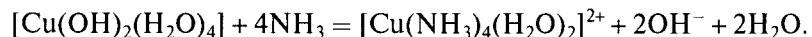
Так же в аммиаке растворяется оксид меди (I) Cu_2O :



Ионы Cu^{2+} в водном растворе существуют в виде комплексов гексааквамеди (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющих характерную сине-голубую окраску. При добавлении гидроксида натрия к раствору, содержащему эти ионы, образуется голубой осадок гидратированного гидроксида меди (II):

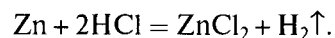


Полученный осадок, в свою очередь, растворяется в растворе аммиака, образуя ярко-синий комплекс:

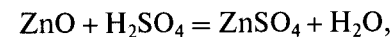


Изменение окраски соединений меди при переходе из степени окисления 2+ в степень окисления 1+ используется в *органической химии для качественного анализа*. Так, свежесоздаваемый гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ синего цвета восстанавливается до оранжевого осадка Cu_2O альдегидами или восстанавливающими углеводами, например глюкозой.

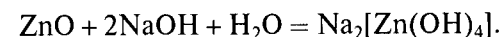
Цинк и его соединения. Цинк в соединениях проявляет только одну степень окисления 2+. В лабораториях его часто используют для получения водорода из разбавленной соляной кислоты:



Оксид цинка ZnO проявляет *амфотерные* свойства, реагируя как с кислотами



так и с щелочами

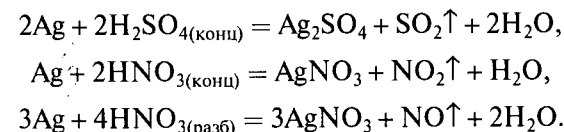


В последней реакции образуется анионный комплекс *тетрагидроксицинката*.

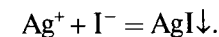
Гидроксид цинка также проявляет амфотерные свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:



Серебро и его соединения. Серебро, так же как и медь, не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами, но растворяется в кислотах-окислителях:



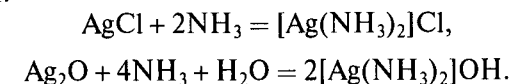
В большинстве соединений серебро проявляет степень окисления 1+. Растворимый нитрат серебра используется как реактив для качественного определения ионов Cl^- , Br^- , I^- (см. § 9):



При добавлении NaOH к раствору AgNO_3 образуется темно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :



Подобно соединениям меди (I), осадки AgCl и Ag_2O могут растворяться в растворах аммиака с образованием комплексных соединений:



Последний комплекс используется в органической химии в *качественной реакции на альдегиды* (реакция «серебряного зеркала»).

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

656. Приведите уравнение реакции какой-либо соли железа (III) со щелочью.

657. Получите четырьмя различными способами оксид железа (III).
658. Приведите не менее трех способов получения сульфата железа (III). Укажите необходимые условия проведения процессов.
659. Напишите уравнения реакций получения бромида железа (III) четырьмя различными способами.
660. Белый хлопьевидный осадок гидроксида железа (II) на воздухе быстро буреет. Напишите уравнение реакции, объясняющее это явление.
661. Приведите по два уравнения реакций окисления железа простыми и сложными веществами.
662. Сульфид железа (II) обычно содержит в виде примеси железо. Какая примесь будет присутствовать в полученном из него сероводороде? Как эту примесь можно обнаружить? Приведите уравнения реакций.
663. Нерастворимое в воде соединение А бурого цвета при нагревании разлагается с образованием двух оксидов, один из которых — вода. Другой оксид — В — восстанавливается углеродом с образованием металла С, вторым по распространенности в природе металлом. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения реакций.
664. При действии на сплав железа с медью избытка соляной кислоты выделилось 224 мл газа (н. у.). Вычислите массу сплава, если известно, что железа в нем содержалось 20% по массе.
665. Достаточно ли 30 мл 25%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,18 г/мл) для окисления 5,6 г железа? Ответ подтвердите расчетом.
666. Объясните, почему хлорид серебра на свету постепенно чернеет.
667. Как из нитрата серебра в одну стадию получить оксид серебра?
668. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой щелочью образуется осадок бурого цвета, а хлоридом натрия — белого цвета. Напишите уравнения реакций.
669. Как можно очистить раствор сульфата железа (II) от примеси сульфата меди (II)?

670. Хром образует оксид, в котором его степень окисления равна 6+. При растворении этого оксида в воде образуется кислота. Напишите структурную формулу бариевой соли этой кислоты.
671. Какой объем 10%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,05 г/мл) потребуется для растворения меди массой 2,5 г?
672. Вычислите объем 98%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл), теоретически необходимый для окисления 10 г меди.
673. При разложении хлорида серебра образовалось 1,08 г металла. Рассчитайте объем (н. у.) образовавшегося при этом газа.

Уровень 2

674. Как, имея ацетат железа (II), получить бромид железа (III)? Приведите уравнения реакций.
675. Как, исходя из железа, получить гидроксид железа (III)? Приведите уравнения реакций.
676. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от гидроксида железа (II) к оксиду железа (III).
677. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от оксида железа (III) к хлориду железа (II).
678. Соль А образована двумя элементами, при обжиге ее на воздухе образуются два оксида — В — твердый, бурого цвета, и газообразный. В вступает в реакцию замещения с серебристо-белым металлом С (при нагревании). Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения реакций.
679. Вычислите массу карбида железа, которая образуется при восстановлении 160 г Fe_2O_3 оксидом углерода (II). Считать, что восстановление оксида проходит с выходом 90%, а образование карбида — 1% от теоретического.
680. К 50 мл 10%-ного раствора хлорида железа (III) (плотность 1,085 г/мл) добавили гидроксид калия массой 5 г. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.
681. При обжиге пирита выделилось 25 м³ оксида серы (IV) (измерено при 25 °С и 101 кПа). Вычислите массу образовавшегося при этом твердого вещества.

682. При взаимодействии 11,2 г металла VIII группы периодической системы с хлором образовалось 32,5 г хлорида. Определите, какой это металл.

683. Оксид кремния (IV) смешали с оксидом железа (II), масса полученной смеси составила 10 г. При пропускании над раскаленной смесью аммиака масса ее уменьшилась на 1,6 г. Вычислите массовые доли веществ в получившейся смеси.

684. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$.

685. Как осуществить следующие превращения: цинк \rightarrow хлорид цинка \rightarrow гидроксид цинка \rightarrow нитрат цинка? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

686. Как из нитрата меди (II) получить хлорид меди (I)? Приведите уравнения реакций.

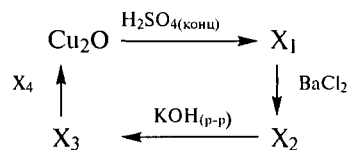
687. Предложите способ выделения меди и железа в виде индивидуальных веществ из минерала халькопирита CuFeS_2 .

688. Имеется смесь порошков металлов: Al, Cu, Fe, Au. Как разделить эти металлы и выделить каждый из них в чистом виде?

689. Как из смеси оксидов меди (II), алюминия и кремния химическими методами выделить индивидуальные простые вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

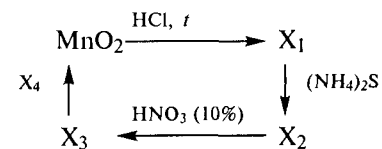
690. Как из смеси железа и меди приготовить сульфат железа (III) и хлорид меди (II)?

691. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

692. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

693. К 45,2 г 31%-ного раствора гидроксида натрия добавили 16 г сульфата меди (II). Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.

694. Железную пластинку массой 5 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна ее масса?

695. При растворении 3 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г смеси нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

696. При прокаливании 6,05 г кристаллогидрата нитрата меди (II) получено 2,00 г остатка. Определите формулу исходной соли.

697. Какова массовая доля веществ в растворе, получившемся после растворения меди в избытке 17,8%-ного раствора азотной кислоты, если по окончании реакции массы кислоты и соли стали равны?

698. В раствор, содержащий 14,1 г нитрата меди (II) и 14,6 г нитрата ртути (II), погрузили кадмиевую пластинку массой 50 г. На сколько процентов увеличилась масса пластинки после полного выделения меди и ртути из раствора?

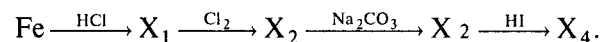
699. К насыщенному раствору соли оранжевого цвета, окрашивающей пламя в фиолетовый цвет, осторожно прилили концентрированную серную кислоту. Выпал осадок ярко-красного цвета. Кристаллы отфильтровали, осторожно высушили на воздухе, а затем с помощью пипетки к ним прилили спирт, который воспламенился. В результате реакции образовался порошок зеленого цвета и выделился газ, который собрали и пропустили через избыток известковой воды. Выпало 10 г осадка. Определите состав исходной соли и ее массу.

700. В каком соотношении по массе следует взять две навески меди, чтобы при внесении одной в концентрированную серную

кислоту, а второй — в разбавленную азотную кислоту выделились равные объемы газов?

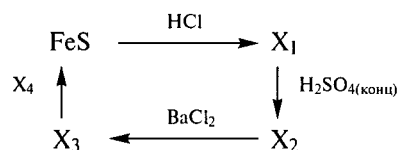
Уровень 3

701. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



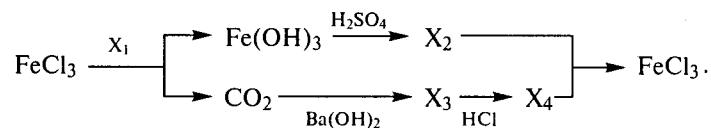
Определите неизвестные вещества.

702. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

703. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

704. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NO}$;
- 2) $\text{Fe(NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) Fe(OH)_3 ;
- 4) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{SO}_2$?

Напишите полные уравнения реакций.

705. Для полного хлорирования 3 г порошковой смеси железа и меди потребовалось 1,12 л хлора (при н. у.). Определите, какие массы 83,3%-ной серной кислоты и 36,5%-ной соляной кислоты

прореагируют с 3 г этой смеси на холоде. Рассчитайте массовые доли металлов а этой смеси.

706. Определите состав (в % по массе) раствора, полученного после взаимодействия 150 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) сначала с 10 г железной окалины Fe_3O_4 , а затем с избытком железа.

707. Для полного восстановления 108 г оксида металла использовали смесь оксида углерода (II) и водорода. При этом образовалось 18 г воды и 11,2 л газа (н. у.). Раствор, полученный при растворении продукта реакции в концентрированной серной кислоте при нагревании, давал синее окрашивание с желтой кровяной солью. Определите состав оксида и объемные доли газов в исходной смеси.

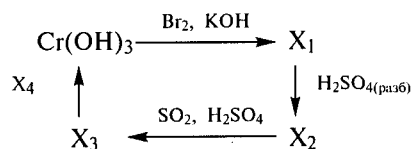
708. Через 100 мл 12,33%-ного раствора хлорида железа (II) (плотность 1,03 г/мл) пропускали хлор до тех пор, пока концентрация хлорида железа (III) в растворе не стала равна концентрации хлорида железа (II). Определите объем поглощенного хлора (при н. у.).

709. Металл сожжен в кислороде с образованием 2,32 г оксида, для восстановления которого до металла необходимо затратить 0,896 л (н. у.) оксида углерода (II). Восстановленный металл растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор давал темно-синий осадок с красной кровяной солью $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$. Определите формулу оксида. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

710. Смесь железных и цинковых опилок массой 2,51 г обработали 30,7 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл). Для нейтрализации избытка кислоты потребовалось 25 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 2,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в исходной смеси и объем газа (при н. у.), выделившегося при растворении металлов.

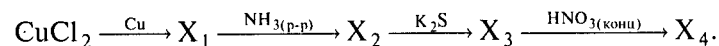
711. Медную пластинку массой 13,2 г опустили в 300 г раствора нитрата железа (III) с массовой долей соли 0,112. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала равной массовой доле образовавшейся соли меди (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

712. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



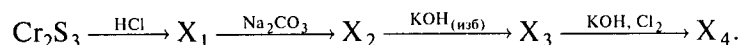
Определите неизвестные вещества.

713. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



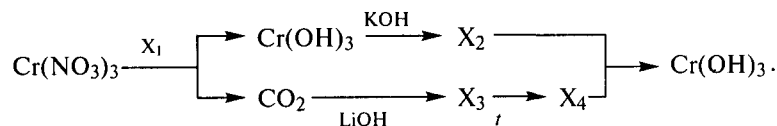
Определите неизвестные вещества.

714. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

715. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



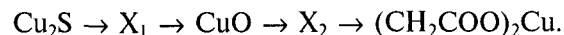
Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

716. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

717. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

718. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{MnO}_2 + \text{NO}_2$;
- 4) $\text{MnS} + \text{NH}_4\text{Cl}$;
- 5) $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

719. Газ, выделившийся при действии 3,0 г цинка на 18,69 мл 14,6%-ной соляной кислоты (плотность 1,07 г/мл), пропущен при нагревании над 4,0 г оксида меди (II). Рассчитайте, каким минимальным объемом 19,6%-ной серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) надо обработать полученную смесь, чтобы выделить из нее металлическую медь.

720. При электролизе раствора нитрата хрома (III) выделилось 20,8 г хрома. Какое вещество и в каком объеме (н. у.) выдвинулось на аноде? Полученный хром растворили в соляной кислоте, после чего раствор оставили на воздухе, а затем к нему постепенно прилили раствор щелочи. Выпавший вначале осадок при этом полностью растворился. Напишите уравнения реакций и вычислите, какой объем 40%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,4 г/мл) потребуется для полного растворения осадка.

721. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка, пропустили через смесь 77,6 г 10%-ного раствора хромата калия и 36,3 г 30%-ного раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

722. В растворе массой 100 г, содержащем смесь соляной и азотной кислот, растворяется максимум 24 г оксида меди (II). После упаривания раствора и прокаливания масса остатка составляет 29,5 г. Напишите уравнения происходящих реакций и определите массовые доли соляной и азотной кислот в исходном растворе.

723. На 67,4 г смеси оксида марганца (IV) с неизвестным оксидом состава ЭO_2 подействовали избытком соляной кислоты (оксид ЭO_2 реагирует с соляной кислотой так же, как оксид марганца (IV)). При этом выделилось 1,344 л газа (при н. у.). Молярное соотношение неизвестного оксида и оксида марганца (IV) равно 1:5. Определите состав неизвестного оксида и его массу.

724. Электролиз 400 мл 6%-ного раствора сульфата меди (II) (плотность 1,02 г/мл) продолжали до тех пор, пока масса раствора не

уменьшилась на 10 г. Определите массовые доли соединений в оставшемся растворе и массы продуктов, выделившихся на инертных электродах.

725. 2 г сплава меди с алюминием обработали раствором щелочи. Остаток растворили в разбавленной азотной кислоте, образовавшуюся при этом смесь выделили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 0,8 г. Определите объем израсходованного 40%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл) и содержание металлов в сплаве (в % по массе).

726. При растворении серебра в 60%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты в растворе снизилась до 55%. Затем к полученному раствору добавили равный по массе 2%-ный раствор хлорида натрия. Раствор профильтровали. Определите массовые доли веществ в растворе.

727. При растворении серебра в 53%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты уменьшилась до 46%. В полученном растворе кислоты растворили медь, в результате массовая доля кислоты снизилась до 39%. Определите массовые доли солей в полученном растворе.

728. В раствор, содержащий 4,2 г смеси хлоридов калия и натрия, прилили раствор, содержащий 17 г нитрата серебра. После отделения осадка в фильтрат поместили медную пластинку, при этом 1,27 г меди растворилось. Определите состав исходной смеси хлоридов.

729. При прокаливании эквимольной смеси нитрата, оксида и фторида двухвалентного металла масса смеси уменьшилась на 14,0 г. Определите формулы веществ и массу исходной смеси, если массовая доля металла в ней равна 77,17%.

730. В двух стаканах находится по 50 г раствора нитрата неизвестного металла. В первый стакан добавили порошок цинка, во второй — такую же массу магния. По окончании реакции осадки отделили и установили, что их массы отличаются на 0,164 г. При нагревании осадков с избытком соляной кислоты выделился водород, причем в обоих случаях осталось по 0,864 г металла, который не реагировал с кислотой. Определите формулу нитрата и массовую долю его в исходном растворе.

§ 16. Задачи для повторения по неорганической химии

Уровень 1

731. Приведите примеры неорганических полимеров.

732. Составьте три уравнения реакций фосфорной кислоты с разными основными оксидами, приводящих к образованию трех типов солей.

733. Приведите примеры образования кислот из двух жидких веществ, из газообразного и жидкого вещества, из твердого и жидкого вещества.

734. Приведите примеры комплексных соединений с разными координационными числами.

735. Приведите пример реакции между двумя сложными веществами. Одно из веществ состоит из атомов трех элементов, один из которых — сера; другое — из атомов двух элементов, один из которых — азот.

Уровень 2

736. Как экспериментально подтвердить, что исследуемое вещество является нитратом свинца?

737. Как, не используя других реактивов, различить карбонат аммония, карбонат магния, сульфат натрия? Напишите уравнения реакций.

738. Негашеная известь часто содержит в виде примесей известняк и песок. Как обнаружить эти примеси?

739. Один из металлов образует три оксида, отличающихся друг от друга степенями окисления. Один из этих оксидов реагирует только с кислотами, а один — только со щелочами. Что это за металл? Составьте уравнения реакций, поясняющих ответ.

740. В водном растворе имеется смесь трех соединений — пероксида водорода, хлорида бария, хлорида аммония. Докажите наличие в этом растворе всех компонентов — веществ и ионов.

741. В склянках без этикеток находятся сода, мел, гипс и сульфат натрия. Как с помощью воды и азотной кислоты можно распознать эти вещества?

742. Буквами X, Y, Z обозначены три элемента. Приведите один из возможных вариантов соответствия этих букв определенным элементам для следующего уравнения: $X_2YZ_3 + H_2YZ_4 \rightarrow X_2YZ_4 + H_2Z + YZ_{2(\text{газ})}$. Приведите также уравнение реакции с участием X_2YZ_3 , в ходе которой увеличивается степень окисления Y.

743. Выберите три простых вещества (два неметалла и один металл), с помощью которых можно получить шесть разных соединений, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов.

744. С помощью какого одного реактива можно различить растворы хлорида натрия, карбоната натрия и нитрата свинца (II)? Напишите уравнения реакций.

Уровень 3

745. В лаборатории остались неподписанными банки с гидроксидами магния, калия, алюминия, железа. Как без помощи других реактивов установить содержимое каждой банки?

746. Как можно разделить следующие смеси газов: а) $HCl + Br_2$ (пары); б) $HCl + CO_2$?

747. В четырех склянках без этикеток содержатся растворы H_2SO_4 , KCl , $BaCl_2$, $AgNO_3$. Как, не пользуясь другими реактивами, узнать, что в какой склянке находится?

748. В четырех склянках без этикеток содержатся порошки $NaOH$, $MgSO_4$, $Ba(NO_3)_2$, $NaCl$. Как, пользуясь только водой, узнать, что в какой склянке находится?

749. В трех пробирках находятся соли: сульфат алюминия, сульфат меди, хлорид магния. Как с помощью химических реакций можно различить, где какая соль находится? Напишите уравнения реакций.

750. Дана смесь веществ: I_2 , $BaSO_4$, K_2SO_4 , Fe_2O_3 . Как из этой смеси выделить каждое вещество в чистом виде? Напишите уравнения реакций, опишите ход разделений.

751. В пробирке находится смесь трех солей: $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $MgCl_2$. Как разделить эти соли и получить их в чистом виде? Напишите уравнения реакций.

752. Имеется смесь трех солей: $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $Mg(NO_3)_2$. Как из этой смеси получить в индивидуальном виде три другие соли: $ZnSO_4$, $MgCl_2$ и $Cu(NO_3)_2$? Напишите уравнения реакций.

753. Из смеси серы, углерода и фосфора химическим способом выделите в чистом виде H_3PO_4 , CO , H_2SO_4 .

754. При взаимодействии вещества А с хлороводородной кислотой выделяется газ без цвета и запаха. Если к смеси, оставшейся после завершения реакции, добавить твердую щелочь, снова выделится газ, причем вдвое больше по объему, но меньше по массе. Какое соединение А отвечает этим условиям? Напишите уравнения происходящих реакций.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

§ 17. Основные понятия и закономерности в органической химии.

Предмет органической химии

Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать миллионы соединений, изучению которых посвящена целая область — органическая химия.

Несколько причин обусловили проявление углеродом вышеотмеченных свойств. Доказано, что энергия связи (прочность связи) C—C сопоставима с прочностью связей C—O. Для сравнения укажем, что связь Si—O намного прочнее связи Si—Si. Углерод обладает возможностью проявлять не одну, а целых три разновидности гибридизации орбиталей: в случае sp^3 -гибридизации образуются четыре гибридных орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию; с их помощью образуются простые ковалентные связи; в случае sp^2 -гибридизации образуются три гибридных орбитали, ориентированные в одной плоскости, и с их помощью образуются двойные кратные связи; наконец, с помощью двух sp -гибридизованных орбиталей, имеющих линейную ориентацию, между атомами углерода возникают тройные кратные связи. Сейчас хорошо известно, что атомы углерода способны образовывать простые, двойные и тройные связи не только друг с другом, но также и с другими элементами. Таким образом, современная теория строения молекул (ее основы см. в § 3) объясняет и огромное число органических соединений, и зависимость свойств этих соединений от их химического строения. Она же полностью подтверждает основные принципы теории химического строения, разработанные выдающимся русским ученым А.М. Бутлеровым и изложенные им в докладе «О теории химического строения» на Международном съезде естествоиспытателей в 1861 г.

Основные положения этой теории (иногда ее называют *структурной*) сводятся к следующему:

- 1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;
- 2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;
- 3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, отражающую ее строение. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление *изомерии*, открытое в 1830 г., — существование веществ с одинаковым молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.

Существование *изомеров* потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и *структурных* формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле каждого изомера.

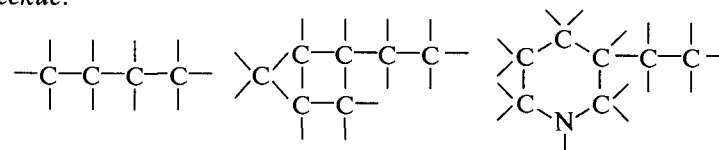
Структурная формула — изображение химических связей между атомами в молекуле с учетом их валентности (см. § 3).

Классификация и номенклатура органических соединений

Классификация. Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять *углеродный скелет* и *функциональные группы*.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

Типы углеродных скелетов. Углеродные скелеты разделяют на *ациклические* (не содержащие циклов), *циклические* и *гетероциклические*.



ациклический

циклический

гетероциклический

В гетероциклическом скелете в углеродный цикл включается один или несколько атомов, отличных от углерода. Исторически сложилась традиция не рассматривать такие гетероатомы как функциональные группы, а считать их частью углеродного скелета.

В самих углеродных скелетах полезно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с *одним* атомом углерода, то его называют *первичным*, с *двумя* — *вторичным*, *тремя* — *третичным* и *четырьмя* — *четвертичным*.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи углерод-углерод, называют *насыщенными*, соединения с кратными углерод-углеродными связями называют *ненасыщенными*. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют *углеводородами*.

Углеводороды признаны в органической химии *родоначальными*. Разнообразные соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп,

Функциональные группы. В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов (не входящие в скелет). Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют *функциональными группами*.

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу. Важнейшие группы приведены в табл. 17.1.

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют полифункциональными.

Для описания органических соединений полезным является понятие гомологического ряда. **Гомологический ряд** образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу $-CH_2-$ и обладающие сходными химическими свойствами.

Номенклатура органических соединений. Современная номенклатура должна быть систематической и международной, чтобы специалисты всего мира могли отобразить в названии структуру соединения и, наоборот, по названию однозначно представить структуру. В настоящее время признана *систематическая номенк-*

Таблица 17.1

Важнейшие функциональные группы

Функциональная группа		Класс соединения
обозначение	название	
$-F, -Cl, -Br, -I$	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов
$-OH$	Гидроксил	Спирты, фенолы
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=O$	Карбонил	Альдегиды, кетоны
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \diagdown \\ OH \end{array}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты
$-NH_2$	Аминогруппа	Амины
$-NO_2$	Нитрогруппа	Нитросоединения

латура ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Среди вариантов систематических номенклатур, рекомендуемых ИЮПАК, наиболее распространенной является заместительная номенклатура. Само название номенклатуры показывает, что в соединении выделяется некая *основа*, в которой произведено *замещение* атомов водорода на иные атомы или группы. Для понимания общих принципов построения названий органических соединений по заместительной номенклатуре необходимо в первую очередь усвоить номенклатуру углеводородов. Вместе с тем правила ИЮПАК позволяют употреблять названия органических соединений, построенные на основе устаревших *тривиальной* и *рациональной* номенклатур. Правила использования этих номенклатур изложены ниже.

По правилам ИЮПАК название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.

В заместительной номенклатуре название соединения представляет собой составное слово, корень которого включает название родоначальной структуры. Названия заместителей обозначаются префиксами (приставками) и суффиксами.

Заместитель — это любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре.

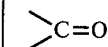
Функциональная группа — это атом или группа атомов неуглеводородного характера, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

Характеристическая группа — это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой. Для построения названия в первую очередь определяют тип характеристической группы (если она присутствует). Когда характеристических групп в соединении несколько, то выделяют **старшую характеристическую группу**. Для характеристических групп условно установлен порядок старшинства. В табл. 17.2 эти группы приведены в порядке убывания старшинства. Затем определяют родоначальную структуру, в которую обязательно должна входить старшая характеристическая группа.

Как видно из табл. 17.2, некоторые характеристические группы, а именно галогены, нитро- и алкоксигруппы, отражаются

Таблица 17.2

Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

Характеристическая группа		Префикс	Суффикс
Падение старшинства	—(C)OON ¹	—	-овая кислота
	—COOH	карбоксо-	-карбоновая кислота
	—SO ₃ H	сульфо-	-сульфо кислота
	—(C)H=O	оксо-	-аль
	—CH=O	формил-	-карбальдегид
		оксо-	-он
	—OH	гидрокси-	-ол
	—SH	мерканто-	-тиол
—NH ₂	амино-	-амин	
—NO ₂	нитро-	—	
—OR	алкокси-	—	
—F, —Cl, —Br, —I	фтор-, хлор-, бром-, иод-	—	
(—Hal)	(галоген-)	—	

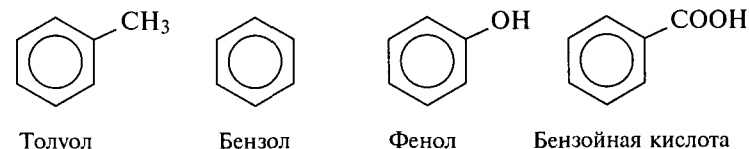
¹ Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

в общем названии только в виде префиксов, например бромметан, этоксиэтан, нитробензол.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

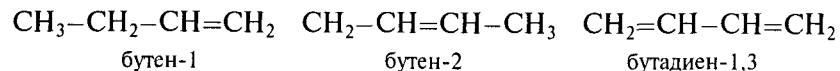
В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, то цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

В группе циклических углеводородов особо выделяются *ароматические* углеводороды, для которых характерно наличие в молекуле бензольного кольца. Некоторые широко известные представители ароматических углеводородов и их производных имеют тривиальные названия, использование которых разрешено правилами ИЮПАК: бензол, толуол, фенол, бензойная кислота.



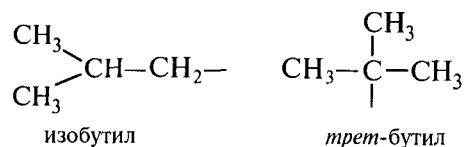
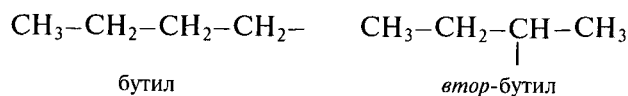
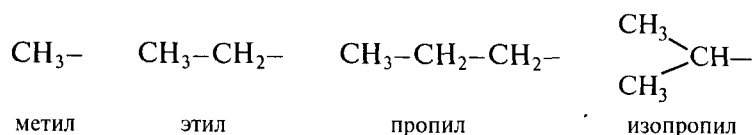
Следует обратить внимание на то, что радикал C₆H₅—, образованный из бензола, называется *фенил*, а не бензил. *Бензилом* называют радикал C₆H₅CH₂—, образованный из толуола.

Составление названия органического соединения. Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (например, *мет-*, *эт-*, *проп-*, *бут-*, *пент-*, *гекс-* и т.д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности: *-ан*, если в молекуле нет кратных связей, *-ен* при наличии двойных связей и *-ин* для тройных связей, например пентан, пентен, пентин. Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается число таких связей, например: *-диен*, *-триен*, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):

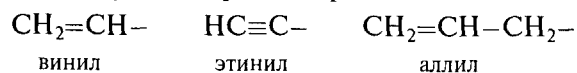


Далее в суффикс выносится название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-метил; 2-хлор и т.п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т.д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

Предельные углеводородные радикалы:



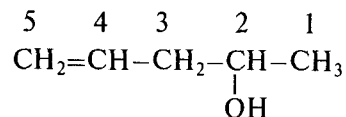
Непредельные углеводородные радикалы:



Ароматические углеводородные радикалы:



В качестве примера назовем следующее соединение:

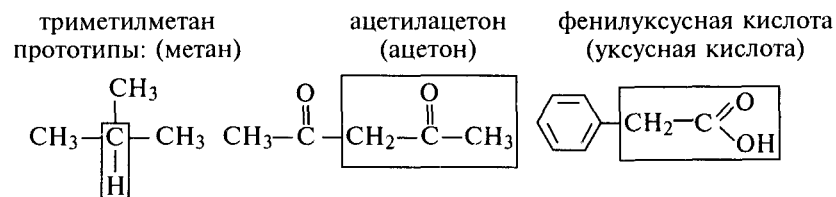


- 1) выбор цепи однозначен, следовательно, корень слова — *пент*; далее следует суффикс *-ен*, указывающий (на наличие кратной связи);
- 2) порядок нумерации обеспечивает старшей группе ($-\text{OH}$) наименьший номер;
- 3) полное название соединения заканчивается суффиксом обозначающим старшую группу (в данном случае суффикс *-ол* указывает на наличие гидроксильной группы); положение двойной связи и гидроксильной группы указывается цифрами.

Следовательно, приведенное соединение называется **пентен-4-ол-2**.

Тривиальная номенклатура представляет собой совокупность несистематических исторически сложившихся названий органических соединений (например: ацетон, уксусная кислота, формальдегид и т.д.). Важнейшие тривиальные названия вводятся в текст при рассмотрении соответствующих классов соединений.

Рациональная номенклатура позволяет строить название вещества на основании его структуры с более простым соединением, выбранным в качестве прототипа. Способ такого построения иллюстрируют следующие примеры:



Изомерия органических соединений

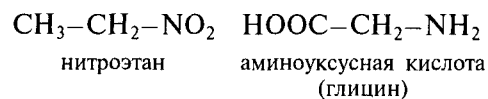
Выше было показано, что способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — *изомеров*. Все изомеры делят на два больших класса — *структурные изомеры* и *пространственные изомеры*.

Структурными называют изомеры, отвечающие различным, структурным формулам органических соединений (с разным порядком соединения атомов).

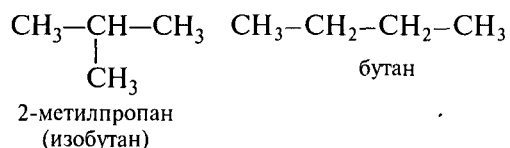
Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

Структурные изомеры. В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

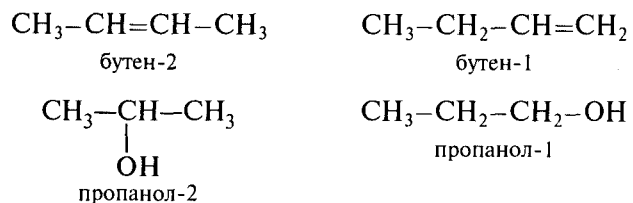
- 1) соединения, содержащие различные функциональные группы и относящиеся к различным классам органических соединений, например:



- 2) соединения, отличающиеся углеродными скелетами:

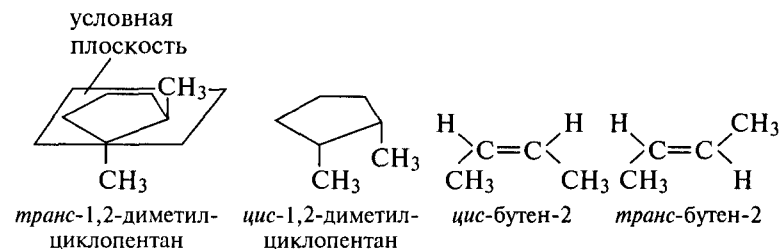


- 3) соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:



Пространственные изомеры (стереоизомеры). Стереоизомеры можно разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (цис-) или по разные стороны (транс-) от этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.



Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом.

Таким свойством обладают молекулы, имеющие *асимметрический центр* — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула *молочной кислоты* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, содержащая один асимметрический центр.

Взаимное влияние атомов в молекуле и реакционная способность органических соединений

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности (см. § 3). Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как *полярность* и *прочность* (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей *s*-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибризованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой «дельта» (δ). Атом, «оттягивающий»

электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют **электроакцептором**. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться **электродонором**.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается I .

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей обозначается прямыми стрелками.

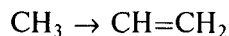
В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект).

Электродонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект).

$+I$ -эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют $-I$ -эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена метильная группа проявляет $+I$ -эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3 -гибридном состоянии, а sp^2 -гибридизованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность:



При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная π -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называют **мезомерным эффектом**

(M). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

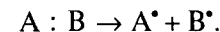
Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. *Это определяет реакционную способность молекулы.*

Общая характеристика органических реакций

Приступая к изучению химического поведения органических соединений, необходимо первоначально ознакомиться с некоторыми общими подходами к оценке их реакционной способности.

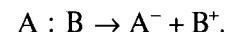
В ходе реакции в молекулах реагирующих веществ разрываются одни химические связи и образуются другие. Органические реакции классифицируются по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Из их числа можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

Радикальные реакции — это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:



Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется свободным радикалом.

Ионные реакции — это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:

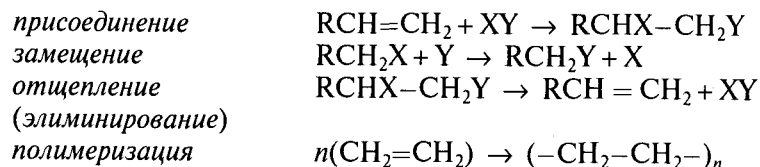


В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (**нуклеофил**) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (*электрофил*) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

Кроме того, в органической химии реакции часто классифицируются так же, как и в неорганической химии, — по структурному признаку (см. табл. 1.1 § 1). В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующего в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:



В соответствии с вышеизложенным хлорирование метана под действием света (§ 18) классифицируют как радикальное замещение, присоединение галогенов к алкенам (§ 19) — как электрофильное присоединение, а гидролиз алкилгалогенидов (§ 22) — как нуклеофильное замещение.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

755. Приведите формулы пяти углеводородов, не имеющих изомеров.
756. Приведите примеры хлорпроизводных этана, которые имеют и не имеют изомеры.
757. Из перечисленных соединений выберите для 4,4-диметилпентана-1: а) изомеры; б) гомологи. Диметилэтилнонан, ацетилен, гептадиен, этилпентадиен, этан, диметилэтилен, этилен, гексан.
758. Из нижеперечисленных соединений выберите для диметилпентана: а) гомологи; б) изомеры. Бутан, метил-нонан, гептен, триметилбутен, этилен, этилпентен, ацетилен, диметилбутин, бутадиен. Напишите их формулы.
759. Из перечисленных соединений выберите для гексадиена: а) гомологи; б) изомеры. Циклогексен, ацетилен, гексин, диме-

тилбутин, бутадиен, октадиен, октан, гептен, метилциклопентан. Напишите их формулы.

760. Среди нижеперечисленных веществ выберите: а) три пары изомеров; б) две пары гомологов. Напишите формулы веществ. Циклобутан, ацетилен, гептан, бутен, циклогексан, триметилбутан, бутин, бутадиен.
761. Приведите структурные формулы всех спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.
762. Приведите формулы простых эфиров, изомерных бутанолу.
763. Напишите структурную формулу 3,4-диэтилгексана. Напишите структурную формулу одного из его изомеров, молекула которого симметрична.
764. Напишите формулу 3-этилпентанола-1. Приведите для этого соединения два ближайших гомолога.
765. Напишите структурную формулу 3,3-диэтилгексана. Напишите формулу изомера этого соединения, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только метильные радикалы.
766. Напишите структурную формулу 1,2,3-триметилбензола. Приведите формулу одного из ближайших его гомологов с симметричной молекулой.
767. Напишите структурную формулу 2,3,4,5-тетраметилгексана-3. Приведите формулу изомера этого соединения с менее разветвленным углеродным скелетом.
768. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.
769. Напишите формулу 3-этилпентанола-3. Приведите формулу спирта, в молекуле которого будет на 4 атома водорода меньше.
770. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана-3. Приведите для этого соединения формулу одного из изомеров, наиболее длинная углеродная цепь которого состоит из восьми атомов.
771. Напишите структурную формулу 2,5-диметилгексана-1. Приведите формулу его изомера с более разветвленным углеродным скелетом.

Уровень 2

772. Напишите формулу дибутиламина. Приведите для этого амина формулу изомера, который можно рассматривать как производное аммиака, в котором только один водородный атом замещен на радикал разветвленного строения.

773. Напишите формулу амина, имеющего в своем составе фенильный и бутильный радикал. Напишите формулу его изомера, который можно рассматривать как производное аммиака со всеми замещенными на радикалы атомами водорода.

774. Напишите структурные формулы гомологов пиридина состава C_7H_9N , назовите их.

775. Напишите структурную формулу 1,4-диэтилбензола. Приведите формулы двух изомеров этого соединения, имеющих в бензольном ядре два разных радикала.

776. Напишите структурную формулу 1,2-диэтилбензола. Приведите формулу его изомера, имеющего в бензольном ядре только один заместитель разветвленного строения.

777. Напишите формулу бутиламина. Приведите для этого соединения формулу ближайшего гомолога, представляющего собой производное аммиака, в молекуле которого все атомы водорода замещены одинаковыми углеводородными радикалами.

778. Приведите все возможные структурные формулы вещества состава $C_5H_{12}O$, которое при взаимодействии сконцентрированной серной кислотой превращается в соединение состава C_5H_{10} , окисляется в щелочной среде перманганатом калия в соединение $C_5H_{10}O_2$, при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество $C_5H_{11}Br$. Напишите уравнения реакций.

779. Напишите формулы всех соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое ядро и радикал состава C_3H_7 .

780. Приведите структурные формулы изомеров гексиламина, в молекулах которых по крайней мере два радикала имеют одинаковое строение.

781. Из перечисленных ниже веществ выберите то, которое имеет оптические изомеры, и напишите для них формулы: глицерин, шавелевая кислота, молочная кислота, ацетальдегид.

782. Приведите формулы двух непредельных кислот, одна из которых имеет *цис*-, *транс*-изомеры, а другая — нет.

783. Приведите формулу спирта, в молекуле которого есть четыре асимметрических атома углерода.

784. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и два метильных радикала.

785. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и неразветвленный радикал состава C_3H_{11} .

786. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и два фенильных радикала.

787. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и три метильных радикала.

788. Приведите возможные структуры четырех углеводородов состава C_6H_6 , легко присоединяющих бром с образованием соединений состава $C_6H_6Br_8$ и превращающихся при гидрировании в *n*-гексан.

789. Нафталин представляет собой конденсированную систему, состоящую из двух бензольных колец. Сколько может быть изомерных дихлорнафталинов? Напишите структурные формулы всех изомеров.

Уровень 3

790. Приведите формулы всех простых эфиров с одной разветвленной углеродной цепью, являющихся изомерами диметилбутанола.

791. Приведите структурные формулы всех углеводородов, имеющих в своем составе только бензольное кольцо, изопропильный и пропильный радикалы. Приведите формулы двух углеводородов, имеющих тот же состав, но не относящихся к ароматическому ряду.

792. Напишите формулу простейшего соединения (т.е. с наименьшим числом углеродных атомов), содержащего карбоксильную

группу, карбонильную группу и имеющего *цис*- и *транс*-изомеры. Приведите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства всех функциональных групп этого соединения.

793. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

794. При гидролизе сложного эфира на 1 моль глицерина образуется 3 моль уксусной кислоты. Напишите структурные формулы всех изомеров этого соединения, являющихся также сложными эфирами.

795. Изомерные соединения А и Б C_3H_6O при гидрировании превращаются в один и тот же спирт. А обесцвечивает бромную воду, тогда как Б — нет. Напишите их структуры и схемы упомянутых реакций.

§ 18. Предельные (насыщенные) углеводороды

В соответствии со строением углеродного скелета углеводороды делят на *алифатические* (с открытой углеродной цепью) и *циклические* (с замкнутой углеродной цепью). В зависимости от типа связей между атомами углерода как алифатические, так и циклические углеводороды делятся на *насыщенные*, содержащие только σ -связи, и *ненасыщенные*, содержащие как σ -, так и π -связи.

К насыщенным углеводородам принадлежат *алканы* и *циклоалканы*.

Алканы

Алканы являются насыщенными, или предельными, углеводородами, поскольку все свободные валентности атомов углерода заняты (полностью «насыщены») атомами водорода. Простейшим представителем алканов служит метан CH_4 . Начиная с него, можно построить ряд, в котором каждый последующий углеводород отличается от предыдущего на одну группу CH_2 . Члены этого ряда называются гомологами, а сам ряд — гомологическим. Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} .

По систематической номенклатуре ИЮПАК первым четырем членам гомологического ряда алканов присвоены их исто-

рически сложившиеся названия — метан, этан, пропан, бутан. Названия остальных алканов с нормальной, т.е. неразветвленной углеродной цепью, составляются из греческого или латинского названий числительного, соответствующего числу атомов углерода в цепи, с добавлением суффикса *-ан*. Так, греческое название числительного 5 — «пента», отсюда углеводород C_5H_{12} называется пентан. Для этого же соединения можно встретить название *n*-пентан, что подчеркивает наличие нормальной цепи.

Начиная с бутана и далее для каждого нормального алкана существуют *структурные* изомеры с разветвленной цепью. Названия структурных изомеров составляют по обычным правилам систематической номенклатуры.

Атомы углерода различаются по местоположению в цепи. Атом углерода, стоящий в начале цепи, связан только с одним соседним атомом углерода и называется *первичным*. Атом углерода, связанный с двумя другими атомами углерода, называется *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Очевидно, что в молекулах нормальных алканов содержатся первичные (на концах цепи) и вторичные (в цепи) атомы углерода. Третичные и четвертичные атомы содержатся только в алканах с разветвленной цепью. Все эти атомы углерода несколько различаются по реакционной способности.

Структурная изомерия обуславливает и многообразие углеводородных *радикалов*. Углеводородный радикал получается, если от молекулы алкана отнять один атом водорода. Этот термин не следует путать с понятием «*свободный радикал*», характеризующим атом с неспаренным электроном (см. § 17).

Название радикала производят от названия соответствующего алкана с заменой суффикса *-ан* на суффикс *-ил*. В общем виде радикалы, произведенные от алифатических углеводородов, называют *алкильными* и обозначают R.

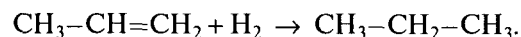
Изомерия радикалов начинается с пропана, для которого возможны два изомерных радикала. Если атом водорода отнять от первичного атома углерода, то получится радикал пропил (*n*-пропил), если от вторичного — получится радикал изопропил.

Физические свойства. В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов (C_1 – C_4) — газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана (C_5 – C_{17}) — жидкости, начиная с C_{18} и выше — твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов.

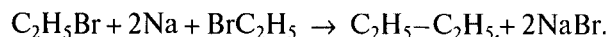
При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы.

Алканы практически нерастворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол, тетрахлорметан и др.

Способы получения. 1. *Получение из ненасыщенных углеводородов.* Взаимодействие алканов с водородом происходит в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pd) при нагревании:

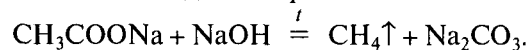


2. *Получение из галогенопроизводных.* При нагревании моногалогенозамещенных алканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода (*реакция Вюрца*):

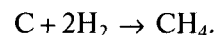


Подобную реакцию не проводят с двумя разными галогенозамещенными алканами, поскольку при этом получается смесь трех различных алканов.

3. *Получение из солей карбоновых кислот.* При сплавлении безводных солей карбоновых кислот с щелочами получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше по сравнению с углеродной цепью исходных карбоновых кислот:

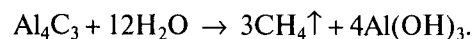


4. *Получение метана.* В электрической дуге, горящей в атмосфере водорода, образуется значительное количество метана:



Такая же реакция идет при нагревании углерода в атмосфере водорода до 400–500 °С при повышенном давлении в присутствии катализатора.

В лабораторных условиях метан часто получают из карбида алюминия:

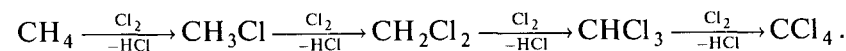


Химические свойства алканов. В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной

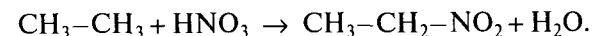
кислотами, с концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями — перманганатом калия KMnO_4 и т.п.

Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ -связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$, а также их неполярностью. неполярные связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в результате которых получают соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму *радикального замещения*, обозначаемого символом S_R (от англ. substitution radicalic). По этому механизму легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода.

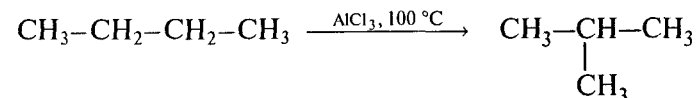
1. *Галогенирование.* При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов от моно- до полигалогенозамещенных алканов. Общая схема этой реакции показана на примере метана:



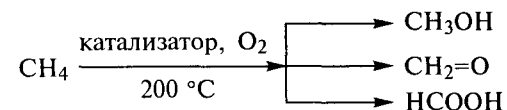
2. *Нитрование (реакция Коновалова).* При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при 140 °С и небольшом давлении протекает радикальная реакция:



3. *Изомеризация.* Нормальные алканы при определенных условиях могут превращаться в алканы с разветвленной цепью:



4. *Окисление.* При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов могут быть получены метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота:



На воздухе алканы сгорают до CO_2 и H_2O .

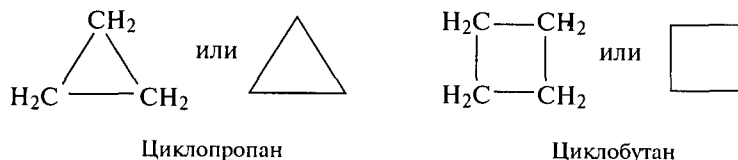
Циклоалканы

Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} . Точно такой же формулой описывается гомологический ряд алкенов, из чего следует, что каждому циклоалкану изомерен соответствующий алкен — это пример так называемой «*межклассовой*» изомерии.

По размеру цикла циклоалканы делятся на ряд групп, из которых мы рассмотрим *малые* (C_3 , C_4) и обычные (C_5 – C_7) циклы.

Названия циклоалканов строятся путем добавления приставки *цикло-* к названию алкана с соответствующим числом атомов углерода. Нумерацию в цикле производят таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера.

Структурные формулы циклоалканов обычно записывают в сокращенном виде, используя геометрическую форму цикла и опуская символы атомов углерода и водорода:

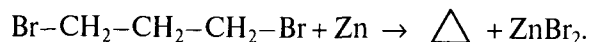


Структурная изомерия циклоалканов обусловлена размером цикла (например, циклобутан и метилциклопропан — изомеры) и положением заместителей в цикле (например, 1,1- и 1,2-диметилбутан).

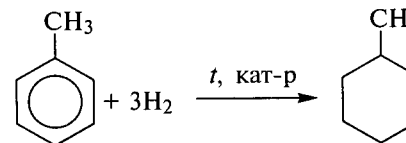
Для циклоалканов характерен еще один вид изомерии — *пространственная* изомерия, связанная с различным расположением заместителей относительно плоскости цикла. При их расположении по одну сторону от плоскости цикла получается *цис*-изомер, по разные стороны — *транс*-изомер (см. § 17).

Физические свойства. Первые два члена этого ряда — газы, C_5 – C_{16} — жидкости, начиная с C_{17} и выше — твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклоалканов несколько выше, чем у алканов при одинаковом числе атомов углерода.

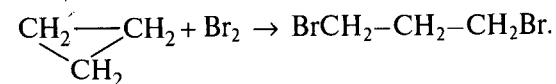
Способы получения. Общим способом получения циклоалканов является действие металлов на дигалогенопроизводные алканов, например:



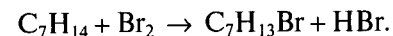
Соединения ряда циклогексана получают гидрированием ароматических углеводородов, например:



Химические свойства. В строении циклоалканов имеется ряд особенностей, определяющих их химические свойства. *Малые* циклы (особенно циклопропан) неустойчивы и способны к разрыву, поэтому они склонны к реакциям *присоединения*, напоминающая ненасыщенные соединения. Так, циклопропан присоединяет бром с разрывом цикла, образуя 1,3-дибромпропан (реакция идет труднее, чем с пропеном):



Обычные циклы очень устойчивы и вступают только в реакции замещения, подобно алканам:



ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

796. Напишите все изомерные углеводороды состава C_5H_{12} .
797. Приведите уравнение реакции крекинга гексадекана.
798. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава C_7H_{16} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.
799. Напишите структурные формулы всех предельных углеводородов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.
800. Определите плотность пентана при выбранных вами условиях (см. задачу № 30 гл. 4).

- 801.** Приведите формулу изомера пентана, дающего при хлорировании только одно монохлорпроизводное.
- 802.** При гидролизе карбида алюминия образовался метан объемом 2,24 л (н. у.). Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.
- 803.** Вычислите элементный состав (в % по массе) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 36.
- 804.** 1 л разнообразного углеводорода при н. у. имеет массу 1,965 г. Рассчитайте молярную массу углеводорода, назовите его.
- 805.** Рассчитайте, какой объем метана (н. у.) можно получить при сплавлении 10 г безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия.
- 806.** При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Уровень 2

- 807.** Напишите все изомеры соединений состава C_3H_{18} , C_4H_9Br .
- 808.** Напишите структурные формулы всех возможных изомерных радикалов: C_2H_5- , C_3H_7- , C_4H_9- и назовите их.
- 809.** Напишите последовательность реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан.
- 810.** Углеводород неразветвленного строения А изомеризуется в вещество В, которое при дегидрировании образует соединение С, применяемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.
- 811.** При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем, чем вещество А. При взаимодействии В с магнием образуются вещество С и водород. Приведите возможные формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.
- 812.** При крекинге углеводорода А образуются два других углеводорода с одинаковым числом углеродных атомов. Углеводород с меньшей относительной молекулярной массой В при дегидрировании образует вещество С, используемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнение реакций.

- 813.** В трех запаянных ампулах находятся три разные жидкости: тетрахлорид углерода, гептан, бромметан. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.
- 814.** Какой объем водорода (н. у.) выделится при каталитическом дегидрировании метилциклогексана массой 49 г в толуол, если реакция протекает с выходом 75% от теоретического?
- 815.** При горении некоторого количества предельного углеводорода образовалось 13,2 г углекислого газа. Вычислите массу воды, которая образовалась при этом.
- 816.** Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 8,6 г его образовалось 13,44 л (н. у.) оксида углерода (IV).
- 817.** В веществе А содержится 83,33% углерода по массе и водород. Установите возможные структурные формулы А.
- 818.** Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При монохлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных алкилхлорида — первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.
- 819.** Два насыщенных углеводорода имеют одинаковый элементный состав: 85,714% С и 14,286% Н по массе. Плотности паров искомых углеводородов по неону равны 2,8 и 3,5. Определите молекулярные формулы углеводородов, приведите структурные формулы двух их изомеров и назовите каждый из изомеров по международной номенклатуре.
- 820.** При сплавлении 28,8 г натриевой соли предельной монокарбоновой кислоты с избытком гидроксида натрия выделилось 4,63 л газа (н. у.), что составляет 79% от теоретического выхода. Определите, какой выделился газ.
- 821.** Оксид углерода (IV), образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, дает 60 г осадка при пропускании его в избыток известковой воды. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.
- 822.** При прокаливании смеси массой 41 г, состоящей из ацетата натрия и избытка гидроксида натрия, выделился газ, прореаги-

ровавший при освещении с хлором. В результате последней реакции образовалось 11,95 г трихлорметана (хлороформа). Выход хлороформа составил 60% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

823. При сжигании 7,2 г органического вещества, плотность паров которого по водороду равна 36, образовалось 22 г оксида углерода (IV) и 10,8 г воды. Определите строение исходного соединения, если известно, что при радикальном хлорировании его может образоваться только одно монохлорпроизводное.

824. Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 6,72 л (н. у.) смеси этана и пропана обработали избытком известковой воды. При этом образовалось 80 г осадка. Определите состав (в литрах) исходной смеси газов.

Уровень 3

825. С помощью каких химических превращений можно получить метан из хлорэтена? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

826. Предложите схему получения 2-метилбутана из неорганических соединений.

827. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{CH}_3\text{--CHBr--CH}_3 + \text{HBr}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$;
- 4) метилциклопропан + MgBr_2 ?

Напишите полные уравнения реакций.

828. Имеется 28 л смеси пропана и кислорода с объемной долей пропана 20%. Вычислите массовые доли веществ в указанной смеси после ее сжигания и охлаждения.

829. Смесь алкана и кислорода имеет плотность по водороду 16,67. После полного сгорания углеводорода и охлаждения продуктов реакции плотность смеси газов по водороду составила 19. Установите формулу углеводорода.

830. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый

в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л. Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему). Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

831. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при радикальном хлорировании 112 мл (н. у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,26 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). Определите, сколько атомов водорода заместились хлором.

832. Смесь пропана, метана и оксида углерода (IV) занимает объем 6,165 л. После сжигания смеси в избытке кислорода получено 11,565 л оксида углерода (IV). Определите содержание пропана в смеси (в % по объему). Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

833. Для сжигания некоторого объема циклопарафина требуется шестикратный объем кислорода. Рассчитайте максимальную массу гидроксида бария, которая может вступить в реакцию с продуктом горения 1 л (н. у.) этого парафина.

834. При сжигании некоторой массы вещества, в состав которого входят углерод, водород и хлор, было получено 0,44 г оксида углерода (IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы (после превращения его в ряде реакций в хлорид-ион), было получено 1,435 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества и укажите, как оно может быть получено.

835. Газ, образовавшийся при полном сгорании 745,7 мл смеси пропана и метана (740 мм рт. ст., 22 °С), может быть поглощен 49,02 мл 5,6%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл), причем полученный в результате раствор не дает осадка при добавлении к нему раствора хлорида кальция. Определите состав газовой смеси в объемных долях. Какой объем воздуха (в пересчете на н. у.) потребуется для полного сгорания указанной газовой смеси?

836. Смесь 5 мл газообразного углеводорода с 12 мл кислорода поместили в эвдиометр и взорвали. После приведения условий к первоначальному объем газовой смеси составил 7 мл, а после ее пропуска через раствор щелочи уменьшился до 2 мл, причем оставшийся газ поддерживал горение. Определите формулу углеводорода.

837. Углеводород А, плотность которого при нормальных условиях равна 2,5 г/л, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины дает смесь двух веществ. Определите структуру А.

838. Содержание углерода в смеси пентана с неизвестным углеводородом составляет 85% по массе. Объем кислорода, необходимый для полного сжигания данной смеси, в 6,5 раза превышает объем смеси. Напишите структурные формулы всех возможных углеводородов, удовлетворяющих условию задачи.

§ 19. Алкены. Диеновые углеводороды

Алкены

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат *одну* двойную связь. Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, двойная связь является сочетанием σ - и π -связей (см. рис. 3.8, 3.9). Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} .

По систематической номенклатуре названия алкенов строятся так, что в названии алкана, соответствующего этой родоначальной структуре, суффикс *-ан* заменяется на *-ен*. В случае разветвления главной считается цепь, содержащая двойную связь, *даже если* эта цепь и не является самой длинной.

Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, имеют суффикс *-енил*. Некоторые радикалы имеют тривиальные названия, например, *винил* (этенил), *аллил* (пропенил).

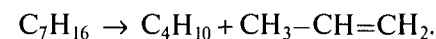
Структурная изомерия алкенов обусловлена не только строением углеродного скелета, как это свойственно алканам, но и *положением* двойной связи в главной углеродной цепи. Первым гомологом, для которого осуществляется изомерия с учетом этих двух признаков, является алкен C_4H_8 .

Пространственная изомерия алкенов обусловлена наличием в молекуле двойной связи и различным расположением заместителей относительно плоскости π -связи. Многие алкены могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров (см. § 17).

Физические свойства. По физическим свойствам алкены мало отличаются от алканов с тем же числом атомов в молекуле. Низшие гомологи C_2-C_4 при нормальных условиях — газы, C_5-C_{17} — жидкости, высшие гомологи — твердые вещества. Алкены нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Способы получения. Алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза. В природе они практически не встречаются, поэтому разработано много методов получения алкенов различного строения.

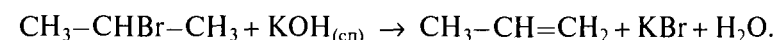
1. *Крекинг алканов.* Крекингом обычно называют процессы химических превращений органических соединений, происходящие при высокой температуре. Крекинг алканов является важнейшим промышленным способом получения алкенов из высококипящих фракций нефти. Под действием сильного нагревания (до $700^\circ C$) в молекулах алканов гомолитически расщепляются σ -связи C—C, при этом образуется смесь низкомолекулярных алканов и алкенов:



2. *Реакции элиминирования.* Эта группа реакций лежит в основе большинства способов получения алкенов.

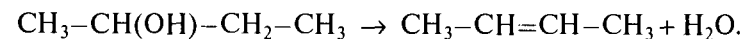
Элиминирование — это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи. Общая схема реакций элиминирования представлена в § 17. Атомы углерода при элиминировании переходят из sp^3 - в sp^2 -гибридное состояние. Исходными веществами могут служить представители разных классов органических соединений.

а) *Дегидрогалогенирование* происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды:

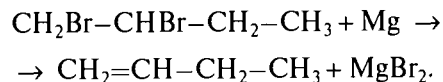


В молекуле 2-бромпропана атом водорода отщепляется от любого из соседних атомов углерода, так как они равноценны. В случаях, когда соседние атомы углерода не одинаковы, отщепление атома водорода происходит преимущественно от *наименее* гидрогенизированного атома углерода (т.е. имеющего наименьшее число атомов водорода). Эта закономерность носит название *правила Зайцева*.

б) *Дегидратация* спиртов происходит при их нагревании с серной кислотой или пропускании паров спирта над катализатором (и также — по правилу Зайцева!):



в) *Дегалогенирование* происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами:

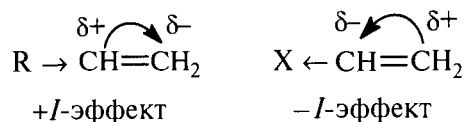


г) *Дегидрирование* алканов проводят при 500 °С в присутствии катализатора:



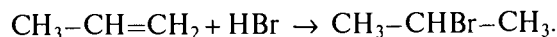
Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Электронное облако π -связи подвергается атаке электрофильными агентами. Поэтому многие реакции алкенов протекают по механизму **электрофильного присоединения**, обозначаемому символом A_E (от англ. addition electrophilic). Реакции электрофильного присоединения — это ионные процессы, протекающие в несколько стадий.

Характерной особенностью электронного облака π -связи, является его подвижность. Под влиянием заместителей электронная плотность π -связи может смещаться к одному из атомов углерода. π -Связь тогда становится полярной, а на атомах углерода, соединенных двойной связью, возникают частичные заряды. Увеличение полярности в конечном счете может привести к гетеролитическому разрыву π -связи.

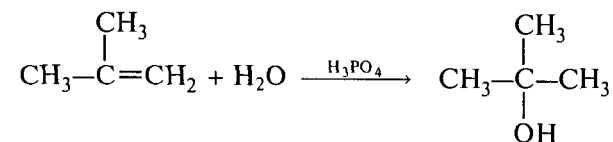


1. *Гидрогалогенирование*. При взаимодействии алкенов с галогеноводородами (HCl, HBr) образуются галогеналканы, причем если исходный алкен несимметричен, то реакция протекает по правилу Марковникова.

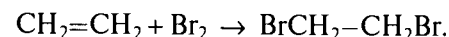
Правило Марковникова: при присоединении полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи. Так, например:



2. *Гидратация*. При взаимодействии алкенов с водой в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) образуются спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и являются источниками протонов. Присоединение воды идет по правилу Марковникова:



3. *Галогенирование*. При добавлении к алкену брома (в виде бромной воды) бурая окраска брома быстро исчезает. Эта реакция является *качественной* на двойную связь:

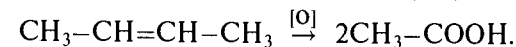


4. *Окисление*. При окислении алкенов перманганатом калия KMnO_4 в нейтральной или слабощелочной среде происходит разрыв π -связи и присоединение гидроксильной группы к каждому атому углерода, т.е. реакция гидроксирования. В результате реакции окрашенный раствор перманганата калия быстро обесцвечивается и выпадает коричневый осадок оксида марганца (IV) (см. раздел «Марганец» в § 15). *Эта реакция*, как и предыдущая, является *качественной* на двойную связь.

В связи с тем что органические соединения при окислении образуют наряду с основными ряд побочных продуктов, возникают трудности в уравнивании этих реакций. Поэтому в органической химии сложилась традиция записывать эти реакции в виде схем с обозначением процесса окисления символом [O] (над стрелкой) и процесса восстановления — символом [H].

При окислении перманганатом калия в кислой среде или хромовой смесью происходит полный разрыв двойной связи с образованием продуктов окисления. Эту реакцию называют *окислительным расщеплением двойной связи*.

Например, из молекулы бутена-2 в результате окислительно-го расщепления образуются две молекулы уксусной кислоты:

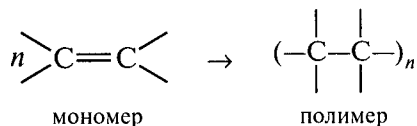


5. *Восстановление* (гидрирование) — см. § 18.

6. *Реакции полимеризации*. Особым типом реакций присоединения к алкенам является их полимеризация, которая может катализироваться как электрофилами, так и радикалами или соединениями переходных металлов.

Реакция полимеризации — это последовательное присоединение молекул ненасыщенных соединений друг к другу с образованием высокомолекулярного продукта — *полимера*. Молекулы

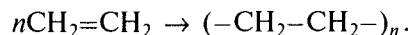
алкена, вступающие в реакцию полимеризации, называются *мономерами*:



Полимеризация — это цепная реакция, и для того чтобы она началась, необходимо активировать молекулы мономера с помощью так называемых инициаторов. Такими инициаторами реакции могут быть свободные радикалы или ионы (катионы, анионы). В зависимости от природы инициатора различают радикальный, катионный или анионный механизмы полимеризации.

Наиболее распространенными полимерами углеводородной природы являются полиэтилен и полипропилен.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена:



Полипропилен получают стереоспецифической полимеризацией пропилена (пропена). Стереоспецифическая полимеризация — это процесс получения полимера со строго упорядоченным пространственным строением.

К полимеризации способны многие другие соединения — производные этилена, имеющие общую формулу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, где X — различные атомы или группы атомов.

Диеновые углеводороды (алкадиены)

Алкадиенами называются ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

О наличии двух двойных связей в молекуле говорит суффикс *-диен*. Для указания положения каждой двойной связи главную углеродную цепь нумеруют так, чтобы в нее входили обе двойные связи, а атомы углерода, связанные двойными связями, получили наименьшие номера. Для некоторых алкадиенов продолжают использовать тривиальные названия, например *изопрен* (2-метилбутадиен-1,3).

Если двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями (пентадиен-1,4), то такие двойные связи называются *изолированными*. Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями такие же, как и у алкенов, с той разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

Если двойные связи разделены в цепи только одной σ -связью, то их называют *сопряженными*. В этом случае в молекуле двойные и одинарные связи чередуются, как, например, в бутадиене-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, который является простейшим сопряженным алкадиеном.

Соединения с чередующимся расположением двойных связей отличаются по свойствам как от алкенов, так и от других типов алкадиенов. Особенности химического поведения этих соединений объясняются наличием сопряжения.

Сопряжение — это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибризованных p -орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.

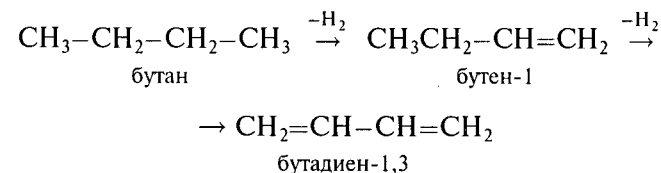
Так, в бутадиене-1,3 все четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Они лежат в одной плоскости и составляют σ -скелет молекулы. Негибризованные p -орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости σ -скелета и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрывания. Перекрывание происходит не только между атомами C-1–C-2, C-3–C-4, но и частично между атомами C-2–C-3. При перекрывании четырех p -орбиталей происходит образование единого π -электронного облака, т.е. сопряжение двух двойных связей. Этот тип сопряжения называется π, π -сопряжением, так как взаимодействуют орбитали π -связей.

В сопряженной системе π -электроны уже не принадлежат определенным связям, они делокализованы.

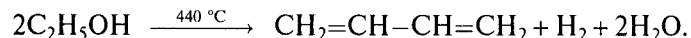
Делокализация электронной плотности — это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам.

Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация π -электронов и тем устойчивее молекула.

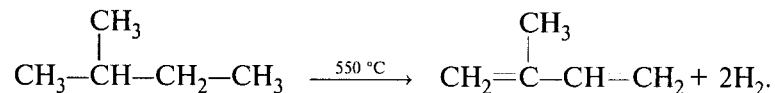
Способы получения. Важное промышленное значение имеет *бутадиен-1,3*, или *дивинил*, так как он является сырьем для производства синтетического каучука. Бутадиен-1,3 получают из бутановой фракции крекинг-процесса нефти. При температуре 600°C происходит ступенчатое дегидрирование бутана над катализатором (Cr_2O_3 , Al_2O_3) с образованием бутадиена-1,3:



Каталитический способ получения бутадиена-1,3 из этанола был открыт в 1932 г. С.В. Лебедевым. По способу Лебедева бутадиен-1,3 получается в результате одновременного *дегидрирования* и *дегидратации* этанола с катализаторами на основе ZnO и Al₂O₃:



Другим важным представителем алкадиенов является 2-метилбутадиен-1,3, или *изопрен*, представляющий собой легкокипящую жидкость. Изопрен впервые был получен из натурального каучука сухой перегонкой (нагреванием без доступа воздуха). В настоящее время в промышленности изопрен получают в основном из легких фракций углеводородов, образующихся при крекинг-переработке нефти, например дегидрирования 2-метилбутана на оксидных катализаторах:



Химические свойства. 1. Для алкадиенов характерны реакции *электрофильного присоединения* A_E. Однако в химическом поведении алкадиенов-1,3 есть особенности, связанные с наличием в их молекуле сопряжения. Так, в реакциях присоединения могут быть получены два продукта. Один из них получается за счет присоединения по любой двойной связи (*1,2-присоединение*). В этом случае алкадиен ведет себя подобно алкену. Другой продукт получается в результате *1,4-присоединения*. В этом случае молекула алкадиена ведет себя как единая сопряженная система, и присоединение к ней идет как бы по ее «концам». В получающемся продукте между атомами С-2–С-3 содержится двойная связь.

Преимущественное протекание реакции по тому или иному пути зависит от конкретных условий.

2. *Полимеризацию* алкадиенов на примерах синтеза каучука см. в § 50 школьного учебника Цветкова, а также § 32.4 книги [7].

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

839. Напишите структурные формулы всех алкенов состава C₈H₁₆, образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

840. Напишите структурную формулу алкена состава C₆H₁₂, имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его по систематической номенклатуре.

841. Какой простейший непредельный углеводород имеет *цис*- и *транс*-изомеры? Приведите примеры этих изомеров.

842. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена? Приведите соответствующие уравнения.

843. Чем принципиально отличаются механизмы реакций этана и этена с хлором?

844. Напишите уравнение реакции дегидратации спирта, приводящей к образованию бутена-1. Укажите условия.

845. Напишите уравнение реакции присоединения хлороводорода к пропену.

846. Составьте уравнение реакции полимеризации углеводорода C₄H₈ с разветвленным углеродным скелетом.

847. Напишите уравнение реакции присоединения 1 моль брома к 1 моль бутадиена-1,3.

848. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите необходимые условия протекания реакций.

849. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: олеиновая кислота, пропан, этилен, водород? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

850. Углеводород А легче воздуха, при гидрировании образует соединение В тяжелее воздуха. В вступает в реакцию замещения с хлором, образуя С — газ, легко переходящий в жидкость, на чем основано его применение в медицине для местной анестезии. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

851. Вещество А представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющаяся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрированной серной кислоты образуется газ В легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, В образует тяжелую жидкость С. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

- 852.** Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных этиленовых углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 35.
- 853.** Какую массу брома может присоединить 14 г смеси изомерных бутенов?
- 854.** Какой объем воздуха расходуется для полного сгорания пропана объемом 2 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.
- 855.** Рассчитайте выход продукта реакции (в % от теоретического), если при взаимодействии 5,6 л этилена (н. у.) с бромом получено 42,3 г 1,2-дибромэтана.
- 856.** Какой объем этилена можно окислить кислородом объемом 10 л для получения ацетальдегида? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.
- 857.** Этиленовый углеводород массой 7 г присоединяет 2,24 л (н. у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером.
- 858.** Четыре ненасыщенных углеводорода имеют одинаковый состав (по массе): 85,7% углерода и 14,3% водорода. Установите формулы этих углеводородов, если плотности их паров по воздуху равны 0,97, 1,45, 1,93 и 2,41 соответственно.

Уровень 2

- 859.** Сколько существует индивидуальных веществ состава C_3H_5Cl ? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.
- 860.** Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают. Бензол, хлор, хлороводород, этилен.
- 861.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых из карбоната кальция и углерода с использованием любых неорганических реактивов можно получить: а) 1,2-дихлорэтан; б) 1,1-дихлорэтан.
- 862.** Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1?
- 863.** Напишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к 3,3,3-трифторпропену.

- 864.** В каких случаях нарушается правило Марковникова? Приведите не менее двух примеров.
- 865.** Поясните правило Марковникова на примере реакции присоединения хлорида иода ICl к 2-метилпропену.
- 866.** Углеводород А тяжелее воздуха, при дегидрировании образует соединение В, которое легче воздуха. В при определенных условиях превращается в соединение С, имеющее тот же качественный и количественный состав, что и В, но отличающееся тем, что не вступает в реакцию с хлороводородом. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.
- 867.** Углеводород А, подвергающийся полимеризации, в реакции с избытком брома образует соединение состава $C_5H_8Br_4$, а при гидрировании превращается в разветвленный углеводород C_5H_{12} . Назовите соединение А и напишите уравнение реакций.
- 868.** Углеводород имеет структурную формулу



а) Назовите данное соединение по международной номенклатуре и укажите тип гибридизации каждого атома углерода. б) Напишите уравнения возможных реакций данного соединения с хлороводородом. в) Приведите возможные структурные формулы изомеров данного углеводорода с открытой цепью углеродных атомов.

- 869.** Газовая смесь состоит из насыщенного и ненасыщенного углеводородов, имеющих одинаковую молекулярную массу. Плотность данной смеси по гелию равна 14. Определите молекулярную формулу углеводородов, приведите структурные формулы не менее трех из изомеров и назовите каждый из изомеров по международной номенклатуре.
- 870.** Определите молекулярную формулу фторпроизводного бутена, если известно, что он содержит 4,545% водорода по массе. Напишите структурные формулы трех изомеров данного вещества, имеющих *цис*-строение.
- 871.** Какое количество вещества хлора всего вступило в реакцию с 0,5 моль этилена, если при этом образовался 1 моль хлороводорода?
- 872.** 10 л смеси этилена и пропана и 10 л водорода пропустили над катализатором. При этом общий объем смеси уменьшился

до 16 л. Определите объемное содержание пропана в исходной смеси.

873. Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первом атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г присоединяет максимально 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.

874. 8,4 г углеводорода присоединяет 3,36 л (н. у.) водорода в присутствии катализатора. При окислении углеводорода водным раствором перманганата калия на холоде образуется соединение симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

Уровень 3

875. Обсудите возможности, протекания реакции между:

- пропеном и хлором;
- пентаном-2 и перманганатом калия;
- пентеном-2 и водой.

876. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- бутанол-2;
- 2-метилпропен + $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- бутен-1 + $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaBr}$?

Напишите полные уравнения реакций.

877. Какие углеводороды можно получить при дегидрогалогенировании: а) 2-метил-2-хлорбутана; б) 2-метил-3-хлорбутана; в) 2,3-диметил-2-бромбутана; при дегалогенировании: а) $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$; б) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$? Какие реактивы следует использовать? Назовите полученные соединения.

878. Приведите возможные структуры бромалканов, которые при нагревании со спиртовым раствором гидроксида калия образуют вещество состава C_5H_{10} , обесцвечивающее бромную воду и существующее в виде двух стереоизомеров. Напишите уравнения упомянутых реакций.

879. Газ, образовавшийся при нагревании 28,75 мл предельного одноатомного спирта (плотность 0,8 г/мл) с концентрированной серной кислотой, присоединяет 8,96 л (н. у.) водорода. Опреде-

лите строение исходного спирта, если выход углеводорода составляет 80% от теоретического.

880. Смесь циклогексена и водорода, имеющую мольное соотношение компонентов 1:5, пропустили над никелевым катализатором. Реакция прошла на 40%. Вычислите мольное соотношение веществ в конечной смеси.

881. При дегидратации насыщенного спирта был получен алкен, который полностью реагирует с бромоводородом, полученным из 51,5 г бромида натрия. При сжигании полученного углеводорода образуется 44,8 л углекислого газа (н. у.). Какой спирт и в каком количестве был дегидратирован?

882. При взаимодействии 11,2 л (н. у.) смеси изомерных углеводородов, представляющих собой газы с плотностью по водороду 21, с бромной водой получено 40,4 г соответствующего дибромпроизводного. Определите строение этих углеводородов и содержание каждого из них в смеси (в % по объему).

883. Смесь пропена и бутана (объемом 67,2 мл при н. у.), имеющую плотность по гелию 13,17, пропустили через защищенную от света склянку с 12 г 3%-ного раствора брома в бензоле. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

884. При пропускании пентадиена-1,3 через 89,6 г 2,5%-ного водного раствора брома была получена смесь бромпроизводных в молярном соотношении 2:3 (более тяжелого производного содержалось меньше). Какой объем кислорода (н. у.) необходим для полного окисления такого же количества пентадиена?

885. Смесь бутена-2 и водорода с плотностью по гелию 3,2 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность газовой смеси по гелию составила 3,55. Рассчитайте выход продукта реакции.

886. К 50 г 32,4%-ного раствора бромоводородной кислоты добавили некоторое количество изопропиламина. Через полученный раствор стали пропускать пропен до тех пор, пока не закончилось поглощение газа. Масса раствора оказалась равной 60,1 г. Вычислите объем поглощенного газа в пересчете на нормальные условия.

887. Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует дибромпроизводное, содержащее 57,5% брома по

массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

888. Смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л (н. у.) пропустили при 200 °С над платиновым катализатором. При этом реакция прошла с выходом 75% от теоретического и объем смеси уменьшился до 10,08 л. При пропускании исходной смеси через склянку с бромной водой весь углеводород прореагировал и масса склянки увеличилась на 8,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по объему) и строение исходного алкена.

889. При реакции этиленового углеводорода с хлором в темноте образуется 42,3 г дихлорида, а при реакции образца такой же массы с бромом в тетрагидрометане — 69 г дибромида. Установите возможные структурные формулы исходного углеводорода.

890. Смесь циклогексана и циклогексена обесцвечивает 320 г 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Найдите массовые доли компонентов исходной смеси, если циклогексан, входящий в ее состав, при дегидрировании дает такое количество бензола, которое может полностью прореагировать на свету с хлором, полученным при взаимодействии 26,1 г оксида марганца (IV) и избытка соляной кислоты.

891. Смесь паров пропина и изомерных монохлоралкенов при 145 °С и давлении 96,5 кПа занимает объем 18,0 л и при сжигании в избытке кислорода образует 18,0 г воды. Напишите все возможные структурные формулы монохлоралкенов. Вычислите объем 1,7%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,01 г/мл), который может прореагировать с продуктами сжигания исходной смеси, если известно, что ее плотность по воздуху равна 1,757.

892. На 1 моль иодистого алкила неизвестного строения подействовали спиртовым раствором гидроксида калия и получили смесь двух изомерных алкенов в соотношении 1:7 по массе. Главного продукта реакции получено 49 г. Определите строение исходного соединения и продуктов реакции.

893. Два нециклических углеводорода имеют по одной двойной связи. Молярные массы этих углеводородов относятся как 1:2. После полного гидрирования исходных углеводородов отноше-

ние молярных масс полученных соединений стало равным 0,5172. Какие это углеводороды?

894. При окислении 0,1 моль неизвестного органического вещества кислым раствором перманганата калия образовались 4,48 л (н. у.) углекислого газа, 36,24 г $MnSO_4$, 20,88 г K_2SO_4 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества водным раствором перманганата калия.

§ 20. Алкины

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат *одну* тройную связь. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

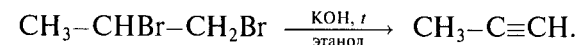
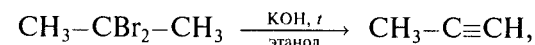
По номенклатуре ИЮПАК наличие тройной связи в молекуле обозначается суффиксом *-ин*, который заменяет суффикс *-ан* в названии соответствующего алкана.

Структурная изомерия алкинов, как и алкенов, обусловлена строением углеродной цепи и положением в ней тройной связи.

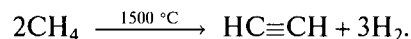
Строение *тройной связи* детально рассмотрено в § 3 (см. рис. 3.6, 3.7).

Физические свойства. По физическим свойствам алкины напоминают алканы и алкены. Низшие алкины C_2-C_4 представляют собой газы, C_5-C_{16} — жидкости, высшие алкины — твердые вещества. Температуры кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов.

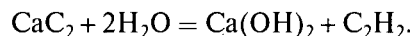
Способы получения. 1. Общим способом получения алкинов является реакция дегидрогалогенирования — отщепления двух молекул галогеноводорода от дигалогензамещенных алканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних атомов углерода (например, 1,2-дибромпропан), либо у одного атома углерода (2,2-дибромпропан). Реакция происходит под действием *спиртового раствора гидроксида калия*:



2. Важнейший из алкинов — ацетилен — получают в промышленности путем высокотемпературного крекинга метана:



В лаборатории ацетилен можно получить гидролизом карбида кальция:

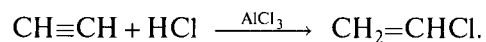


Химические свойства. Тройная связь образуется двумя атомами углерода в *sp*-гибридном состоянии. Две σ -связи расположены под углом 180° , а две π -связи расположены во взаимно перпендикулярных областях (см. § 3). Наличие π -связей обуславливает способность алкинов вступать в реакции электрофильного присоединения. Однако эти реакции для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

1. **Галогенирование.** Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию дибромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана:



2. **Гидрогалогенирование.** Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации галогеноводорода используют AlCl_3 — сильную кислоту Льюиса. Из ацетилена при этом можно получить винилхлорид (хлорэтен), который используется для получения важного полимера — поливинилхлорида:



3. **Гидратация.** Присоединение воды к алкинам катализируется солями ртути (II) (реакция Кучерова):

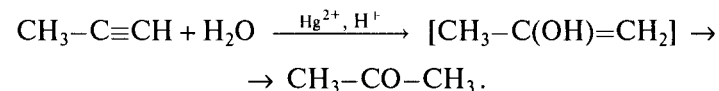


На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором гидроксигруппа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты принято называть *виниловыми* или *енолами*.

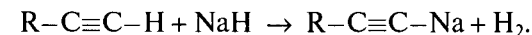
Отличительной чертой большинства енолов является их неустойчивость. В момент образования они *изомеризуются* в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему

атому углерода при двойной связи. При этом π -связь между атомами углерода разрывается и образуется π -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с двойной связью $\text{C}=\text{C}$.

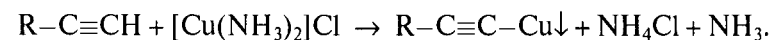
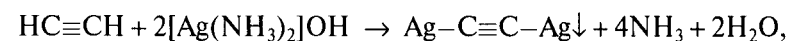
В результате реакции гидратации только ацетилен превращается в *альдегид*; гидратация гомологов ацетилена протекает по правилу Марковникова, и образующиеся енолы изомеризуются в *кетоны*. Так, например, пропин превращается в ацетон:



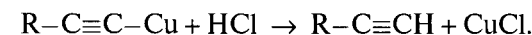
4. **Кислотные свойства.** Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи $\equiv\text{C}-\text{H}$. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые *ацетиленидами*:



Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I) (см. образование этих комплексов в § 15). Эта реакция служит для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи:

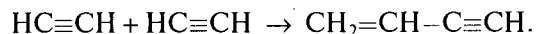


Ацетилениды серебра и меди как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина:

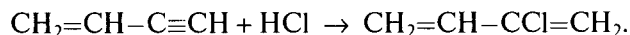


Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами.

5. *Полимеризация.* В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая винилацетилен:



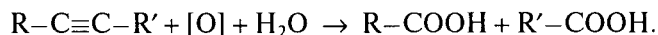
Винилацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует *хлоропрен*, используемый для получения искусственного каучука:



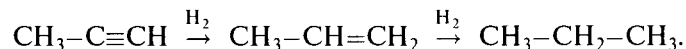
При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:



6. *Реакции окисления и восстановления.* Алкины окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия. При этом раствор перманганата калия обесцвечивается, что служит указанием на наличие тройной связи. При окислении обычно происходит расщепление тройной связи и образуются карбоновые кислоты:



В присутствии металлических катализаторов алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы:



ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

895. Какие виды изомерии характерны для углеводородов гомологического ряда ацетилена?
896. В чем заключаются особенности горения ацетилена?
897. Как из ацетилена в две стадии получить циклогексан? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
898. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при каталитическом гидрировании 2-метилпентан. Назовите эти углеводороды.

899. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

900. При нагревании углеводорода А образуются два вещества — простое и сложное В. При пропускании В через трубку с активированным углем, нагретым до 650°C , образуется вещество С — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

901. Вещество А бурно реагирует с водой с образованием двух сложных веществ, одно из которых — В — газообразное. Это вещество способно присоединить хлор в объеме, вдвое большем своего объема, при этом образуется вещество С — растворитель многих органических веществ. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

902. Ацетилен массой 15,6 г присоединил хлороводород массой 43,8 г. Установите структуру продукта реакции.

903. Ацетилен массой 10,4 г присоединил хлороводород массой 14,6 г. Установите структуру продукта реакции.

904. Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных ацетиленовых углеводородов, плотность паров которых по кислороду равна 1,69. Напишите структурные формулы возможных изомеров.

905. Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетилена (н. у.)?

906. Составьте уравнение полного сгорания ацетиленового углеводорода, являющегося вторым членом гомологического ряда ацетиленовых углеводородов, и рассчитайте, сколько литров воздуха потребуется для сгорания 5,6 л этого углеводорода.

Уровень 2

907. Приведите формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом, приведите три реакции, описывающие свойства этого соединения.

908. Исходя из ацетилена и неорганических реактивов, получите метан.

909. Исходя из карбоната кальция и других неорганических реактивов, получите симметричный тетрабромэтан. Сколько стадий потребуется для этого? Напишите уравнения протекающих реакций.

910. Напишите уравнение реакции тримеризации ближайшего гомолога ацетилен.

911. Предложите способ определения положения тройной связи в пентине.

912. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

913. Как определить, какой из двух углеводородов является ацетиленом, а какой — бутином-1? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

914. Получите: а) ацетилен из этилена; б) бутин-2 из бутена-2. Напишите уравнения реакций.

915. Какие соединения получатся при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,1- и 1,2-дибромбутан?

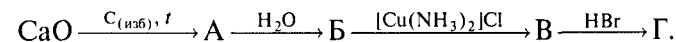
916. Как разделить смесь этина, пропена и пропана?

917. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: метан, углекислый газ, ацетилен. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно надежно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

918. Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают. Метан, хлор, хлороводород, пропилен.

919. Углеводород, плотность которого по воздуху меньше 1, присоединяет в присутствии хлорида ртути (II) хлороводород и превращается при этом в вещество В, которое при определенных условиях образует вещество С, имеющее тот же качественный и количественный состав, но гораздо большую относительную молекулярную массу. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

920. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



921. Сколько миллилитров 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл) может полностью прореагировать с 5,4 г смеси бутина-1, бутадиена-1,3 и бутина-2?

922. Эквимолярная смесь ацетилен и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в граммах).

923. При пропускании смеси этана и ацетилен через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н. у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю этана в исходной смеси.

924. К 1,12 л бесцветного газа (н. у.), полученного из карбида кальция, присоединили хлороводород, образовавшийся при действии концентрированной серной кислоты на 2,925 г поваренной соли. Продукт присоединения хлороводорода полимеризовался с образованием 2,2 г полимера. Какой полимер был получен? Каков выход превращения мономера в полимер (в % от теоретического)?

925. Ацетиленовый углеводород, содержащий пять углеродных атомов в главной цепи, может максимально присоединить 80 г брома с образованием продукта реакции массой 104 г. Определите строение ацетиленового углеводорода, если известно, что он не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра.

Уровень 3

926. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула, в состав которой входит *n* атомов углерода? Ответ обоснуйте.

927. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) бутин-1 + CuBr;
- 2) KOOC-COOK + MnO₂ + KOH + H₂O;
- 3) бутин-2 + KBr + H₂O?

Напишите полные уравнения реакций.

928. Обсудите возможность протекания реакции между:

- пропином и хлороводородом;
- этином и перманганатом калия;
- бутином-1 и аммиачным раствором оксида серебра.

929. При пропускании смеси этана и ацетиленов через склянку с бромной водой масса последней увеличилась на 5,2 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси выделилось 56 л углекислого газа (н. у.). Определите объемные доли углеводородов в исходной смеси.

930. Смесь пропена и ацетиленов объемом 896 мл (н. у.) пропущена через 800 г раствора брома в воде с массовой долей 2%. Для полного обесцвечивания бромной воды потребовалось добавить 3,25 г цинковой пыли. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

931. Известно, что 1,12 л (н. у.) смеси ацетиленов с этиленом могут легко прореагировать в темноте с 3,82 мл брома (плотность 3,14 г/мл). Во сколько раз уменьшится объем смеси после пропускания ее через аммиачный раствор оксида серебра?

932. Смесь этана, пропена и ацетиленов занимает объем 448 мл (н. у.) и может обесцветить 40 мл 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл). Минимальный объем 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл), которым можно поглотить весь оксид углерода (IV), образующийся при полном сгорании смеси, равен 5 мл. Определите состав смеси (в % по объему).

933. 2,8 л (н. у.) смеси алкана, алкина и алкена, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут прореагировать с 17,4 г оксида серебра (в аммиачном растворе) и присоединить 28 г брома. Определите качественный и количественный (в % по объему) состав исходной смеси углеводородов.

934. 7,84 л (н. у.) смеси газообразных этиленового и ацетиленового углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, может присоединить 80 г брома. Образовавшаяся при этом смесь продуктов присоединения брома имеет массу 94,4 г. Определите строение и состав (в % по массе) исходной смеси углеводородов.

935. Смесь этана, этилена и ацетиленов объемом 3,36 л (н. у.) пропускают через раствор брома в четыреххлористом углероде с не-

известной массовой долей. Объем смеси уменьшился до 1,12 л, количество брома в растворе стало равным 0,04 моль. Определите начальное количество брома в растворе, если молярное соотношение этилена и ацетиленов в исходной смеси равно 1:1. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

936. Смесь ацетиленового углеводорода и кислорода имеет плотность по водороду 18,55. После сгорания углеводорода и охлаждения продуктов реакции образовавшуюся газовую смесь пропустили через раствор брома в бензоле. Объем смеси уменьшился в 3 раза. Определите объемные доли газов в исходной смеси и строение углеводорода.

937. При сжигании в кислороде смеси пропена, бутин-1 и паров хлорпропена и охлаждении продуктов полного сгорания образовалось 2,74 мл жидкости с плотностью 1,12 г/мл, которая при взаимодействии с раствором карбоната натрия может выделить 224 мл газа (н. у.). Вычислите минимальный и максимальный объем кислорода, который может вступить в реакцию, в условиях опыта (в пересчете на н. у.).

938. Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73,4% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

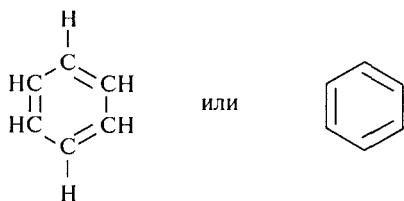
939. Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 75,8% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует только одну одноосновную карбоновую кислоту. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнение реакции гидратации этого углеводорода.

940. К 10 мл неизвестного газообразного углеводорода добавили 70 мл кислорода и смесь подожгли электрической искрой. После окончания реакции и конденсации образующегося водяного пара объем газа составил 65 мл. После встряхивания этой смеси с раствором щелочи объем уменьшился до 25 мл. Объемы газов измерены при одинаковых условиях. Установить формулу углеводорода.

§ 21. Ароматические углеводороды (арены)

Общее рассмотрение. Ароматическими углеводородами (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.

Понятие «бензольное кольцо» сразу требует расшифровки. Для этого необходимо хотя бы коротко рассмотреть строение молекулы бензола. Первая структура бензола была предложена в 1865 г. немецким ученым А. Кекуле:



Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т.е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций.

Особенности строения и свойств бензола удалось полностью объяснить только после развития современной квантово-механической теории химических связей. По современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник, (σ -скелет молекулы бензола).

Каждый атом углерода имеет одну негибризованную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу (рис. 21.1, а). Все шесть p -электронов взаимодействуют между собой, образуя π -связи, не локализованные в пары, как при образовании обычных двойных связей, а объединенные в единое π -электронное облако. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение (см. § 19). Наибольшая π -электронная плотность в этой

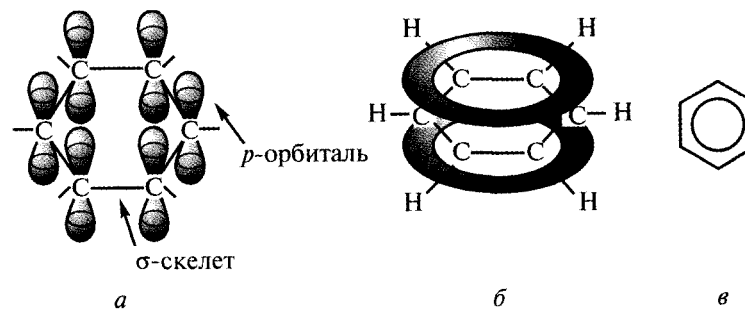


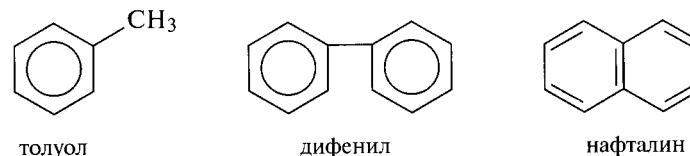
Рис. 21.1. Строение молекулы бензола

сопряженной системе располагается над и под плоскостью σ -скелета (рис. 21.1, б).

В результате все связи между атомами углерода в бензоле выровнены и имеют длину 0,139 нм. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 нм). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (рис. 21.1, в). Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Эта величина составляет *энергию сопряжения* — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола (сравните — энергия сопряжения в бутadiене равна всего 12 кДж/моль).

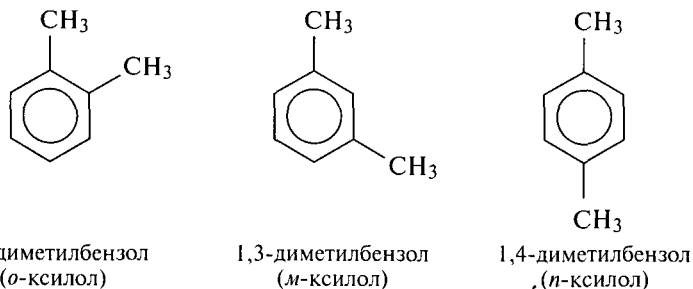
Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения, — это привело бы к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

Номенклатура и изомерия. Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол или дифенил), ко второму — *конденсированные (полиядерные)* арены (простейший из них — нафталин):



Мы рассмотрим только гомологический ряд бензола с общей формулой C_nH_{2n-6} .

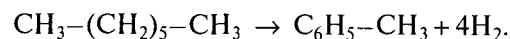
Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре. Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре равноценны. Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей. Положение заместителей указывают цифрами или приставками: *орто*- (*о*-), *мета*- (*м*-), *пара*- (*п*-):



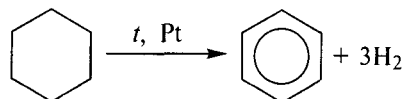
Радикалы ароматических углеводородов называют *арильными* радикалами. Радикал C_6H_5 — называется *фенил*.

Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в воде нерастворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

Способы получения. 1. *Получение из алифатических углеводородов.* При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит *дегидроциклизация* — образование арена с выделением водорода:



2. *Дегидрирование циклоалканов.* Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



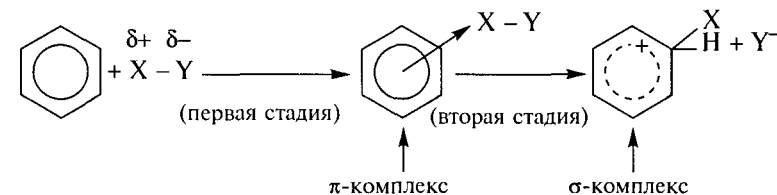
- Получение бензола *тримеризацией ацетилена* — см. § 20.
- Получение гомологов бензола по реакции Фриделя–Крафтса — см. ниже.
- Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



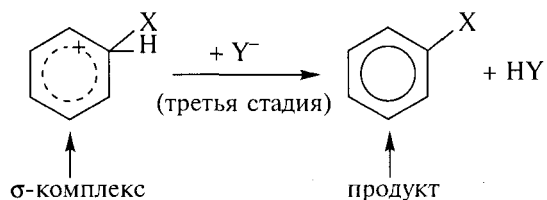
Химические свойства. *Общее рассмотрение.* Обладая подвижной шестеркой π -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение π -электронного облака с двух сторон плоского σ -скелета молекулы (рис. 21.1, б).

Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму **электрофильного замещения**, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution electrophilic).

Механизм электрофильного замещения можно представить следующим образом. Электрофильный реагент $X-Y$ (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π -комплекс. Ароматическая система при этом еще не нарушается. Эта стадия протекает быстро. На второй, более медленной стадии формируется ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух π -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Ароматичность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся π -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует *карбокатион*, или σ -комплекс.

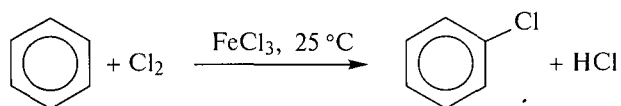


Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом (третья стадия). При этом два электрона возвращаются в π -систему и тем самым восстанавливается ароматичность:

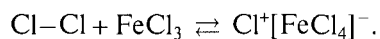


Реакции электрофильного замещения широко используются для синтеза многих производных бензола.

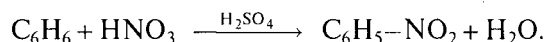
Химические свойства бензола. 1. *Галогенирование.* Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



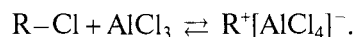
2. *Нитрование.* Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой *нитрующей смеси* (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



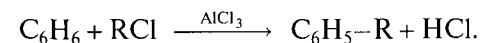
3. *Сульфирование.* Реакция легко проходит под действием «дымящей» серной кислоты (олеума):



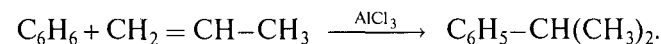
4. *Алкилирование по Фриделю–Крафтсу.* В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



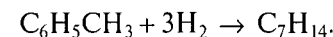
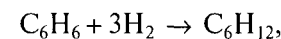
5. *Алкилирование алкенами.* Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора AlCl_3 . Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:



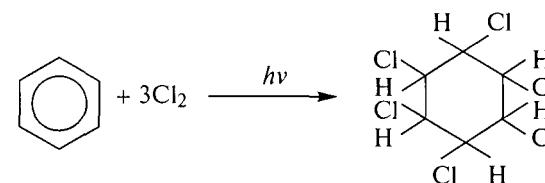
Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму электрофильного замещения S_E .

Реакции *присоединения* к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

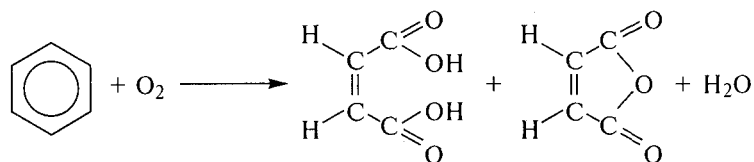
6. *Гидрирование.* Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni , Pt , Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомологи бензола — в производные циклогексана:



7. *Радикальное галогенирование.* Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму *только* под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (*гексахлоран*) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$:

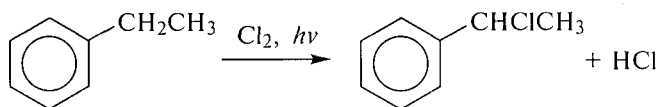


8. *Окисление кислородом воздуха.* По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании (400°C) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:

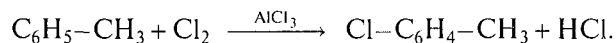


Химические свойства гомологов бензола. Гомологи бензола имеют целый ряд особых химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное кольцо, и наоборот.

Реакции в боковой цепи. По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по свободно-радикальному механизму. Поэтому в отсутствие катализатора при нагревании или УФ-облучении идет радикальная реакция замещения в боковой цепи. Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что замещается *всегда* атом водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом (α -атома углерода).



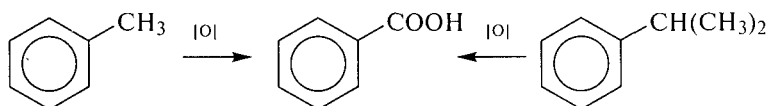
Замещение в бензольном кольце возможно только *по механизму* S_E в присутствии катализатора AlCl_3 :



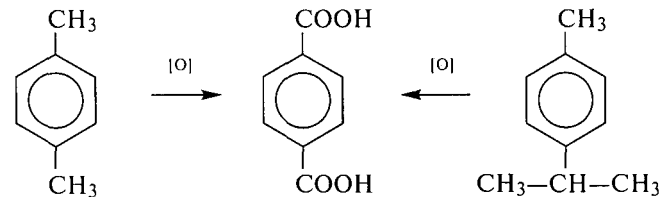
Ниже вы узнаете, какие из трех изомеров хлортолуола образуются в этой реакции.

При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей боковые цепи окисляются. Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается; за исключением α -атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:



Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

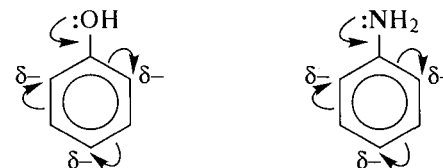
В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через индуктивный эффект (см. § 17). В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие *мезомерного эффекта*.

Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе π -связей, называется мезомерным (M) эффектом.

В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

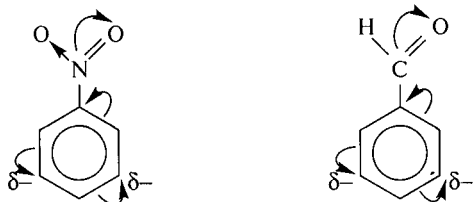
Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): электронодонорные и электроноакцепторные.

Электронодонорные заместители проявляют $+M$ - или $+I$ -эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся гидроксильная группа $-\text{OH}$ и аминогруппа $-\text{NH}_2$. Неподеленная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредоточивается в *орто*- и *пара*-положениях:



Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют *+I*-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

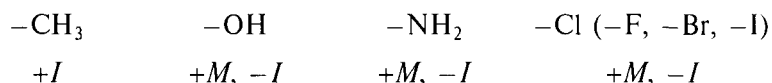
Электроноакцепторные заместители проявляют *-M*-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся нитрогруппа $-\text{NO}_2$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, альдегидная $-\text{CHO}$ и карбоксильная $-\text{COOH}$ группы. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в *мета*-положениях:



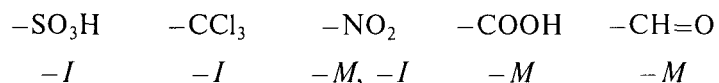
Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, $-\text{CCl}_3$) проявляют *-I*-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют *правилами ориентации*.

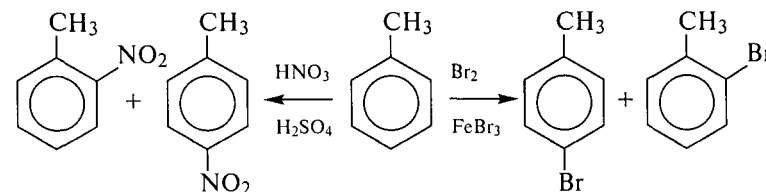
Заместители, обладающие *+I*-эффектом или *+M*-эффектом, способствуют электрофильному замещению в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) первого рода*:



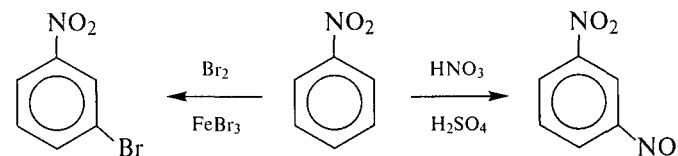
Заместители, обладающие *-I*-эффектом или *-M*-эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) второго рода*:



Например, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в *пара*- и *орто*-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в *мета*-положение:



Помимо ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензольного кольца: ориентанты *1-го* рода (кроме галогенов) *облегчают* вступление второго заместителя; ориентанты *2-го* рода (и галогены) *затрудняют* его.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

941. Напишите схему получения бензола из циклического насыщенного углеводорода.
942. Объясните, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.
943. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} и назовите их по систематической номенклатуре.
944. Приведите уравнение реакции дегидрирования метилциклогексана.
945. Приведите примеры изомерных гомологов бензола, различающихся положением замещающих групп.
946. Приведите уравнения реакций, необходимых для превращений: гексан \rightarrow бензол \rightarrow циклогексан.
947. Приведите уравнения реакций, необходимых для превращений: ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow гексахлорциклогексан.

948. Чем отличаются по химическим свойствам гомологи бензола от самого бензола? Приведите необходимые уравнения реакций.

949. Легкокипящая бесцветная жидкость А со своеобразным запахом, нерастворимая в воде, способна реагировать с хлором с образованием разных соединений в зависимости от условий. При освещении образуется только соединение В, в присутствии катализатора — 2 вещества — жидкость С и газ, образующий при пропускании через водный раствор нитрата серебра белый осадок. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

950. При освещении смеси хлора с парами легкокипящей бесцветной жидкости А образуется только твердое соединение В; взаимодействие тех же веществ в присутствии катализатора дает 2 вещества — жидкость, С и газ, образующий при пропускании через водный раствор нитрата серебра белый осадок. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

951. Углеводород А, подвергаясь одновременному дегидрированию и циклизации, превращается в соединение В, которое способно при воздействии смеси концентрированных серной и азотной кислот образовывать С — взрывчатое вещество. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

Уровень 2

952. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_9H_{12} .

953. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ — только одно монобромпроизводное.

954. Ароматический углеводород состава C_8H_{10} при окислении раствором перманганата калия при нагревании с последующим подкислением реакционной смеси превратился в соединение состава $C_7H_6O_2$. Определите строение исходного углеводорода и продукта реакции.

955. Имеется смесь бензола и стирола (фенилэтилена). Как из этой смеси выделить бензол?

956. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получен толуол. Укажите необходимые условия протекания реакций.

957. Напишите уравнение реакций взаимодействия толуола с перманганатом калия: а) в водной среде при нагревании; б) в кислой среде.

958. При действии бромной воды на антралиловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

959. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на салициловый (2-гидроксibenзойный) альдегид получена смесь моно- и динитропроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

960. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций (см. задачу № 60 гл. 4).

961. Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

962. В трех запаянных ампулах находятся три разных жидкости: бензол, гептан, стирол (винилбензол). Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

963. Углеводород А, получающийся из гептана в присутствии платинового катализатора, реагирует с азотной кислотой с образованием вещества состава $C_7H_5N_3O_6$. При кипячении вещества А с кислым раствором перманганата калия оно превращается в соединение состава $C_7H_6O_2$. Установите строение А и напишите уравнения упомянутых реакций.

964. Какое строение может иметь вещество состава C_7H_7Cl , если при его окислении образуются: а) бензойная кислота; б) *o*-хлорбензойная кислота?

965. При пропускании паров вещества А над нагретым платиновым катализатором образуется жидкость В со своеобразным запахом и газ, объем паров которого в 4 раза превышает объем паров вещества А. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот из В образуется С — тяжелая желтоватая

жидкость с запахом горького миндаля. Плотность паров вещества С почти в 3 раза больше плотности пропена. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнение реакций.

966. Рассчитайте, какая масса *n*-гептана потребуется для получения из него толуола в процессе циклизации и дегидрирования, чтобы выделившегося при этом водорода было достаточно для гидрирования 84 г гексена-1. Какая масса толуола при этом получится?

967. Смесь бензола и циклогексена обесцвечивает 75 г бромной воды с массовой долей брома 3,2%. При сжигании такого же количества исходной смеси в избытке кислорода образовавшиеся продукты пропустили через избыток известковой воды и получили 21 г осадка. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

Уровень 3

968. Напишите структурные формулы всех соединений, в состав которых входят только бензольное кольцо, одна нитрогруппа и два метильных радикала.

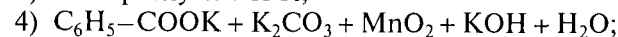
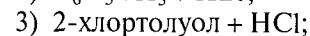
969. Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих углеводородов: а) гептан; б) 2-метилгексан; в) октан; г) 4-метилгептан; д) 2,5-диметилгексан; е) 2-метил-5-этилгептан.

970. Какие вещества получатся при алкилировании бензола: а) пропиленом; б) изобутином; в) α, β-диметиленом? Объясните, почему кислоты катализируют эти реакции.

971. Как, используя только неорганические вещества, можно получить: а) этилбензол; б) стирол; в) 1-хлор-2-нитробензол; г) 1-хлор-3-нитробензол? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

972. Углеводороды состава а) C₈H₆ и б) C₉H₈ обесцвечивают бромную воду, при окислении образуют бензойную кислоту, с аммиачным раствором нитрата серебра дают осадок. Напишите структурные формулы этих углеводородов.

973. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

974. Смесь циклогексена и циклогексана может обесцветить 320 г 10%-ного раствора брома в CCl₄. Определите массовые доли углеводородов в смеси, если известно, что при ее полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для исчерпывающего гидрирования 11,2 л (н. у.) бутадиена.

975. Плотность по озону газовой смеси, состоящей из паров бензола и водорода, до пропускания через контактный аппарат для синтеза циклогексана была равна 0,2, а после пропускания стала равна 0,25. Определите объемную долю паров циклогексана в реакционной смеси и процент превращения бензола в циклогексан.

976. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получено 23,4 г бензола и выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Известно, что исходная смесь может присоединить 16 г брома. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

977. Смесь бензола, циклогексена и циклогексана при обработке бромной водой присоединяет 16 г брома; при каталитическом дегидрировании исходной смеси образуется 39 г бензола и водород, объем которого в 2 раза меньше объема водорода, необходимого для полного гидрирования исходной смеси углеводородов. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

978. При окислении смеси бензола и толуола раствором перманганата калия при нагревании получено после подкисления 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите состав исходной смеси углеводородов (в % по массе).

979. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 3,78 г

дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 5,56 г дибромида. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

980. При действии на некоторое количество ненасыщенного углеводорода избытка раствора хлора в тетрахлорметане в темноте образуется 3,5 г дихлорида, а при действии избытка раствора брома в дихлорметане на то же количество исходного углеводорода получается 5,28 г дибромида. Установите структуру углеводорода.

§ 22. Спирты и фенолы

Спиртами называют соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала спирты делятся на алифатические, алициклические и ароматические, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца. Соединения у которых гидроксильная группа связана с ароматическим кольцом, называются *фенолами*.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты подразделяют на одно-, двух- и трехатомные. Двухатомные спирты часто называют *гликолями*. Спирты, содержащие несколько групп $-OH$, объединяют общим названием *многоатомные спирты*.

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты *первичные* (RCH_2OH), *вторичные* (R_2CHOH) и *третичные* (R_3COH).

Мы рассмотрим только алифатические спирты (далее — просто спирты) и фенолы.

Спирты

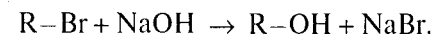
Структурная изомерия предельных спиртов определяется строением углеродной цепи и положением гидроксильной группы в цепи. Изомерия двух и трехатомных спиртов, кроме того, определяется взаимным расположением гидроксильных групп.

По систематической номенклатуре названия спиртов образуют, добавляя суффикс *-ол* к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа.

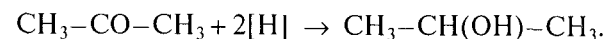
Физические свойства спиртов зависят от строения углеводородного радикала, количества гидроксильных групп и их положения. Первые представители гомологического ряда спиртов — жидкости, высшие — твердые вещества. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает. Высшие спирты практически нерастворимы в воде. Спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению с углеводородами, что объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования достаточно прочных водородных связей.

Способы получения. 1. *Получение из алкенов.* Гидратация алкенов протекает по механизму электрофильного присоединения по правилу Марковникова (см. § 19). Это один из наиболее важных промышленных способов получения спиртов.

2. *Получение из галогенопроизводных.* Галогеналканы гидролизуются под действием *водных* растворов щелочей. Реакция протекает по механизму *нуклеофильного замещения*:



3. *Восстановление карбонильных соединений.* При восстановлении *альдегидов* образуются *первичные* спирты, при восстановлении *кетонов* — *вторичные*:



4. *Действие реактивов Гриньяра на карбонильные соединения* (см. § 23).

Химические свойства. Различают два основных типа реакций спиртов с участием функциональной группы $-OH$:

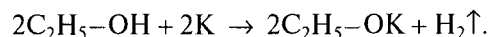
1) реакции с разрывом связи $O-H$: а) взаимодействие спиртов с щелочными и щелочноземельными металлами с образованием алкоксидов; б) реакция спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием сложных эфиров; в) окисление спиртов под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений. Скорость реакций, при которых разрывается связь $O-H$, уменьшается в ряду: первичные спирты > вторичные > третичные;

2) реакции, сопровождающиеся разрывом связи $C-O$: а) каталитическая дегидратация с образованием алкенов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная

дегидратация); б) замещение группы –ОН галогеном, например при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов. Скорость реакций, при которых разрывается связь С–О, уменьшается в ряду: третичные спирты > вторичные > первичные.

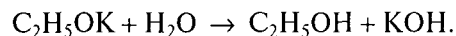
Спирты являются *амфотерными* соединениями.

1. *Кислотные* свойства спиртов выражены очень слабо. Низшие спирты бурно реагируют с щелочными металлами:



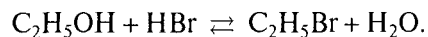
С увеличением длины углеводородного радикала скорость этой реакции замедляется.

В присутствии следов влаги образующиеся алкоголяты разлагаются до исходных спиртов:



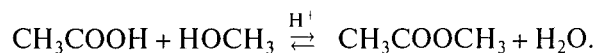
Это доказывает, что *спирты — более слабые кислоты, чем вода.*

2. Слабые *основные* свойства спиртов обусловлены наличием неподеленной электронной пары на атоме кислорода и проявляются в обратимых реакциях с галогеноводородами:



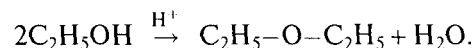
Положение равновесия зависит от соотношения реагентов.

3. *Образование сложных эфиров* протекает по механизму нуклеофильного присоединения-отщепления:

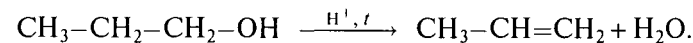


В качестве нуклеофила выступает молекула спирта, атакующая атом углерода карбоксильной группы, несущий частичный положительный заряд. Отличительной особенностью этой реакции является то, что замещение протекает у атома углерода, находящегося в состоянии *sp*²-гибридизации.

4. *Межмолекулярная дегидратация* спиртов. При нагревании спирта в присутствии каталитических количеств сильной кислоты происходит отщепление молекулы воды от двух молекул спирта и образуется *простой эфир*:



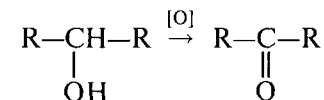
5. *Реакция элиминирования, или внутримолекулярной дегидратации*, была рассмотрена в разделе «Получение алкенов» (§ 19). Реакция 5, конкурентная реакции 4, становится преобладающей при использовании больших количеств кислоты:



6. *Реакции окисления.* Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые, в свою очередь, могут окисляться в карбоновые кислоты:



Вторичные спирты окисляются в кетоны:



Третичные спирты более устойчивы к окислению. При действии на них сильных окислителей может происходить расщепление углеродного скелета молекулы третичного спирта с образованием карбоновых кислот и кетонов с меньшим числом углеродных атомов, чем в молекуле исходного третичного спирта. Окисление обычно проводят дихроматом или перманганатом калия с серной кислотой.

Многоатомные спирты

Двух- и трехатомные спирты получают теми же способами, что и одноатомные. В качестве исходных соединений могут быть использованы алкены, галогенопроизводные и другие соединения.

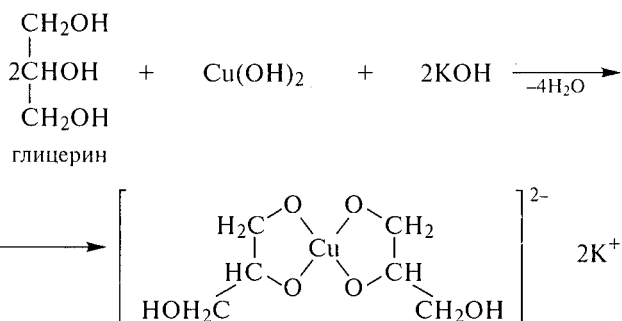
Общим методом синтеза гликолей является окисление алкенов перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде (см. § 15).

Для двух- и трехатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. Однако в их химических свойствах есть особенности, обусловленные присутствием в молекуле двух и более гидроксильных групп.

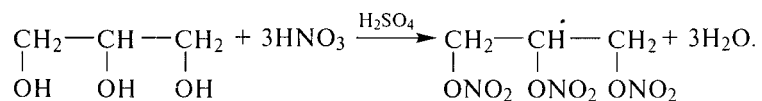
Кислотность многоатомных спиртов выше, чем одноатомных, что объясняется наличием в молекуле дополнительных гидроксильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. Поэтому многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, *реагируют с щелочами*, образуя соли. По аналогии с алкоголятами соли двухатомных спиртов называют гликолятами, а трехатомных — глицератами.

При взаимодействии гидроксида меди (II) с глицерином и другими многоатомными спиртами происходит растворение гидроксида и образуется комплексное соединение синего цвета. Эта реакция используется для обнаружения многоатомных спиртов,

имеющих гидроксильные группы при соседних атомах углерода $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$:



Для многоатомных спиртов характерно образование сложных эфиров (см. § 24). В частности, при реакции глицерина с азотной кислотой в присутствии катализатора (серная кислота) образуется тринитрат глицерина (*нитроглицерин*):



Фенолы

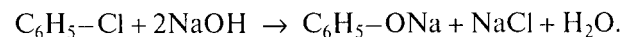
Названия фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название «фенол». Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей функцией), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера.

Монозамещенные производные фенола, например метилфенол (крезол), могут существовать в виде трех структурных изомеров — *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов.

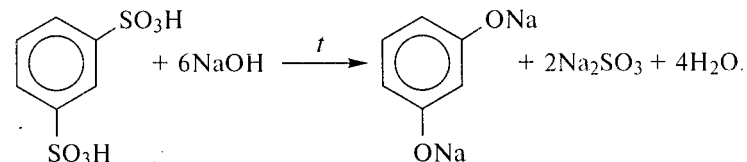
Физические свойства. Фенолы в большинстве своем — кристаллические вещества (*мета*-крезол — жидкость) при комнатной температуре. Они обладают характерным запахом, довольно плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в водных растворах щелочей (см. ниже). Фенолы образуют прочные водородные связи и имеют довольно высокие температуры кипения.

Способы получения. 1. *Получение из галогенбензолов.* При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением полу-

чают *фенолят* натрия, при дальнейшей обработке которого кислотой образуется фенол:

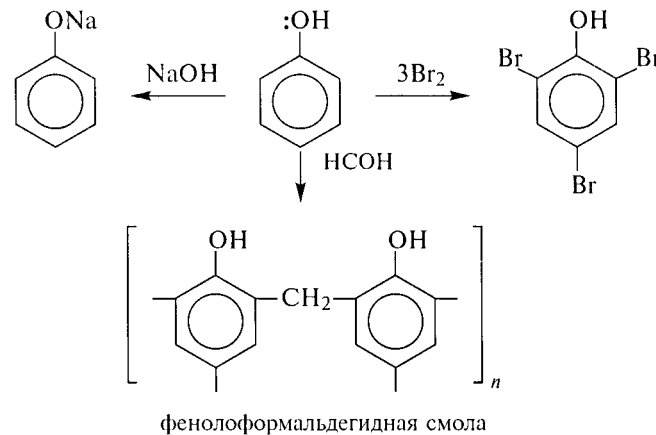


2. *Получение из ароматических сульфокислот* (см. реакцию 3 в разделе «Химические свойства бензола», § 21). Реакция проводится при сплавлении сульфокислот с щелочами. Первоначально образующиеся феноксиды обрабатывают сильными кислотами для получения свободных фенолов. Метод обычно применяют для получения многоатомных фенолов:

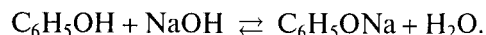


Химические свойства. В фенолах *p*-орбиталь атома кислорода образует с ароматическим кольцом единую π -систему. Вследствие такого взаимодействия электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Полярность связи $\text{O}-\text{H}$ увеличивается, и водород OH -группы становится более реакционноспособным и легко замещается на металл даже при действии щелочей (в отличие от предельных одноатомных спиртов).

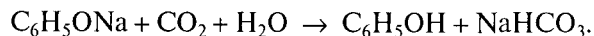
Кроме того, в результате такого взаимного влияния в молекуле фенола увеличивается реакционная способность бензольного кольца в *орто*- и *пара*-положениях в реакциях электрофильного замещения (галогенирования, нитрования, поликонденсации и т.д.):



1. *Кислотные свойства* фенола проявляются в реакциях со щелочами (сохранилось старинное название «карболовая кислота»):

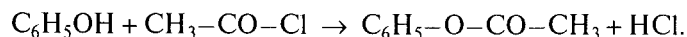


Фенол, однако, является очень слабой кислотой. При пропускании через раствор фенолятов углекислого или сернистого газов выделяется фенол — такая реакция доказывает, что фенол — более слабая кислота, чем угольная и сернистая:

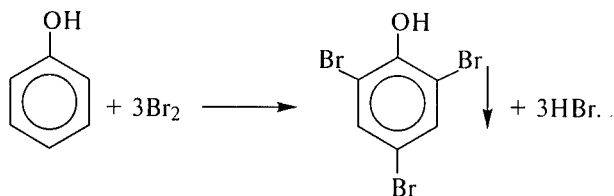


Кислотные свойства фенолов ослабляются при введении в кольцо заместителей I рода и усиливаются при введении заместителей II рода.

2. *Образование сложных эфиров.* В отличие от спиртов фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них карбоновых кислот; для этого используются хлор-ангидриды кислот:



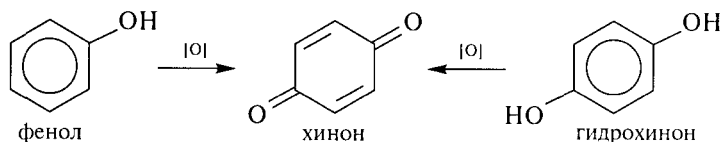
3. *Галогенирование.* При действии на фенол бромной воды (сравните с условиями бромирования бензола — § 21) образуется осадок 2,4,6-трибромфенола:



Это — *качественная реакция* для обнаружения фенола.

4. *Нитрование.* Под действием 20%-ной азотной кислоты фенол легко превращается в смесь *орто*- и *пара*-нитрофенолов. Если нитровать фенол концентрированной азотной кислотой, то образуется 2,4,6-тринитрофенол — сильная кислота (пикриновая).

5. *Окисление,* фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. Так, при стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет. При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является хинон. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона образуется хинон:



ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

981. Приведите примеры изомерных спиртов, отличающихся строением углеродного скелета.

982. Напишите структурные формулы изомерных третичных одноатомных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$.

983. Объясните, почему спирты, в отличие от углеводов, растворяются в воде.

984. Напишите уравнение реакции метанола с натрием.

985. Напишите общую формулу спиртов, способных окисляться в альдегиды.

986. Напишите уравнение реакции этанола с бромоводородом. В каких условиях она протекает?

987. Какие спирты можно получить из углеводов состава C_4H_8 ?

988. Как можно отличить этиловый спирт от глицерина? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

989. Напишите структурную формулу двухатомного спирта состава $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$, содержащего три метильные группы.

990. Вещество А представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющуюся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрированной серной кислоты образуется газ В легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, В образует тяжелую жидкость С. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

991. Какие соединения называются фенолами? Приведите формулу гомолога фенола.

992. Укажите основные отличия свойств спиртов и фенолов.

993. Как разделить химическим способом бутанол и фенол?

994. Почему фенолы проявляют в большей степени кислотные свойства, чем спирты? Какой реакцией это можно подтвердить?

995. В чем причина большей реакционной способности бензольного ядра у фенолов по сравнению с ароматическими углеводородами? Какой реакцией это можно подтвердить?

996. Напишите структурные формулы изомерных ароматических соединений состава C_7H_8O . Определите, к какому классу органических соединений принадлежит каждый из изомеров.

997. Приведите формулу какого-либо фенола, содержащего две гидроксильные группы.

998. Из представленных формул выберите те, которые могут отвечать фенолам: C_6H_6O ; $C_6H_6O_3$; $C_6H_{12}O$; C_7H_8O ; $C_7H_{14}O$; $C_6H_{14}O$. Напишите структурные формулы выбранных фенолов. Сколько изомеров существует для каждого из них?

999. Как очистить анилин от примеси фенола? Ответ поясните схемой реакции.

1000. Вычислите массу простого эфира, которая получится из 25 г метанола, если реакция дегидратации протекает с 80%-ным выходом.

1001. Из 18,4 г этанола было получено 6,0 г простого эфира. Вычислите выход продукта в реакции дегидратации.

1002. Вычислите массу фенола, которую можно получить из 1500 г 25%-ного раствора фенолята натрия. Каким веществом следует обработать имеющийся раствор? Напишите уравнение реакции.

Уровень 2

1003. Приведите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: альдегид \rightarrow спирт \rightarrow простой эфир. Исходное соединение содержит 3 атома углерода.

1004. Как из пропанола-1 получить пропанол-2, из валерианового альдегида — пентанол-3?

1005. Приведите формулы всех простых эфиров с неразветвленными углеродными цепями, изомерных метилбутанолу.

1006. В трех пробирках находятся три водных раствора: метанола, муравьиной кислоты, формальдегида. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

1007. Сравните кислотные свойства этанола, этиленгликоля и глицерина.

1008. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

1009. Приведите уравнение реакции взаимодействия глицерина с концентрированной соляной кислотой. Напишите структурные формулы продуктов реакции.

1010. Полученное из глюкозы соединение А C_2H_6O в реакции с натрием образует соединение C_2H_5NaO , с концентрированной серной кислотой при нагревании — два вещества: C_2H_4 и $C_4H_{10}O$, одно из которых реагирует с бромной водой и перманганатом калия. Реагируя с подкисленным раствором дихромата натрия, вещество А превращается в летучее соединение C_2H_4O . Назовите соединение А и напишите уравнения упомянутых реакций.

1011. Соединение А $C_5H_{12}O$ реагирует с натрием и окисляется в соединение состава $C_5H_{10}O_2$. При нагревании А сконцентрированной серной кислотой образуется единственный продукт состава $C_{10}H_{22}O$. Предложите структуру А и напишите схемы упомянутых реакций.

1012. Приведите все возможные структурные формулы вещества А $C_4H_{10}O$, которое при взаимодействии с бромоводородом превращается в В C_4H_9Br . В реагирует со спиртовым раствором гидроксида калия и превращается в вещество С C_4H_8 . С взаимодействует с водой в присутствии фосфорной кислоты с образованием соединения состава $C_4H_{10}O$. Продукты окисления А не дают реакции «серебряного зеркала». Напишите уравнения упомянутых реакций.

1013. Два газа А (простое вещество) и В (сложное вещество) вступают между собой в реакцию при температуре 300 °С и давлении 10 МПа (катализаторы — оксиды цинка, хрома, меди). Образующееся соединение С вступает в реакцию межмолекулярной дегидратации, образуя при этом летучую жидкость. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1014. Является ли реакция нитрования фенола окислительно-восстановительной? Если да, то назовите окислитель и восстановитель.

1015. Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана 2,4,6-трибромфенол.

1016. Некоторое органическое вещество может вступать в реакцию этерификации, но не обладает явно выраженными кислотными свойствами, не взаимодействует с бромом при н. у. Установите возможную формулу этого вещества, если известно, что при сжигании его образуется 2,64 г оксида углерода (IV) и 1,44 г воды.

1017. Какой объем при температуре 25 °С и давлении 100 кПа займет простой эфир, образующийся с количественным выходом из 40 мл метанола (плотность 0,8 г/мл)?

1018. Вещество, в состав молекулы которого входят три атома углерода, восемь атомов водорода и один атом кислорода, при окислении оксидом меди (II) превращается в соединение, которое при взаимодействии с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделяет 21,6 г осадка. Какой из трех изомеров исходного соединения и в какой массе был взят? Все процессы протекают с количественным выходом.

1019. При дегидратации насыщенного одноатомного спирта и последующей обработке образовавшегося соединения избытком бромоводорода получено 65,4 г бромида с выходом 75% от теоретического. При взаимодействии того же количества спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). Определите, какой был взят спирт.

1020. Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромоводородной кислоты с образованием 9,84 г продукта (выход 80% от теоретического), имеющего в парах плотность по водороду 61,5. Определите строение этого соединения и его массу, вступившую в реакцию.

1021. К 300 г 1,5%-ного раствора гидроксида калия добавили метилфенол; вещества прореагировали полностью. Определите массовую долю образовавшегося вещества в растворе.

1022. При нагревании 23 г этанола с концентрированной серной кислотой образовались два органических соединения. Одно из них (газообразное) может обесцветить 40 г 40%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Второе соединение представляет собой легкокипящую жидкость. Какие вещества и в каком количестве образовались? Этанол в реакцию вступил полностью.

1023. При полном окислении одноатомного спирта образуется кислота, для нейтрализации 10 г которой требуется 27 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Установите формулу спирта, напишите структурные формулы всех его изомеров и укажите те из них, которые окисляются в кислоты.

1024. При обработке первичного предельного одноатомного спирта натрием выделилось 6,72 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется этиленовый углеводород массой 33,6 г. Установите молекулярную формулу спирта.

1025. Этиленовый углеводород присоединяет 6,72 л (н. у.) хлороводорода. При гидролизе продукта реакции водным раствором гидроксида натрия при нагревании образуется 22,2 г предельного одноатомного спирта, содержащего три метильные группы. Определите строение исходного углеводорода и полученного спирта.

1026. При межмолекулярной дегидратации 30 г одноатомного спирта неизвестного состава выделилось 3,6 г воды, причем выход реакции составил 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если известно, что в его молекуле имеются две метиленовые группы?

1027. При обработке некоторого количества одноатомного спирта неизвестного состава натрием выделилось 2,24 л газа (н. у.), а при взаимодействии образовавшегося органического вещества с избытком бромистого алкила было получено 20,4 г симметричного кислородсодержащего соединения. Какая масса спирта была взята в реакцию и каково строение спирта?

1028. При сжигании предельного одноатомного спирта объем выделившегося оксида углерода (IV) в 8 раз превосходит объем водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Определите структуру спирта, если известно, что он имеет три метильные группы.

1029. Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

1030. Для нейтрализации смеси фенола и уксусной кислоты потребовалось 23,4 мл 20%-ного раствора гидроксида калия

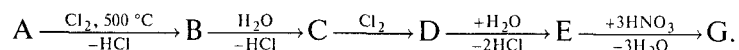
(плотность 1,2 г/мл). При взаимодействии исходной смеси с бромной водой образовалось 16,55 г осадка. Каков состав исходной смеси (в граммах)?

1031. 14,7 г смеси фенола и ароматического углеводорода — гомолога бензола — обработали бромной водой. При этом выпало 33,1 г осадка. Определите формулу углеводорода, если известно, что молярное отношение фенола к углеводороду равно 2:1. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов.

1032. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите состав исходной смеси (в % по массе).

Уровень 3

1033. Дана схема превращений:



Вещество А содержит 85,71% С и 14,29% Н (по массе), вещество D содержит 55,04% Cl по массе, G представляет собой взрывчатое вещество. Напишите формулы и названия всех веществ, приведите уравнения указанных реакций.

1034. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$;
- 2) $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$;
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

1035. Смесь изомеров трехатомных спиртов с четырьмя атомами углерода в молекуле вступает в реакцию этерификации с уксусной кислотой в молярном соотношении 1 : 1. Напишите формулы всех возможных изомерных продуктов этой реакции.

1036. Соединение А — белое кристаллическое вещество, окрашивающее пламя в фиолетовый цвет, хорошо растворимое в воде. При пропускании газа В через водный раствор вещества А про-

исходит его помутнение, связанное с образованием мало растворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочах вещества С, обладающего характерным запахом. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1037. При пропускании через прозрачный водный раствор соли А углекислого газа происходит помутнение раствора, поскольку образуется малорастворимое соединение В. При добавлении к соединению В бромной воды образуется белый осадок вещества С. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1038. Обсудите возможность протекания реакций между:

- а) пропен-2-олом-1 и хлором;
- б) фенолятом натрия и оксидом серы (IV);
- в) этанолом и серной кислотой;
- г) этиленгликолем и серной кислотой.

1039. В результате обработки 11,2 г этиленового углеводорода избытком водного раствора перманганата калия получили 18,0 г двухатомного спирта симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

1040. При действии металлического натрия на смесь массой 17,45 г, состоящую из фенола и 2-хлорэтанола, выделился водород в количестве, необходимом для восстановления оксида меди (I) массой 14,4 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1041. Смесь первых двух членов гомологического ряда предельных одноатомных спиртов обработали натрием, при этом выделилось 8,96 л газа (н. у.). При взаимодействии такого же количества смеси спиртов с бромоводородной кислотой образовалось 78,8 г смеси двух бромистых алкилов. Определите количественный состав исходной смеси спиртов (в граммах).

1042. Металлический натрий массой 5,6 г добавили к 96%-ному водному раствору этанола объемом 112,5 мл (плотность 0,8 г/мл). Определите массовые доли веществ в растворе по окончании реакции.

1043. Какой объем 9,4%-ного раствора фенола в этаноле (плотность 0,9 г/мл) должен прореагировать с избытком металлического натрия, чтобы выделившимся водородом можно было полностью каталитически гидрировать ацетилен объемом 2,56 л (н. у.)?

1044. При пропускании сухого газообразного хлороводорода в смесь анилина, бензола и фенола выделяется осадок массой 3,9 г. После отделения осадка на нейтрализацию фильтрата было затрачено 7,2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Газ, выделяющийся при сжигании такого же количества смеси, образует с известковой водой осадок массой 90 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1045. К 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов добавили избыток натрия. Выделившийся при этом водород смешали с 4,48 л аргона (н. у.) и получили смесь с плотностью по воздуху 0,818. Вычислите массовые доли спиртов в исходной смеси.

1046. Пропен пропускали через 180 г 5%-ного раствора перманганата калия до тех пор, пока массовая доля перманганата в растворе не сравнялась с массовой долей образовавшегося органического вещества. Определите максимальную массу уксусной кислоты, способной вступить в реакцию с упомянутым органическим веществом.

1047. Имеется 10 л (н. у.) смеси формальдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,793. К продукту, полученному с количественным выходом в результате пропускания этой смеси над катализатором, добавили 4,6 г натрия. Вычислите объем выделившегося газа.

1048. При пропускании газа, образующегося при сжигании 15,4 г смеси глицерина и этиленгликоля, через суспензию 50 г карбоната кальция в 1200 мл воды последний полностью растворился. Определите объем газа (при температуре 20 °С и давлении 103 кПа), который выделится при реакции такого же количества смеси с металлическим натрием.

1049. Газ, полученный с выходом 67% при действии концентрированной серной кислоты на 50 г насыщенного одноатомного спирта, полностью поглощен 1000 г 5%-ного раствора перманганата калия, при этом выпало 26,1 г осадка. Определите молекулярную формулу спирта.

1050. Смешали равные объемы этиленгликоля (плотность 1,1 г/мл), этанола (плотность 0,8 г/мл) и пропионовой кислоты (плотность 0,99 г/мл). Какое максимальное количество натрия может прореагировать с 10 г такой смеси?

1051. При межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных молярных количествах, принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений (выход 100%). Каково строение исходных спиртов?

1052. Проба 100%-ного этанола массой 25 г пропущена при 300 °С через трубку, наполненную катализатором. Объем продуктов реакции после удаления паров воды со ставил 9,38 л при 107 °С и 101 кПа. Средняя молярная масса обезвоженных продуктов равна 58,67 г/моль. Вычислите выход каждого из продуктов реакции, учитывая, что процесс дегидратации этанола может протекать по двум путям.

1053. Пары воды смешали с этиленом в молярном отношении 3:1 при давлении 8 МПа и температуре 227 °С в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза этанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 5%. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения этилена в этанол.

1054. Для количественного дегидрирования 15,2 г смеси двух предельных одноатомных спиртов потребовалось 24 г оксида меди (II). На образовавшуюся смесь подействовали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 86,4 г осадка. Определите структуры спиртов и их количества в исходной смеси.

1055. Имеется смесь формальдегида и водорода, которая на 25% легче метана. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался метанол, в результате чего смесь стала тяжелее метана. Рассчитайте область допустимых значений для выхода реакции.

1056. При действии на 10,6 г многоатомного спирта хлороводорода, образующегося при взаимодействии 10 г хлорида натрия с избытком концентрированной серной кислоты, образуется монохлорпроизводное. Какой объем паров этанола следует добавить к 1 л паров этого монохлорпроизводного, чтобы плотность полученной газовой смеси была равна плотности оксида серы (IV) (при тех же условиях)?

§ 23. Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $>C=O$, называются карбонильными, *соединениями*, или оксосоединениями. Карбонильные соединения делятся на две большие группы — *альдегиды* и *кетоны*.

Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, связанную с атомом водорода, т.е. альдегидную группу $-CH=O$. Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами, т.е. кетонную группу.

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими.

Изомерия альдегидов связана только со строением радикалов.

Для альдегидов часто используют тривиальные названия, соответствующие названиям кислот (с тем же числом углеродных атомов), в которые альдегиды переходят при окислении. По систематической номенклатуре названия альдегидов образуют, прибавляя окончание *-аль* к названию родоначального углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей карбонильную группу, от которой и начинают нумерацию цепи. Названия ароматических альдегидов производят от родоначальной структуры ряда — бензальдегида $C_6H_5-CH=O$.

Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи.

Кетоны часто называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по систематической номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляют суффикс *-он* и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерацию начинают с ближайшего к кетонной группе конца цепи.

В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными. Поэтому кетоны, как и простые эфиры, делятся на *симметричные* и *смешанные*.

Мы рассмотрим только алифатические карбонильные соединения.

Способы получения. Исходными соединениями для получения альдегидов и кетонов могут быть углеводороды, галогенопроизводные, спирты или кислоты.

1. *Гидратация алкинов.* Взаимодействие алкинов с водой происходит в присутствии солей Hg^{2+} и дает ацетальдегид CH_3CHO в случае ацетилена и различные кетоны в случае гомологов ацетилена (см. § 20).

2. *Окисление спиртов.* При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны (см. § 22).

3. Важным промышленным способом получения *формальдегида* (метанала) является каталитическое окисление метана кислородом воздуха (см. § 18).

Физические свойства. Оксосоединения не способны образовывать водородные связи, поэтому их температуры кипения значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Например, температура кипения ацетальдегида $20^\circ C$, тогда как этанола $78^\circ C$. Температуры кипения кетонов обычно бывают несколько выше, чем изомерных им альдегидов.

В обычных условиях только формальдегид является газом. Остальные оксосоединения — жидкости или твердые вещества. Формальдегид H_2CO имеет резкий неприятный запах. Средние гомологи ряда альдегидов обладают устойчивым характерным запахом (альдегидный запах). Высшие альдегиды (C_7-C_{16}) обладают приятным запахом и широко используются в парфюмерии.

Формальдегид хорошо растворим в воде, его 40%-ный водный раствор называют *формалином*. *Ацетальдегид* (этаналь) CH_3CHO также хорошо растворим в воде.

Ацетон (пропанон, или диметилкетон) — бесцветная жидкость, хорошо растворимая в воде, спирте и эфире. Это широко используемый органический растворитель, он хорошо растворяет жиры, смолы и многие другие органические вещества.

Химические свойства. Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь сильно поляризована в силу большой электроотрицательности кислорода ($>C=O$).

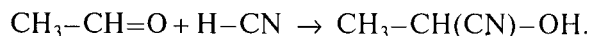
В результате на карбонильном атоме углерода возникает заметный положительный заряд. Поэтому для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения по двойной связи $C=O$. Большинство из них протекает как *нуклеофильное присоединение*.

Кроме реакции присоединения по карбонильной группе, для альдегидов характерны также реакции с участием α -атомов водорода, соседних с карбонильной группой. Их реакционная способность связана с электроноакцепторным влиянием карбонильной

группы, которое проявляется в повышенной полярности связи С–Н. Это приводит к тому, что альдегиды, в отличие от кетон, легко окисляются. Их взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра является качественной реакцией на альдегиды.

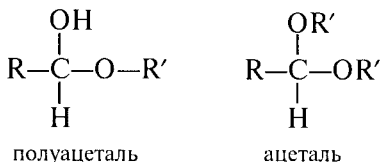
Реакции нуклеофильного присоединения. Альдегиды и кетоны, обладая электрофильным центром, способны вступать во взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Для оксосоединений наиболее характерны реакции, протекающие по механизму нуклеофильного присоединения, обозначаемому A_N (от англ. addition nucleophilic).

1. **Реакция с циановодородной (синильной) кислотой.** Реакция имеет важное значение в органической химии. Во-первых, в результате реакции можно удлинить углеродную цепь; во-вторых, продукты реакции — гидроксинитрилы — служат исходными соединениями для синтеза гидроксикарбоновых кислот:

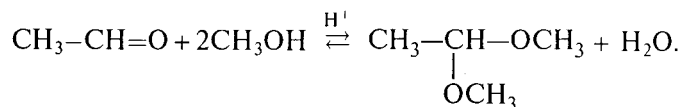


2. **Взаимодействие со спиртами.** Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали и ацетали.

Полуацеталими называются соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную и алкоксильную группы. **Ацетали** — это соединения, содержащие при одном атоме углерода две алкоксильные группы:

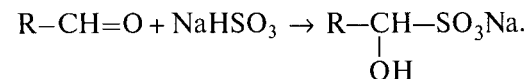


Реакцию получения ацеталей широко используют в органических синтезах для «защиты» активной альдегидной группы от нежелательных реакций:



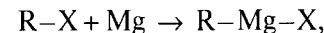
Особенно важное значение подобные реакции имеют в химии углеводов (см. § 25).

3. **Присоединение гидросульфитов** служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде, поскольку полученное сульфопроизводное очень легко гидролизуется:



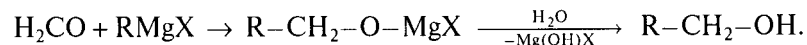
4. **Присоединение реактива Гриньяра.** В органическом синтезе чрезвычайно часто используется реактив Гриньяра — одно из простейших металлоорганических соединений.

При добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний переходит в раствор и образуется реактив Гриньяра:

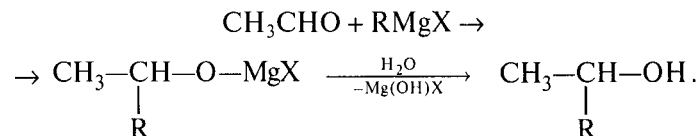


где R — алкильный или арильный радикал, X — галоген.

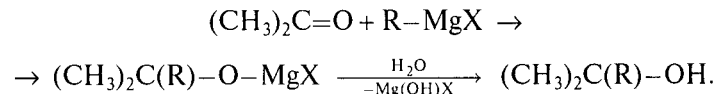
а) Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой *первичный спирт* (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой:



б) При использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены *вторичные спирты*:



в) Взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают *третичные спирты*:



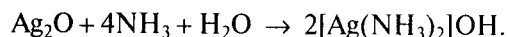
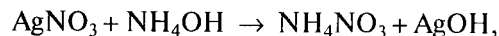
5. **Восстановление оксосоединений** — см. § 22.

6. **Реакции окисления.** Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды легко (значительно легче, чем спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие мягкие окислители, как оксид серебра и гидроксид меди (II).

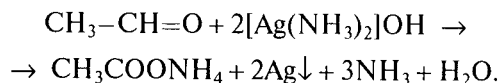
Кетоны к действию окислителей инертны, в частности они не окисляются кислородом воздуха. Кетоны реагируют только с очень сильными окислителями, способными разорвать углерод-углеродные связи в их молекуле.

а) Одной из качественных реакций для обнаружения альдегидной группы является реакция «серебряного зеркала» — окисление альдегидов оксидом серебра.

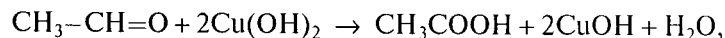
Оксид серебра всегда готовят непосредственно перед опытом, добавляя к раствору нитрата серебра раствор гидроксида аммония:



В растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение, при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция. Альдегид окисляется в соответствующую кислоту (точнее, в ее аммонийную соль), а комплексный катион восстанавливается до металлического серебра, которое дает блестящий налет на стенках пробирки — «серебряное зеркало»:



б) Другая качественная реакция на альдегиды заключается в окислении их гидроксидом меди (II). При окислении альдегида светло-голубой гидроксид меди (II) превращается в желтый гидроксид меди (I) при комнатной температуре. Если подогреть раствор, то гидроксид меди (I) превращается в оксид меди (I) красного цвета, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок:



7. Реакции поликонденсации — см. схему реакции фенола с формальдегидом в § 22.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

1057. Какой простейший альдегид имеет изомеры?

1058. В чем заключается разница в электронном строении двойной связи в альдегидах и алкенах?

1059. Объясните, почему температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле.

1060. Укажите основные отличия химических свойств альдегидов и кетонов.

1061. Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.

1062. Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

1063. Напишите схему реакции гидрирования ацетона. Назовите полученный продукт.

1064. С помощью какой реакции можно отличить ацетон от изомерного ему карбонильного соединения?

1065. Определите строение соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

1066. Какие спирты образуются при восстановлении водородом в присутствии никелевых катализаторов следующих веществ: а) масляного альдегида; б) 2-метилпентанона-3?

1067. Приведите уравнение реакции с участием альдегида, в результате которой образуется двухатомный спирт.

1068. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачена 5,6 л кислорода (н. у.).

Уровень 2

1069. Напишите структурные формулы всех изомеров состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

1070. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все возможные предельные альдегиды состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

1071. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в ряд по убыванию активности в реакциях с нуклеофильными реагентами: а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$; б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$; в) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$; г) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$; д) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.

1072. Напишите уравнение реакции гидролиза 1,1-дибром-3-метилпентана.

1073. Напишите уравнение реакции присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду.

1074. Приведите механизм реакции присоединения циановодородной кислоты к пропионовому альдегиду.

1075. Напишите уравнения реакции присоединения воды к трихлоруксусному альдегиду. Объясните, почему продукт обладает большей устойчивостью, чем гидрат формальдегида.

1076. Какие вещества образуются при действии хлорида фосфора (V) на следующие соединения: а) пропаналь; б) бутанон; в) бензофенон?

1077. Бесцветный газ А, немного легче воздуха, почти не имеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение В. При пропускании паров вещества В вместе с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется соединение С, обладающее наркотическим действием. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

1078. Бесцветный газ А, немного легче воздуха, почти не имеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение В. Взаимодействуя с гидроксидом меди (II), это соединение окисляется до вещества С, водный раствор которого имеет кислую реакцию. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1079. Вещество А вступает в реакцию «серебряного зеркала». Окислением А получают соединение В, которое вступает в реакцию с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты; при этом образуется С — вещество, обладающее приятным запахом. При сгорании вещества С образуется углекислого газа в 1,5 раза больше, чем при сгорании вещества В. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1080. С помощью каких реакций можно получить бутанон из бутанола-1?

1081. Соединение неизвестного строения состава $C_4H_8Cl_2$ нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органи-

ческое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $C_4H_8O_2$. Определите строение исходного соединения.

1082. Вещество состава $C_5H_{10}O$ не реагирует со свежесажженным гидроксидом меди (II) в присутствии NaOH. При частичном восстановлении водородом в присутствии катализаторов гидрирования оно превращается во вторичный спирт симметричного строения, а при полном восстановлении — в *n*-пентан. Определите строение исходного соединения и назовите его по систематической номенклатуре.

1083. На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропеналя. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

1084. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: бутан, пропен, формальдегид. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно надежно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

1085. Вычислите массу карбида кальция, содержащего 20% примесей, необходимую для двухстадийного синтеза ацетальдегида (выход продукта на каждом этапе равен 80%). Требуется получить 20 кг 20%-ного раствора альдегида.

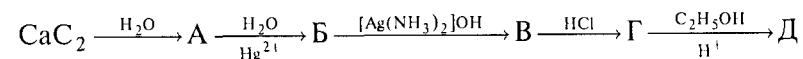
1086. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н. у.). Определить состав смеси альдегидов (в % по массе).

Уровень 3

1087. Получите при помощи реакций Гриньяра бутанол-2 и 2-метилбутанол-1. Рассмотрите механизм реакций.

1088. Какие карбонильные соединения получают при пиролизе смесей кальциевых солей следующих кислот: а) муравьиной и пропионовой; б) уксусной и изовалериановой?

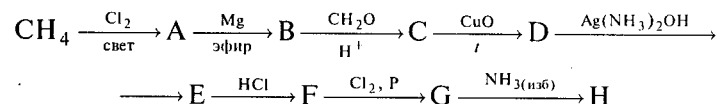
1089. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



1090. Обсудите возможность протекания реакции между:

- акриловым альдегидом и перманганатом калия;
- пропаналем и этандиолом-1,2;
- ацетальдегидом и фенолом;
- пропеналем и хлором.

1091. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1092. Природное соединение состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ дает реакцию «серебряного зеркала», при действии метанола в присутствии каталитического количества хлороводорода образует монометильный эфир, а при нагревании с иодоводородной кислотой и фосфором превращается в 2-иодпентан. Предположите возможную структурную формулу исходного вещества и продуктов его превращений. Составьте уравнение реакции образования 2-иодпентана из данного вещества.

1093. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н. у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

1094. К 1,17 г смеси альдегида и пропанола-1 добавили аммиачный раствор 5,8 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

1095. При взаимодействии 12,5 г смеси соединений, образующейся при каталитическом окислении метилового спирта и не содержащей CO_2 , с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделилось 43,2 г осадка, а при обработке такого же количества той же смеси избытком карбоната бария выделилось 1,12 л газа (н. у.). Рассчитайте, сколько процентов метилового спирта осталось в смеси, полученной при его окислении.

1096. Смесь формальдегида и водорода с плотностью по водороду 4,5 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность по водороду охлажденной до 0°C смеси стала равной 3. Рассчитайте выход продукта реакции.

1097. При окислении 1 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовались 46,0 г K_2CO_3 , 66,7 г KHCO_3 , 116,0 г MnO_2 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

1098. 28,2 г фенола нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молекулярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно и фенол полностью вступает в реакцию.

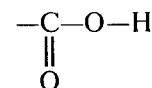
1099. Пары 1,2 моль одноатомного первичного спирта пропустили с воздухом над раскаленной медной сеткой. Реакционную смесь охладили и пропустили в аммиачный раствор оксида серебра. Образовавшийся осадок массой 129,6 г отфильтровали. Раствор подкислили, проэкстрагировали эфиром и полученную после отгонки эфира смесь нагрели с концентрированной серной кислотой. При этом получили 52,8 г сложного эфира. Какой спирт был взят? С каким выходом протекало его окисление и какой эфир был получен?

1100. При окислении предельного одноатомного спирта А получили 32,5 г смеси, состоящей из исходного спирта, альдегида и монокарбоновой кислоты (их молярные отношения 1:2:3). К этой смеси веществ добавили избыток водного раствора гидрокарбоната натрия. При этом выделилось 3,36 л газа (н. у.). Определите качественный и количественный состав смеси, полученной в результате окисления спирта А.

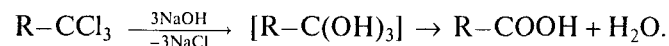
§ 24. Карбоновые кислоты. Сложные эфиры. Жиры

24.1. Карбоновые кислоты

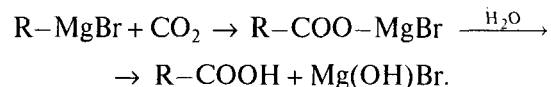
Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие карбоксильную группу



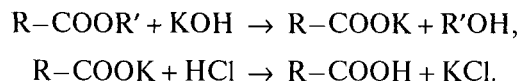
2. Другой общий способ — гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:



3. Взаимодействие реактива Гриньяра с CO_2 :



4. Гидролиз сложных эфиров (см. ниже):



5. Гидролиз ангидридов кислот:

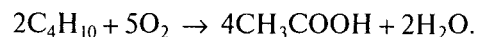


6. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения.

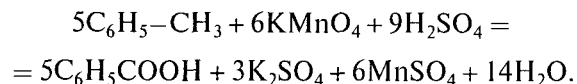
Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



Уксусную кислоту получают в промышленных масштабах каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:



Для получения бензойной кислоты можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия (см. § 21):



Физические свойства. Насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты образуют гомологический ряд, который характеризуется общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$. Низшие члены этого ряда (C_1-C_9) представляют собой жидкости, обладающие характерным острым запахом. Средние представители ряда — вязкие, «маслообразные» жидкости; начиная с C_{10} — твердые вещества.

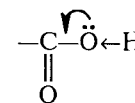
Кислоты, содержащие 1–3 углеродных атома, неограниченно смешиваются с водой. С дальнейшим ростом углеводородного

радикала растворимость монокарбоновых кислот уменьшается, твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются.

Ненасыщенные кислоты, как правило, жидкости.

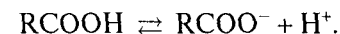
Все дикарбоновые и ароматические кислоты при комнатной температуре — кристаллические вещества.

Строение. Карбоксильная группа $COOH$ состоит из карбонильной группы $C=O$ и гидроксильной группы OH , которые оказывают взаимное влияние друг на друга. В группе CO атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе OH . При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и связь $O-H$ ослабляется (увеличиваются кислотные свойства):



В свою очередь, группа OH «гасит» положительный заряд на группе CO , которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

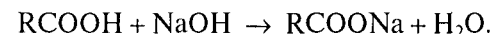
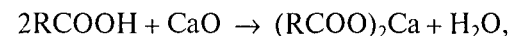
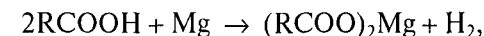
Химические свойства. 1. *Диссоциация кислот.* В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



Однако указанное выше равновесие диссоциации сильно смещено влево, поэтому карбоновые кислоты, как правило, слабые кислоты.

Вследствие взаимного влияния атомов в молекулах дикарбоновых кислот они являются более сильными, чем одноосновные.

2. *Образование солей.* Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот: реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями:

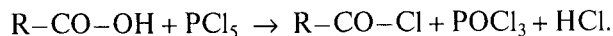


Карбоновые кислоты — слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей.

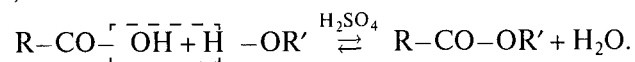
3. *Образование функциональных производных.* При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группами (X)

образуются функциональные производные кислот, имеющие общую формулу $R-CO-X$; здесь R означает алкильную либо арильную группу.

Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора (V) на кислоты:

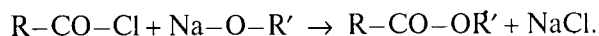


Сложные эфиры образуются при нагревании кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты (*обратимая реакция этерификации*):

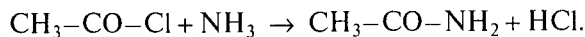


Механизм реакции этерификации был установлен методом «меченых атомов».

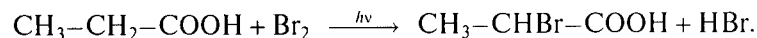
Сложные эфиры можно также получить при взаимодействии хлорангидридов кислот и алкоголятов щелочных металлов:



Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводят к образованию *амидов*:



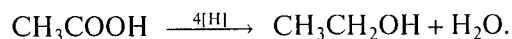
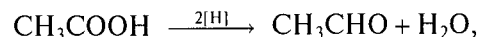
4. *Ряд свойств карбоновых кислот обусловлен наличием углеводородного радикала.* Так, при действии галогенов на свету образуются α -галогензамещенные кислоты:



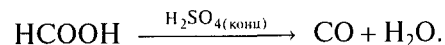
Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям *присоединения*.

5. *Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот.*

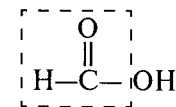
Карбоновые кислоты при действии восстановителей способны превращаться в альдегиды или спирты:



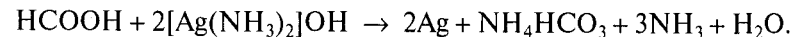
Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот. *Исключение составляет муравьиная кислота:*



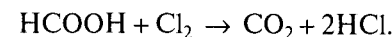
Муравьиная кислота $HCOOH$ отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:



Муравьиная кислота — сильный восстановитель и легко окисляется до CO_2 . Она дает реакцию «серебряного зеркала»:

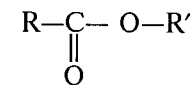


Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:



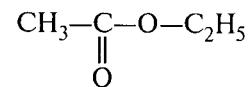
24.2. Сложные эфиры

Среди функциональных производных кислот особое место занимают *сложные эфиры* — производные кислот, у которых атом водорода в карбоксильной группе заменен углеводородным радикалом. Общая формула сложных эфиров

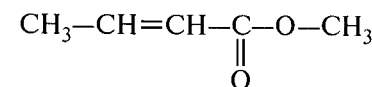


где R и R' — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода).

Номенклатура и изомерия. Названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания *-овая* используют суффикс *-ат*, например:



этилацетат



метилбутен-2-ат

Для сложных эфиров характерны три вида изомерии.

1. *Изомерия углеродной цепи* начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта, например, этилбутирату изомерны этилизобутират, пропилацетат и изопропилацетат.

2. *Изомерия положения сложноэфирной группировки* $-CO-O-$. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах

которых содержится не менее 4 атомов углерода, например этилацетат и метилпропионат.

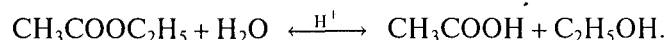
3. *Межклассовая изомерия*, например, метилацетату изомерна пропановая кислота.

Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и *цис-, транс-*изомерия.

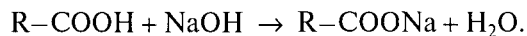
Физические свойства сложных эфиров. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и спиртов представляют собой летучие, нерастворимые в воде жидкости. Многие из них имеют *приятный запах*. Так, например, бутилбутират имеет запах ананаса, изоамилацетат — груши и т.д.

Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов — воскообразные вещества, не имеют запаха, в воде не растворимы.

Химические свойства сложных эфиров. 1. *Реакция гидролиза.* Как сказано выше, реакция *этерификации является обратимой*, поэтому в присутствии кислот протекает обратная реакция гидролиза:



Реакция гидролиза катализируется и щелочами; в этом случае гидролиз необратим, так как получающаяся кислота со щелочью образует соль (щелочной гидролиз часто называют *омылением*):

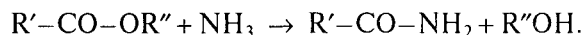


2. *Реакция присоединения.* Сложные эфиры, имеющие в своем составе непредельную кислоту или спирт, способны к реакциям присоединения.

3. *Реакция восстановления.* Восстановление сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов:



4. *Реакция образований амидов.* Под действием аммиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты:

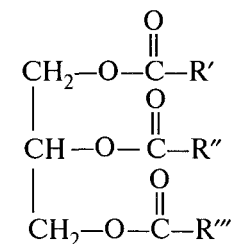


Получение сложных эфиров рассмотрено выше.

24.3. Жиры

Среди сложных эфиров особое место занимают *природные эфиры — жиры и масла*, которые образованы трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами, содержащими

четное число углеродных атомов. Жиры входят в состав растительных и животных организмов и служат одним из источников энергии живых организмов, которая выделяется при окислении жиров. Общая формула жиров:



где R', R'', R''' — углеродные радикалы.

Жиры бывают «простыми» и «смешанными». В состав простых жиров входят остатки одинаковых кислот (т.е. R'=R''=R'''), в состав смешанных — различных.

В жирах наиболее часто встречаются следующие жирные кислоты:

Алкановые кислоты

1. Масляная к-та $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
2. Капроновая к-та $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
3. Пальмитиновая к-та $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
4. Стеариновая к-та $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Алкеновые кислоты

5. Олеиновая к-та $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Алкадиеновые кислоты

6. Линолевая к-та $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$

Алкатриеновые кислоты

7. Линоленовая к-та $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

Физические свойства. По агрегатному состоянию при комнатной температуре жиры делятся на жидкие и твердые. *Твердые жиры*, как правило, образованы предельными кислотами, *жидкие жиры* (их часто называют *маслами*) — непредельными.

Жиры растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде.

Химические свойства. 1. *Гидролиз*, или *омыление*, *жиров* происходит под действием воды (обратимо) или щелочей (необратимо). При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые *мылами*.

2. *Гидрогенизацией жиров* называется процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, при этом жиры из жидких превращаются в твердые.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Уровень 1

1101. Составьте формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, содержащей в молекуле восемь атомов водорода.

1102. Приведите формулу кислоты, у которой число атомов водорода не соответствует ее основности.

1103. Напишите одну из возможных структурных формул органической кислоты, имеющей в молекуле фенильный радикал, если известно, что общее число атомов водорода в молекуле равно 10.

1104. Напишите структурные формулы всех соединений состава $C_3H_6O_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1105. Напишите структурные формулы всех предельных монокарбоновых кислот состава $C_7H_{14}O_2$, содержащих в главной цепи шесть атомов углерода. Назовите кислоты по систематической номенклатуре.

1106. Какая из кислот является более сильной — уксусная или хлоруксусная? Ответ поясните.

1107. Вещества А и В вступают между собой в реакцию этерификации. Приведите уравнения реакций, с помощью которых из А можно получить В.

1108. При окислении каких первичных спиртов можно получить следующие кислоты: а) изовалериановую; б) 2,3-диметилбутановую?

1109. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получена уксусная кислота. Укажите необходимые условия протекания реакций.

1110. Как можно получить уксусную кислоту из бутана?

1111. Почему мыло теряет моющие свойства при использовании его в кислой среде?

1112. Напишите уравнение реакции взаимодействия пальмината натрия с водным раствором серной кислоты.

1113. Как можно доказать присутствие муравьиной кислоты в уксусной кислоте?

1114. Напишите уравнение реакции гидролиза ангидрида пропионовой кислоты. Укажите условия.

1115. Каким образом можно осуществить реакции: ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.

1116. Предложите химический способ очистки этанола от примеси уксусной кислоты. Приведите уравнение реакции.

1117. Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают. Метанол, уксусная кислота, гидроксид натрия, метан.

1118. Приведите формулы двух одноосновных кислот, одна из которых имеет оптические изомеры, а другая — нет.

1119. Какой объем 70%-ной уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл) можно получить при окислении этанола массой 92 г?

1120. Какой объем бутана (н. у.) теоретически необходим для получения 30 кг уксусной кислоты?

1121. Вычислите массу стеариновой кислоты, которую можно получить гидрированием 0,2 моль олеиновой кислоты.

Уровень 2

1122. Расположите в ряд по увеличению степени диссоциации следующие соединения: а) CH_3COOH , $HCOOH$; б) Cl_3CCOOH , $Cl_2CHCOOH$, $ClCH_2COOH$; в) CH_3COOH , $BrCH_2COOH$, $ClCH_2COOH$.

1123. Напишите структурные формулы изомерных предельных дикарбоновых кислот состава $C_5H_8O_4$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1124. Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

1125. Какие соединения получаются при действии энергичных окислителей (например, хромовой смеси) на изомерные алкены состава C_4H_8 ? Напишите уравнения реакций.

1126. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие кислоты: уксусную, муравьиную, масляную, бензойную, триметилуксусную.

1127. Кислородсодержащее соединение А имеет кислую реакцию водного раствора; оно реагирует со спиртами с образованием нерастворимых в воде жидкостей и обесцвечивает бромную воду. Приведите простейшую формулу, отвечающую А, и уравнения всех реакций.

1128. Напишите структурные формулы двух ближайших гомологов щавелевой кислоты и назовите их. Какая из этих трех дикарбоновых кислот обладает наибольшими кислотными свойствами?

1129. Напишите одну из возможных структур соединения $C_5H_8O_2$, реакция которого с насыщенным раствором гидрокарбоната калия сопровождается выделением газа. А обесцвечивает бромную воду и реагирует с водородом в присутствии никелевого катализатора, превращаясь в соединение состава $C_5H_{10}O_2$. Напишите схемы упомянутых реакций.

1130. При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем, чем вещество А. При взаимодействии В с магнием образуются вещество С и водород. Приведите возможные формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

1131. Соединение А, широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, малорастворимо в воде. При обработке водного раствора вещества А соляной кислотой выпадает осадок В, а при обработке такого же раствора А раствором бромида кальция образуется осадок С. Приведите формулы А, В, С и напишите уравнения реакций.

1132. Соединение А — жидкость с приятным запахом. При гидролизе А образуются два соединения с одинаковым числом атомов углерода. Одно из соединений, В, используется в производстве искусственного волокна. При взаимодействии В с хлором на свету образуются две кислоты, разных по силе; кислота С

более слабая. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1133. Соль А окрашивает пламя горелки в желтый цвет. При действии концентрированной серной кислоты из соли вытесняется вещество В, которое с этанолом образует вещество С, обладающее приятным запахом и малорастворимое в воде. При сгорании вещества С образуется углекислого газа в 2 раза больше, чем при сгорании вещества В. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1134. В трех пробирках находятся три водных раствора: муравьиной кислоты, этанола и соляной кислоты. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

1135. Водный раствор стеарата калия массой 150 г с массовой долей растворенного вещества 6% обработали 100 мл 0,2 М соляной кислоты. Вычислите массу образовавшегося осадка.

1136. К 50 г 6%-ного раствора стеарата калия добавили 20 г 1%-ного раствора серной кислоты. Будет ли выделяться газ при добавлении карбоната натрия к отделенному водному раствору? Ответ подтвердите расчетами.

1137. Какой объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для нейтрализации смеси, состоящей из 1 г уксусной кислоты и 1 г муравьиной кислоты?

1138. При окислении 400 г водного раствора муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.

1139. 37 г неизвестной предельной одноосновной органической кислоты нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду было получено 50 г осадка. Какая кислота была взята и каков объем выделившегося газа (н. у.)?

1140. При сплавлении натриевой соли одноосновной органической кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11,2 л (н. у.) газообразного органического соединения, которое при нормальных условиях имеет плотность 1,965 г/л. Определите, сколько граммов соли вступило в реакцию и какой газ выделился.

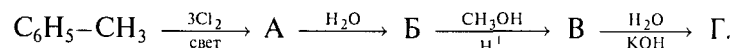
1141. Органическая кислота количеством 1 моль может присоединить 1 моль брома. При полном сгорании некоторого количества этой кислоты образовалось 15,84 г оксида углерода (IV) и 6,12 г воды. Установите возможную формулу исходной кислоты.

1142. При обработке смеси, состоящей из равного числа молей предельной кислоты и первичного одноатомного спирта, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, избытком гидрокарбоната натрия выделился углекислый газ, объем которого в 6 раз меньше объема углекислого газа, полученного при сжигании такого же количества смеси. Какие вещества находятся в смеси? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Уровень 3

1143. Напишите уравнения реакций получения изовалериановой кислоты: а) окислением первичного спирта; б) окислением альдегида; в) из алкилгалогенида; г) гидролизом сложного эфира; д) гидролизом ангидрида кислоты; е) с помощью магнийорганических соединений.

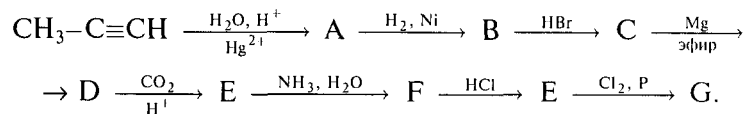
1144. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:



1145. Обсудите возможность протекания реакций между:

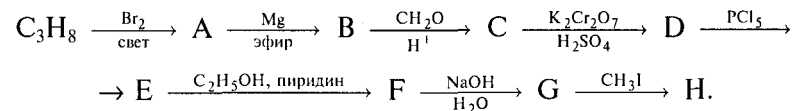
- муравьиной кислотой и хлором;
- пропеновой кислотой и хлором;
- акриловой кислотой и перманганатом калия;
- аммиаком и уксусной кислотой;
- аммиаком и метилформиатом.

1146. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1147. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1148. Для нейтрализации 200 г водного раствора смеси муравьиной и уксусной кислот потребовалось 382 мл 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,1 г/мл). После упаривания нейтрального раствора получили остаток, масса которого равна 68,6 г. Определите состав исходного раствора (в % по массе).

1149. При действии натрия на 13,8 г смеси этилового спирта и одноосновной органической кислоты выделяется 3,36 л газа (н. у.), а при действии на ту же смесь насыщенного раствора гидрокарбоната натрия — 1,12 л газа (н. у.). Определите строение органической кислоты и состав исходной смеси (в % по массе).

1150. 16 г раствора фенола и уксусной кислоты в диэтиловом эфире обработали избытком металлического натрия, при этом выделилось 493 мл газа (н. у.). Такое же количество раствора обработали избытком 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия; образовалось 269 мл газа (н. у.). Рассчитайте массовые доли веществ в растворе.

1151. При действии аммиачного раствора оксида серебра на 1,56 г предельного альдегида выделилось 4,68 г серебра. Определите молекулярную формулу кислоты, полученной при последующем подкислении реакционной смеси. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров данной кислоты.

1152. Смешали равные массы 12%-ного раствора уксусной кислоты, 16,8%-ного раствора гидрокарбоната натрия и 18,9%-ного раствора хлоруксусной кислоты. Получившийся раствор выпарили досуха. Определите состав остатка.

1153. На нейтрализацию 26,6 г смеси уксусной кислоты, ацетальдегида и этанола израсходовано 44,8 г 25%-ного раствора гидроксида калия. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком натрия выделилось 3,36 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1154. Уксусную кислоту массой 25 г растворяют в воде и объем раствора доводят до 1 л. Определите концентрацию ионов H^+ в полученном растворе, если константа диссоциации уксусной

кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Изменением концентрации уксусной кислоты при диссоциации пренебречь.

1155. Для нейтрализации смеси пропилового спирта и пропионовой кислоты потребовалось 104 г 0,5 М раствора гидрокарбоната натрия (плотность 1,04). Выделившийся при этом газ занимает в 18 раз меньший объем, чем тот же газ, образующийся при полном сгорании такого же количества исходной смеси. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

1156. Какая масса ароматического углеводорода состава C_8H_{10} потребуется для получения из него (при действии водного раствора перманганата калия и последующем подкислении) 9,76 г вещества состава $C_7H_6O_2$, если окисление протекает с выходом 80%? Определите строение исходного ароматического углеводорода и продукта его окисления. Напишите уравнение реакции.

1157. При нагревании 25,8 г смеси этилового спирта и уксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты было получено 14,08 г сложного эфира. При полном сжигании исходной смеси спирта и кислоты образовалось 23,4 мл воды. Найдите состав исходной смеси (в % по массе) и рассчитайте, с каким выходом протекала реакция этерификации.

1158. Для получения хлоруксусной кислоты было взято 75 г уксусной кислоты. Какая масса насыщенного раствора гидроксида кальция потребуется для нейтрализации продуктов реакции, прошедшей на 100%? Растворимость гидроксида кальция равна 0,165 г на 100 г воды.

1159. При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде выделилась смесь газов с плотностью по гелию 12,17. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, ЖИРЫ

Уровень 1

1160. Составьте уравнение реакции этерификации в общем виде.

1161. Приведите три уравнения реакций, приводящих к образованию одного и того же сложного эфира.

1162. Напишите схему кислотного гидролиза этилового эфира монохлоруксусной кислоты.

1163. Чем отличаются по химическому строению жидкие жиры от твердых? Приведите примеры.

1164. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза тристеарата глицерина.

1165. Напишите структурные формулы моно- и диметилового эфиров этиленгликоля. Способны ли эти соединения вступать в реакцию этерификации?

1166. Напишите структурную формулу триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты.

1167. Жидкая, нерастворимая в воде кислота А реагирует с соединением В в стехиометрическом соотношении 3:1, образуя при этом вещество С, которое является представителем одного из важнейших классов веществ, входящих в состав пищи. Приведите возможные формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1168. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 30. Приведите структурную формулу этого эфира.

Уровень 2

1169. От какого соединения в реакции этерификации отщепляется водород, а от какого — ОН-группа? Как это можно доказать?

1170. С помощью каких реакций можно осуществить превращение по схеме: сложный эфир → спирт → альдегид? Исходное соединение является метиловым эфиром уксусной кислоты. Напишите уравнения реакций.

1171. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить изопропилацетат из пропилацетата.

1172. Соединение А — жидкость с приятным запахом, при гидролизе А образуются два соединения с одинаковым числом атомов углерода. Одно из соединений — В — окисляется оксидом меди (II) в вещество С, использующееся для сохранения биологических препаратов, так как способно свертывать белки. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

1173. Твердое вещество А с достаточно большой относительной молекулярной массой вступает в реакцию гидролиза, образуя

только два вещества. Одно из них — В — вступает в реакцию с гидроксидом меди (II), образуя раствор ярко-синего цвета. Вещество В вступает также в реакцию с натрием, выделяя водород и образуя твердое вещество С, не устойчивое в водном растворе. Приведите возможные формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

1174. Твердое вещество А с достаточно большой относительной молекулярной массой гидролизуется в присутствии гидроксида калия с образованием двух веществ, одно из которых — В — получается в количестве (в молях), втрое большем, чем другое. При действии на водный раствор В серной кислоты образуется белый осадок вещества С. Приведите возможные формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

1175. Плотность паров сложного эфира по гелию равна 22. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа втрое больше, чем при сгорании получившегося в ходе той же реакции спирта. Установите структурную формулу этого эфира.

1176. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

1177. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа меньше, чем при сгорании всего получившегося в ходе той же реакции спирта. Во сколько раз больше образовалось углекислого газа при сгорании спирта?

1178. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 37. Докажите, что объемы углекислого газа, образовавшиеся при раздельном сжигании равных количеств продуктов гидролиза этого эфира, не могут быть равны между собой.

1179. При гидролизе жира на 1 моль стеариновой кислоты образовалось 2 моль олеиновой кислоты. Напишите уравнение реакции горения такого жира.

Уровень 3

1180. Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана этилформиат.

1181. Соединение А ($C_5H_8O_4$), которое реагирует с гидрокарбонатом натрия с выделением газа, а при кипячении с раствором гидроксида натрия превращается в вещество Б ($C_3H_5NaO_3$). При нагревании А с большим избытком этанола в присутствии серной кислоты образуются вещества Г ($C_4H_8O_2$) и В ($C_5H_{10}O_3$). Предложите одну из возможных структур А и напишите уравнения упомянутых реакций.

1182. Какой объем 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл) нужно затратить на проведение гидролиза смеси массой 15 г, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?

1183. При нагревании муравьиной кислоты массой 23 г с избытком спирта получено соединение А с выходом 80%, считая на исходную кислоту. При сжигании вещества А в избытке кислорода образовался углекислый газ объемом 17,92 л (н. у.). Установите структуру вещества А и рассчитайте его количество.

1184. Для гидролиза смеси этилацетата и метилпропионата потребовалось 120 г 20%-ного раствора карбоната калия. Вычислите массу смеси.

1185. Смесь 40 г фенола и этилового эфира одноосновной кислоты вступает в реакцию с 65,6 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). При обработке такого же количества смеси избытком бромной воды выпало 33,1 г осадка. Определите структурную формулу эфира.

1186. При гидролизе сложного эфира, молекулярная масса которого равна 130, образуются кислота А и спирт Б. Определите строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66% серебра. Спирт Б не окисляется дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой с образованием алкилхлорида.

1187. Какой объем 3 М раствора гидроксида калия потребуется для гидролиза 15 г смеси двух ближайших гомологов сложных эфиров насыщенных одноосновных карбоновых кислот, если в молекуле низшего гомолога соотношение атомов водорода и кислорода 4:1, а массовые доли эфира в смеси равны?

1188. Моль насыщенного одноатомного спирта окислили в кислоту. Такое же количество спирта дегидратировали, а затем гидратировали. Из полученных в результате этих реакций продуктов

синтезировали сложный эфир, при сгорании которого образуется 80,6 л углекислого газа (н. у.). Какое строение имеет сложный эфир, если его выход составляет 60%, а остальные реакции протекают количественно?

1189. Раствор, полученный после нагревания 40,3 г жира, образованного только одной органической кислотой, с 70 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,2 г/мл), потребовал для нейтрализации избытка щелочи 22,9 мл 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл). Какая кислота входила в состав жира? Какие вещества и в каком количестве получились при реакции со щелочью? Какая реакция может произойти при дальнейшем добавлении раствора кислоты к полученной смеси?

1190. 12,76 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 19 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл), Избыток щелочи нейтрализовали 27,8 мл 5%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,05 г/мл). При последующем избыточном подкислении раствора выпало 10,24 г осадка, содержащего 75% углерода (по массе). Установите возможную формулу жира.

1191. 13,32 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 38 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Избыток щелочи нейтрализовали 40,2 мл 12%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл). При последующем избыточном подкислении раствора выделяется 10,8 г нерастворимого в воде вещества. Установите возможную формулу жира.

1192. 17,56 г растительного масла нагрели с 30,1 мл 20%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) до полного исчезновения масляного слоя. Полученная смесь может прореагировать с 11,2 г гидроксида калия. При действии избытка бромной воды на полученный после гидролиза раствор образуется только одно тетрабромпроизводное. Установите возможную формулу жира, если известно, что продукт присоединения брома содержит 53,3% брома (по массе).

1193. Для полного омыления 42,6 г растительного масла потребовалось 50 г 12,0%-ного раствора гидроксида натрия. При последующей обработке раствора избытком бромной воды получена смесь тетрабромпроизводного и дибромпроизводного в молярном соотношении 2:1, причем массовая доля натрия в одном из

бромпроизводных составляет 3,698%. Установите возможную формулу жира.

1194. При гидролизе 31,2 г сложного эфира этиленгликоля получено 18 г предельной одноосновной кислоты, на нейтрализацию которой пошло 120 г 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. Установите формулу исходного сложного эфира.

1195. При нагревании до некоторой температуры 23 г муравьиной кислоты и 6,4 г метанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии избытка раствора хлорида бария образует 2,33 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната натрия выделяет 9,41 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Найдите количество сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 200 г 80%-ной муравьиной кислоты и 150 мл метанола (плотность 0,79 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

1196. Для полного гидролиза 14,38 г смеси двух сложных эфиров потребовалось 160 г 7%-ного раствора гидроксида калия. При добавлении к такому же количеству смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 6,48 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их содержание в исходной смеси (в мольных %) (см. задачу № 25 гл. 4).

§ 25. Углеводы (сахара)

Углеводами называют природные органические соединения, имеющие, как правило, общую формулу $C_mH_{2n}O_n$ ($C_m(H_2O)_n$), где m и $n \geq 3$. Исключение составляют дезоксисахара, которые имеют общую формулу $C_mH_{2n+2}O_n$.

В зависимости от способности к гидролизу все углеводы делятся на:

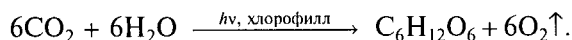
моносахариды — углеводы, молекулы которых не подвержены гидролизу;

олигосахариды — углеводы, из молекул которых при гидролизе образуется от двух до десяти одинаковых или различных моносахаридов;

полисахариды — углеводы, из молекул которых при гидролизе образуется от десятков тысяч и выше одинаковых или различных моносахаридов.

Углеводы — распространенный в природе класс органических соединений.

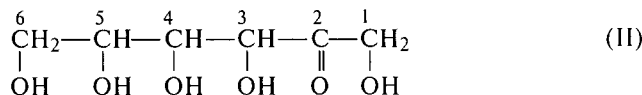
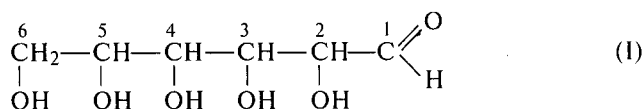
В растениях углеводы образуются в результате реакции фотосинтеза из CO_2 и H_2O :



25.1. Моносахариды

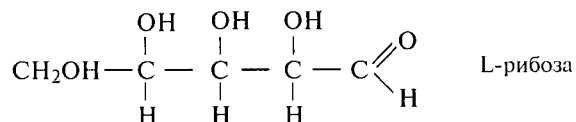
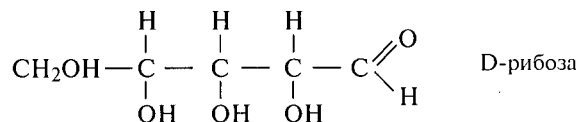
Моносахариды по числу углеродных атомов в молекуле делятся на: триозы ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), тетразы ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$), пентозы ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), гексозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), гептозы ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$) и октозы ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$).

Моносахариды — дифункциональные соединения, так как в составе каждой молекулы содержатся несколько гидроксильных групп и одна карбонильная. В зависимости от природы карбонильной группы (альдегидная или кетонная) моносахариды делятся на *альдозы* и *кетозы*. Так, моносахарид *гексоза* существует в виде двух структурных изомеров — альдогексозы (I) (*глюкоза*) и кетогексозы (II) (*фруктоза*):



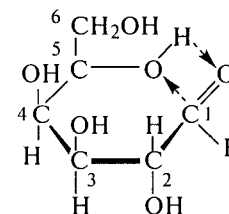
Изомерия моносахаридов обусловлена: 1) наличием альдегидной или кетонной группы; 2) наличием асимметрических атомов углерода (см. § 17); 3) существованием таутомерии.

Моносахариды, как и другие соединения с асимметрическими атомами углерода, существуют в виде двух оптических изомеров — D- и L-форм. Отнесение к D- и L-формам производят по расположению гидроксильной группы у атома углерода, соседнего с первичной спиртовой группировкой, например:



Все моносахариды существуют в виде двух таутомерных форм: *открытой*, или ациклической, и *закрытой*, или циклической. Циклическая форма образуется в результате внутримолекулярного взаимодействия альдегидной (кетонной) группировки с одним из гидроксидов (см. § 23).

Наибольшей устойчивостью обладают *шести-* и *пятичленные циклы*, называемые соответственно *пиранозными* и *фуранозными* циклами. Схема образования пиранозного цикла:

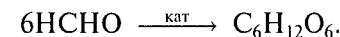


Атом водорода гидроксильной группы присоединяется к атому кислорода альдегидной группировки за счет разрыва π -связи. При этом образуется так называемый *полуацетальный* (см. § 23), или *гликозидный, гидроксил*. После переноса атома водорода от гидроксильной группы на альдегидную атом кислорода соединяется с атомом углерода с образованием цикла. В результате циклизации в молекуле моносахарида появляется дополнительный асимметрический атом углерода.

Образующиеся циклические формы отличаются друг от друга расположением полуацетального гидроксила. К α -*изомерам* относят моносахариды, у которых гликозидный гидроксил находится *под плоскостью* кольца, к β -*изомерам* — моносахариды, у которых полуацетальный гидроксил находится *над плоскостью* кольца.

Некоторые из равновесных изомерных форм рибозы приведены далее.

Способы получения. 1. Выделение моносахаридов, встречающихся в овощах и фруктах. 2. Гидролиз полисахаридов. 3. Синтез гексоз из формальдегида:



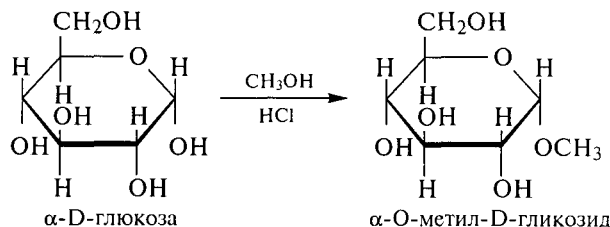
Реакция была впервые изучена А.М. Бутлеровым. В результате реакции образуется смесь различных трудноразделяемых гексоз.

Физические свойства. Моносахариды — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением, хорошо растворимые

в воде, в растворах вращающие поляризованный свет, сладкие на вкус.

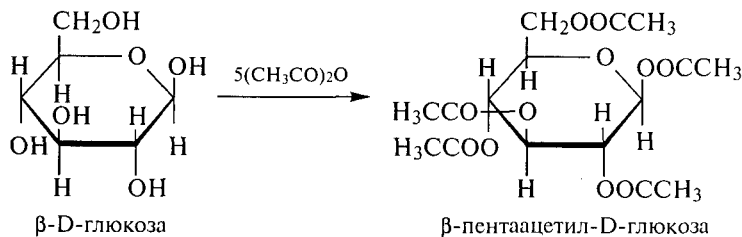
Химические свойства. Многообразие химических свойств моносахаридов объясняется их дифункциональностью.

1. *Реакции образования эфиров.* Моносахариды способны образовывать простые и сложные эфиры. Наиболее легко происходит замещение полуацетального (гликозидного) гидроксила:



Простые эфиры получили название *гликозидов*. В более жестких условиях возможно алкилирование и по другим оставшимся гидроксильным группам.

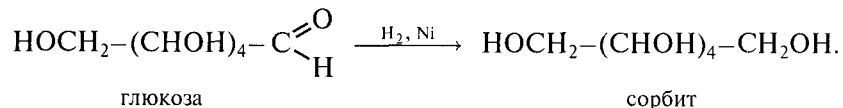
Моносахариды способны образовывать сложные эфиры как с минеральными, так и с карбоновыми кислотами, например:



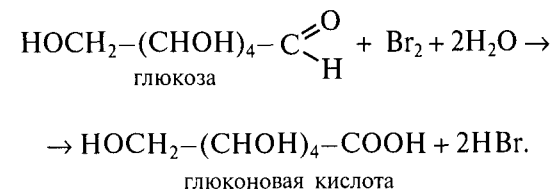
Большое значение имеют эфиры фосфорной кислоты рибозы и дезоксирибозы, являющиеся структурными фрагментами РНК и ДНК (см. § 27).

2. *Реакция комплексообразования с гидроксидом меди (II).* При взаимодействии свежесажженного гидроксида меди (II) с моносахаридами происходит растворение гидроксида с образованием комплекса *синего цвета* (см. § 22).

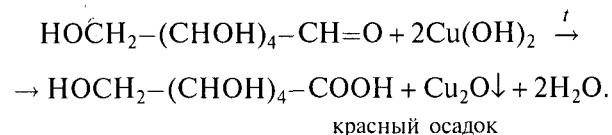
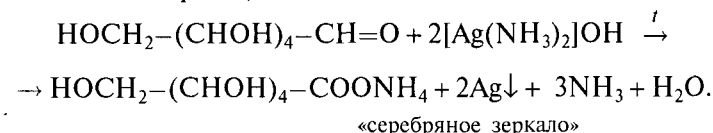
3. *Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).* При каталитическом гидрировании моносахаридов происходит восстановление карбонильной группы до спиртового гидроксила:



Бромная вода окисляет альдегидную группировку до карбоксильной:

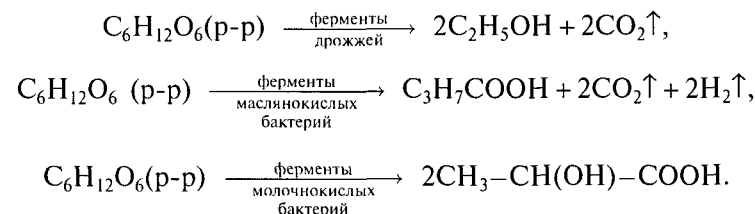


ОВР с оксидом серебра (I) и гидроксидом меди (II) используют как качественные реакции на альдозы и кетозы:



Кетозы дают те же самые реакции, так как в щелочной среде происходит их изомеризация в альдозы.

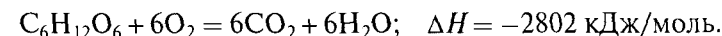
4. *Реакция брожения.* Моносахариды (например, глюкоза) способны расщепляться в зависимости от природы фермента до этанола, масляной или молочной кислоты:



Отдельные представители моносахаридов

Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде.

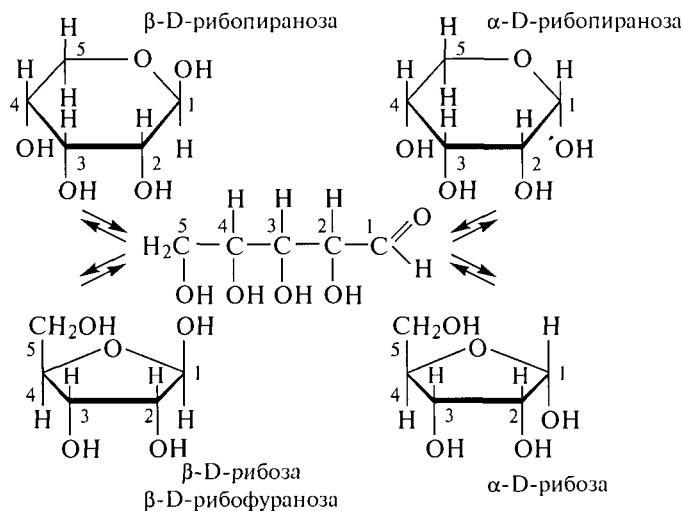
В организме человека и животных глюкоза подвергается ферментативному окислению, конечными продуктами которого являются оксид углерода (IV) и вода:



Фруктоза — структурный изомер глюкозы. Кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, более сладкое, чем глюкоза. В свободном виде содержится в меде и фруктах.

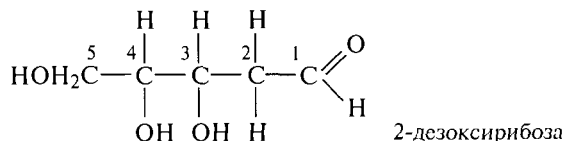
Химические свойства фруктозы обусловлены наличием кетонной и пяти гидроксильных групп.

Рибоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В виде фуранозной формы входит в состав РНК. Химические свойства рибозы обусловлены наличием альдегидной и гидроксильных групп. При восстановлении рибозы образуется спирт — *рибит* $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$, а при окислении — *рибовая кислота* $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$. В растворе рибоза существует в ациклической и циклической равновесных формах:



Получают рибозу гидролизом мононуклеотидов.

Дезоксирибоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В виде фуранозной формы входит в состав ДНК. Как и другие моносахариды, дезоксирибоза в растворе существует в ациклической и циклической формах, способна образовывать простые и сложные эфиры, принимает участие в ОВР и реакциях комплексообразования.



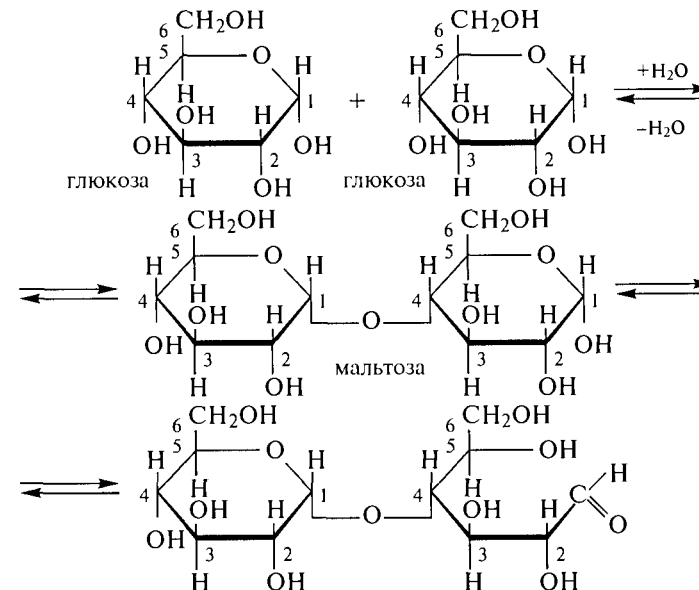
25.2. Олигосахариды

Наиболее изученными олигосахаридами являются *дисахариды*, которые широко распространены в природе. Они содержатся во многих плодах и овощах, сахарной свекле, сахарном тростнике, меде.

Способы получения. Дисахариды получают из природных источников: сахарозу из сахарной свеклы или сахарного тростника, мальтозу — ферментативным гидролизом крахмала, лактозу — из коровьего молока, целлобиозу — гидролизом целлюлозы.

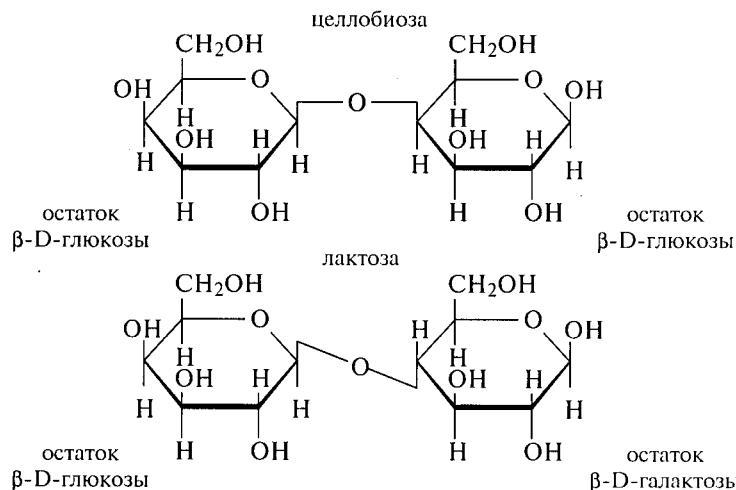
Физические свойства. Дисахариды — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (исключение составляет лактоза), сладкие на вкус. Различают два вида дисахаридов.

1) Простые эфиры (гликозиды), образующиеся за счет взаимодействия полуацетального гидроксила одной из молекул моносахарида и одного из спиртовых гидроксильных (чаще всего у четвертого атома углерода) другой молекулы:

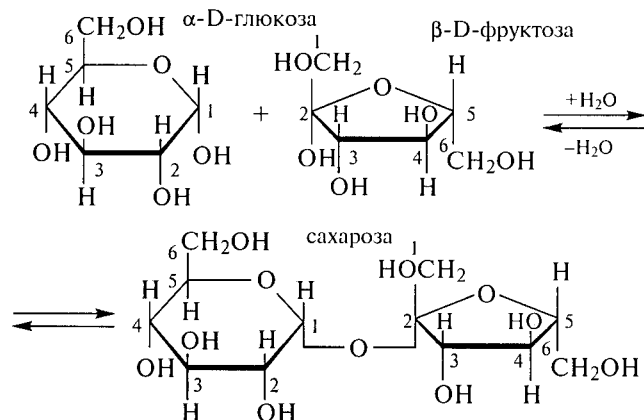


Молекула образующегося при этом дисахариды содержит один полуацетальный гидроксил и способна переходить в ациклическую альдегидную форму. Подобные дисахариды способны восстанавливать такие вещества, как Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, за что их называют *восстанавливающими сахарами*.

К *восстанавливающим сахарам* относятся также *целлобиоза* и *лактоза*:



2. Простые эфиры образуются за счет взаимодействия двух полуацетальных гидроксильных групп:



Дисахариды этого типа не дают реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливают гидроксид меди (II), поэтому их называют невосстанавливающими сахарами.

Дисахариды, как и моносахариды, способны образовывать простые и сложные эфиры.

Характерной особенностью дисахаридов является их способность взаимодействовать с гидроксидами металлов $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием хорошо растворимых комплексных соединений сахаратов (см. § 22).

В кислой среде дисахариды легко гидролизуются с образованием одинаковых (мальтоза, целлобиоза) или различных (лактоза, сахароза) моносахаридов (примеры с мальтозой и целлобиозой приведены выше).

25.3. Полисахариды

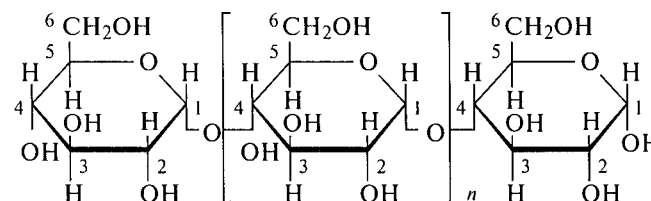
Общая формула полисахаридов, образованных остатками пентоз $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$, гексоз $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, где $n \approx 10^3 - 10^5$. Наибольшее значение имеют производные глюкозы: крахмал и целлюлоза.

Крахмал является основным компонентом картофеля (20–24%), кукурузы (50–70%), пшеницы ($\approx 70\%$), риса ($\approx 80\%$).

Целлюлоза является главной составной частью древесины ($\approx 50\%$), льна ($\approx 80\%$), хлопка (90–97%).

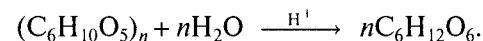
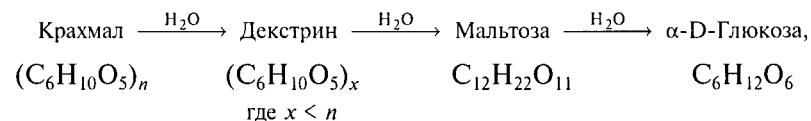
Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде, в горячей воде набухает, образуя крахмальный клейстер. Крахмал состоит из двух фракций: *амилозы* (15–25%) и *амилопектина* (75–85%).

Амилоза представляет собой линейный биополимер, состоящий из остатков глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1 и 4. Молекулярная масса амилозы от 150 000 до 500 000 а.е.м. в зависимости от вида растения.



Амилопектин — это биополимер, состоящий из остатков глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1–4 и 1–6. Молекулярная масса амилопектина составляет порядка миллиона а.е.м.

Характерным признаком крахмала является его способность последовательно гидролизываться:



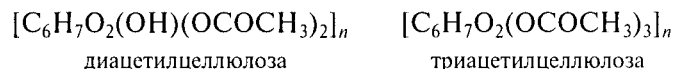
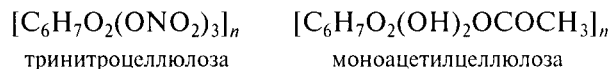
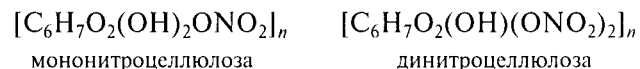
Крахмал не дает реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди (II).

Характерным свойством крахмала является образование с раствором иода комплекса, имеющего синюю окраску.

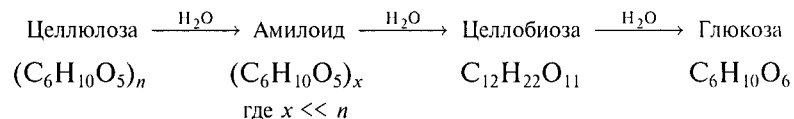
Получают крахмал из природных крахмалосодержащих продуктов, чаще всего картофеля и кукурузы. Он широко используется в качестве продукта питания, а также как сырье для производства глюкозы и этилового спирта.

Целлюлоза — белый волокнистый материал, нерастворимый в воде; имеет такой же элементный состав, как и крахмал. *Различие между целлюлозой и крахмалом* заключается в том, что: 1) в первом случае остатки глюкозы соединены β -гликозидной связью, а во втором — α -гликозидной связью; 2) в случае целлюлозы молекула имеет линейную форму, а в случае крахмала — форму трехмерной частицы; 3) молекулярная масса целлюлозы от 10^6 до 10^9 а.е.м.

Целлюлоза способна образовывать простые (метилцеллюлоза) и сложные (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза) эфиры. Так как каждое звено молекулы целлюлозы (так же, как и крахмала) содержит три гидроксильные группы, то возможные ее сложные эфиры с азотной и уксусной кислотами можно выразить следующими формулами:



Целлюлоза, подобно крахмалу, в кислой среде гидролизуеться. Схематично этот процесс можно представить так:



Получают целлюлозу путем «варки» (нагревание под давлением) измельченной древесины с гидросульфитом кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Целлюлоза широко применяется для изготовления бумаги, ее ацетатные производные — для изготовления пленок (целлофан),

искусственного шелка, нитропроизводные — для изготовления бездымного пороха (тринитроцеллюлоза — пироксилин).

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

1197. Какие химические реакции подтверждают тот факт, что глюкоза — вещество с двойственной химической функцией?

1198. Какая реакция, характерная для альдегидов, несвойственна глюкозе?

1199. Приведите уравнение реакции, с помощью которой можно различить глюкозу и сахарозу.

1200. Напишите уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы.

1201. Приведите примеры реакций этерификации с участием целлюлозы (не менее двух).

1202. Приведите структурную формулу мальтозы.

1203. Приведите структурную формулу фрагмента молекулы целлюлозы и уравнение реакции гидролиза целлюлозы. Укажите условия.

1204. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Какую массу глюкозы можно получить из 1620 кг картофеля, если выход продукта реакции составляет 75% от теоретического?

1205. При гидролизе сахарозы получилось 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Какая масса сахарозы подверглась гидролизу?

Уровень 2

1206. С помощью каких реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) альдегидной группы; б) пяти гидроксильных групп?

1207. Приведите формулы двух оптических изомеров глюкозы и фруктозы.

1208. На основе электронных представлений о химических связях поясните процесс образования циклических форм глюкозы (пиранозных и фуранозных) из альдегидной.

1209. На целлобиозу подействовали метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Какое вещество образовалось? Реагирует ли оно с аммиачным раствором оксида серебра?

1210. Напишите уравнение реакции взаимодействия глюкозы с гидроксидом меди (II) при нагревании.

1211. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: сахароза → глюкоза → глюконовая кислота?

1212. Предложите реакции для превращений: целлюлоза → глюкоза → дентаацетат глюкозы.

1213. Получите из глюкозы четыре разные калиевые соли, в состав которых входит углерод.

1214. Из чего можно получить больше этилового спирта: из 1 кг глюкозы или 1 кг крахмала? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчетам.

1215. Соединение А — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. При гидролизе А образуются два вещества с одинаковой относительной молекулярной массой, одно из которых — В — вступает в реакцию «серебряного зеркала», превращаясь в С. Приведите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1216. Соединение А — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Под действием фермента дрожжей из А образуется жидкость В и газ. Вещество В реагирует с металлическим калием, выделяя газ С. Приведите формулы веществ А, В и С и уравнения реакций.

1217. Соединение А — белый нерастворимый в воде порошок, набухающий в горячей воде с образованием клейстера. Конечным продуктом гидролиза является вещество В, которое под действием фермента молочнокислых бактерий образует соединение С с двойственной химической функцией, накапливающееся при скисании молока. Приведите формулы веществ А, В и С и уравнения реакций.

1218. Соединение А — твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Под действием азотной кислоты А переходит в сложный эфир В, а под действием уксусной кислоты в сложный эфир С. Приведите формулу вещества А и возможные формулы веществ В и С, а также уравнения реакций.

1219. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: сахароза, муравьиная кислота, вода, гидроксид меди (II)? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1220. Полученное из глюкозы соединение $C_3H_6O_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_3H_4Na_2O_3$, с карбонатом кальция — $C_6H_{10}CaO_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $C_5H_{10}O_3$. Назовите это соединение и напишите схемы упомянутых реакций.

1221. Полученное из глюкозы соединение $C_6H_{14}O_6$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_6H_8Na_6O_6$, с гидроксидом меди (II) — комплексное соединение сине-фиолетового цвета, с избытком уксусной кислоты в кислой среде — $C_{18}H_{26}O_{12}$. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения упомянутых реакций.

1222. Вычислите массу 10%-ного раствора глюкозы, подвергшегося брожению, если известно, что при этом выделилось столько же газа, сколько его образуется при полном сгорании 35 мл этанола (плотность 0,8 г/мл).

1223. Вычислите, какой объем углекислого газа (при температуре 15 °С и давлении 96 кПа) образуется при сжигании 85,5 г сахаразы.

Уровень 3

1224. Как распознать при помощи одного реактива глицерин, уксусный альдегид, уксусную кислоту, глюкозу? Напишите уравнения реакций.

1225. Имея в своем распоряжении из органических веществ только глюкозу, получите два сложных эфира, в состав молекул которых входят по пять атомов углерода.

1226. Определите строение кислородсодержащего органического соединения, 18 г которого могут прореагировать с 23,2 г оксида серебра (аммиачный раствор), а объем кислорода, необходимый для сжигания такого же количества этого вещества, равен объему образующегося при его сгорании оксида углерода (IV).

1227. 2,68 г смеси ацетальдегида и глюкозы растворили в воде и полученный раствор прибавили к аммиачному раствору оксида

серебра, приготовленному из 35,87 мл 34%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,4 г/мл). Выпавший при легком нагревании осадок отфильтровали и к нейтрализованному азотной кислотой фильтрату прибавили избыток раствора хлорида калия. При этом выпало 5,74 г осадка. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси. Напишите необходимые уравнения реакций.

1228. Природное соединение состава $C_5H_{10}O_4$ дает реакцию «серебряного зеркала», при действии метанола в присутствии каталитического количества хлороводорода образует монометилловый эфир, а при нагревании с иодоводородной кислотой и фосфором превращается в 2-иодпентан. Предложите возможную структурную формулу исходного вещества и продуктов его превращения. Составьте уравнение реакции образования 2-иодпентана из данного вещества.

§ 26. Амины. Аминокислоты. Белки

Амины

Амины — органические соединения, которые можно рассматривать как производные аммиака, в котором атомы водорода (один или несколько) замещены на углеводородные радикалы.

В зависимости от природы радикала амины могут быть алифатическими (предельными и непредельными), алициклическими, ароматическими, гетероциклическими. Они подразделяются на *первичные*, *вторичные*, *третичные* в зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикал.

Четвертичные аммониевые соли типа $[R_4N]^+Cl^-$ — это органические аналоги неорганических аммониевых солей.

Названия первичных аминов обычно производят от названий соответствующих углеводородов, добавляя к ним приставку *амино-* или окончание *-амин*. Названия вторичных и третичных аминов чаще всего образуют по принципам рациональной номенклатуры, перечисляя имеющиеся в соединении радикалы.

Например:

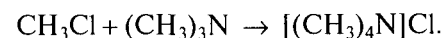
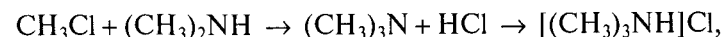
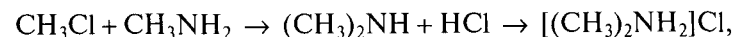
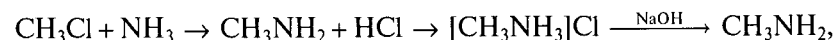
первичные $R-NH_2$: CH_3-NH_2 — метиламин; $C_6H_5-NH_2$ — фениламин;

вторичные $R-NH-R'$: $(CH_2)NH$ — диметиламин; $C_6H_5-NH-CH_3$ — метилфениламин;

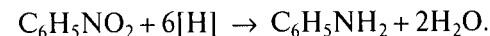
третичные $R-N(R')-R''$: $(CH_3)_3N$ — триметиламин; $(C_6H_5)_3N$ — трифениламин.

Способы получения.

1. *Нагревание алкилгалогенидов* с аммиаком под давлением приводит к последовательному алкилированию аммиака, при этом образуется смесь солей первичных, вторичных и третичных аминов, которые дегидрогалогенируются при действии оснований:

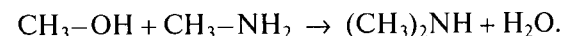
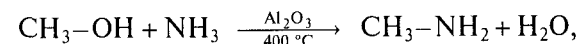


2. *Ароматические амины* получают восстановлением нитросоединений:



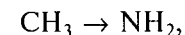
Для восстановления можно использовать цинк или железо в кислой среде или алюминий в щелочной среде.

3. Низшие амины получают, пропуская смесь спирта и аммиака над поверхностью катализатора:

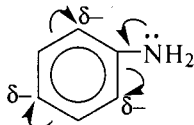


Физические свойства аминов. Простейшие алифатические амины при нормальных условиях представляют собой газы или жидкости с низкой температурой кипения, обладающие резким запахом. Все амины являются полярными соединениями, что приводит к образованию водородных связей в жидких аминах, и, следовательно, температуры их кипения превышают температуры кипения соответствующих алканов. Первые представители ряда аминов растворяются в воде, по мере роста углеродного скелета их растворимость в воде уменьшается. Амины растворимы также в органических растворителях.

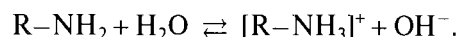
Химические свойства аминов. 1. *Основные свойства.* Будучи производными аммиака, все амины обладают основными свойствами, причем алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, а ароматические — более слабыми. Это объясняется тем, что радикалы CH_3- , C_2H_5- и др. проявляют *положительный индуктивный (+I)* эффект (см. § 17) и увеличивают электронную плотность на атоме азота:



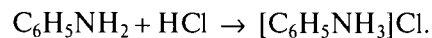
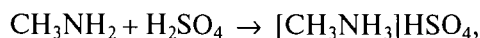
что приводит к усилению основных свойств. Напротив, фенильный радикал C_6H_5 — проявляет *отрицательный мезомерный* ($-M$) эффект и уменьшает электронную плотность на атоме азота:



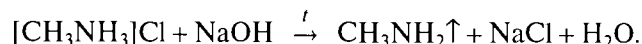
Щелочная реакция растворов аминов объясняется образованием гидроксильных ионов при взаимодействии аминов с водой:



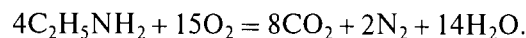
Амины в чистом виде или в растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



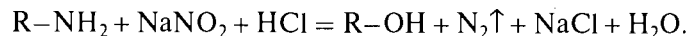
Обычно соли аминов — твердые вещества без запаха, хорошо растворимые в воде. В то время как амины хорошо растворимы в органических растворителях, соли аминов в них не растворяются. При действии щелочей на соли аминов выделяются свободные амины:



2. *Горение.* Амины сгорают в кислороде, образуя азот, углекислый газ и воду:



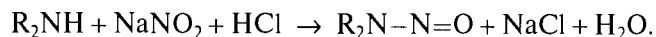
3. *Реакции с азотистой кислотой.* а) Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты превращаются в спирты:



б) Первичные ароматические амины при действии HNO_2 превращаются в соли диазония:

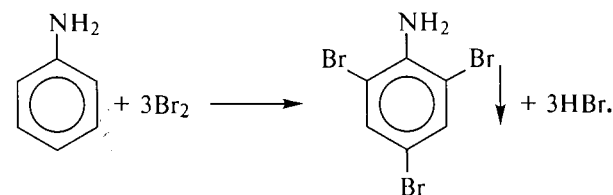


в) Вторичные амины (алифатические и ароматические) дают нитрозосоединения — вещества с характерным запахом:



Важнейшие представители аминов. Простейшие алифатические амины — *метиламин, диметиламин, диэтиламин* — находят применение при синтезе лекарственных веществ и других продуктов органического синтеза. *Гексаметилендиамин* $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ является одним из исходных веществ для получения важного полимерного материала нейлона.

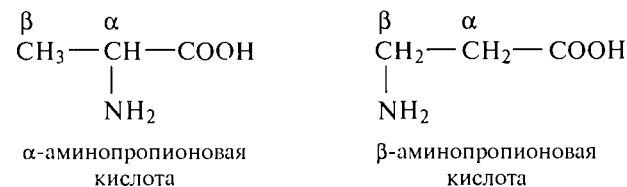
Анилин $C_6H_5NH_2$ — важнейший из ароматических аминов. Он представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, мало-растворимую в воде. Для *качественного обнаружения* анилина используют его реакцию с бромной водой, в результате которой выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина:



Анилин применяется для получения красителей, лекарственных препаратов, пластмасс и т.д.

Аминокислоты

Аминокислоты — это органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильная группа $-COOH$ и аминогруппа $-NH_2$. В зависимости от взаимного расположения обеих функциональных групп различают α -, β -, γ -аминокислоты и т.д.:




Греческая буква при атоме углерода обозначает его удаленность от карбоксильной группы. Мы будем рассматривать только α -аминокислоты, поскольку другие аминокислоты в природе не встречаются.

В состав белков входят 20 основных аминокислот, важнейшие из которых представлены в табл. 26.1.

Таблица 26.1

Важнейшие α -аминокислоты общей формулы $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Название	-R
Глицин	-H
Аланин	-CH ₃
Цистеин	-CH ₂ -SH
Серин	-CH ₂ -OH
Фенилаланин	-CH ₂ -C ₆ H ₅
Тирозин	-CH ₂ - 
Глутаминовая кислота	-CH ₂ -CH ₂ -COOH
Лизин	-(CH ₂) ₄ -NH ₂

Простейшая аминокислота — глицин (аминоуксусная кислота). Все природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

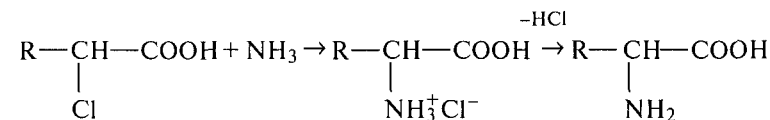
- 1) алифатические предельные аминокислоты (глицин, аланин);
- 2) серосодержащие аминокислоты (цистеин);
- 3) аминокислоты с алифатической гидроксильной группой (серин);
- 4) ароматические аминокислоты (фенилаланин, тирозин);
- 5) аминокислоты с кислотным радикалом (глутаминовая кислота);
- 6) аминокислоты с основным радикалом (лизин).

Изомерия. Во всех α -аминокислотах, кроме глицина, α -углеродный атом связан с четырьмя разными заместителями, поэтому все эти аминокислоты могут существовать в виде двух изомеров, являющихся зеркальными отражениями друг друга.

Способы получения.

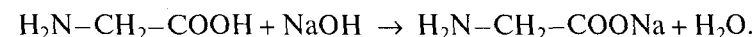
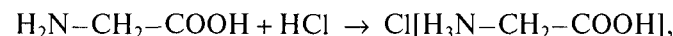
1. *Гидролиз белковых веществ* обычно дает сложные смеси аминокислот. Однако разработан ряд методов, позволяющих из сложных смесей получать отдельные чистые аминокислоты.

2. *Замещение галогена на аминогруппу* в соответствующих галогенокислотах. Этот способ получения аминокислот полностью аналогичен получению аминов из галогенопроизводных алканов и аммиака:

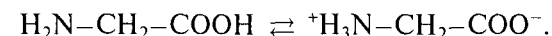


Физические свойства. Аминокислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и мало растворимые в органических растворителях. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус. Они плавятся при высоких температурах и обычно при этом разлагаются. В парообразное состояние переходить не могут.

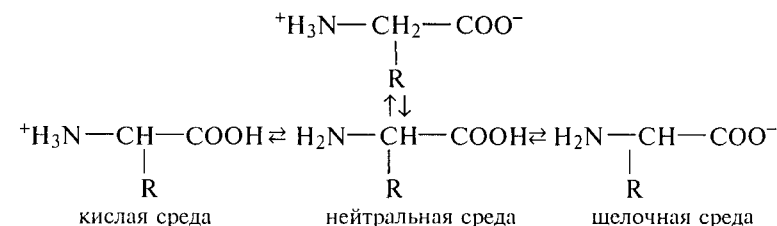
Химические свойства. Аминокислоты — это органические амфотерные соединения. Они содержат в составе молекулы две функциональные группы противоположного характера: аминогруппу с основными свойствами и карбоксильную группу с кислотными свойствами. Аминокислоты реагируют как с кислотами, так и с основаниями:



При растворении аминокислот в воде карбоксильная группа отщепляет ион водорода, который может присоединиться к аминогруппе. При этом образуется *внутренняя соль*, молекула которой представляет собой биполярный ион:

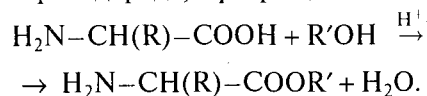


Кислотно-основные превращения аминокислот в различных средах можно изобразить следующей схемой:



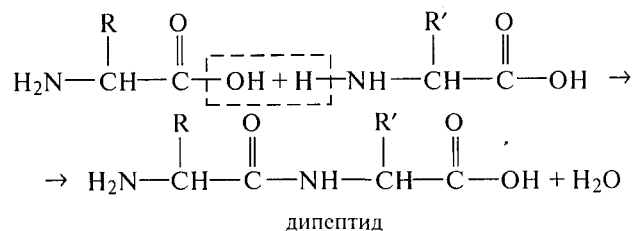
Водные растворы аминокислот имеют нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от количества функциональных групп. Так, глутаминовая кислота образует кислый раствор (две группы -COOH, одна -NH₂), лизин — щелочной (одна группа -COOH, две -NH₂).

Аминокислоты могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир:

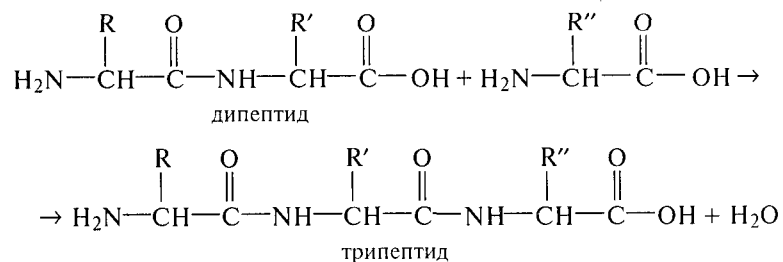


Важнейшее свойство аминокислот — их способность к конденсации с образованием пептидов.

Пептиды — это продукты конденсации двух или более молекул аминокислот. Две молекулы аминокислоты могут реагировать друг с другом с отщеплением молекулы воды и образованием продукта, в котором фрагменты связаны пептидной связью $-\text{CO}-\text{NH}-$.



Полученное соединение называют дипептидом. Молекула дипептида, подобно аминокислотам, содержит аминогруппу и карбоксильную группу и может реагировать еще с одной молекулой аминокислоты:

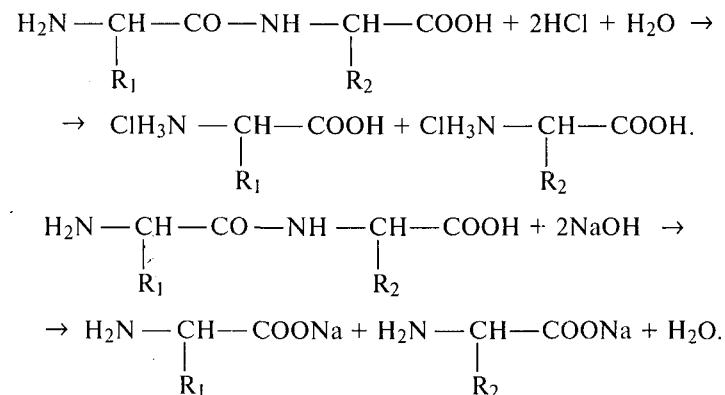


Продукт реакции называется трипептидом. Процесс наращивания пептидной цепи может продолжаться в принципе неограниченно (поликонденсация) и приводить к веществам с очень высокой молекулярной массой (белкам).

Основное свойство пептидов — способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α -аминокислоты, составляющие цепь.

Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой.

Гидролиз пептидов может происходить в кислой или щелочной среде, а также под действием ферментов. В кислой и щелочной средах образуются соли аминокислот:



Ферментативный гидролиз важен тем, что протекает *селективно*, т.е. позволяет расщеплять строго определенные участки пептидной цепи.

Качественные реакции на аминокислоты. 1) Все аминокислоты окисляются *нингидрином* с образованием продуктов, окрашенных в сине-фиолетовый цвет. Эта реакция может быть использована для количественного определения аминокислот спектрофотометрическим методом.

2) При нагревании ароматических аминокислот с концентрированной азотной кислотой происходит нитрование бензольного кольца и образуются соединения, окрашенные в желтый цвет. Эта реакция называется *ксантопротеиновой* (от греч. *ксантос* — желтый).

Белки

Белки — это природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 10 000 до десятков миллионов). Они входят в состав всех живых организмов и выполняют разнообразные биологические функции.

Строение. Можно выделить четыре уровня в строении полипептидной цепи. *Первичная структура белка* — это конкретная

последовательность аминокислот в полипептидной цепи. Пептидная цепь имеет линейную структуру только у небольшого числа белков. В большинстве белков пептидная цепь определенным образом свернута в пространстве.

Вторичная структура — это конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Основным способом укладки цепи — спираль.

Третичная структура белка — это трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве. Третичная структура образуется за счет дисульфидных мостиков —S—S— между цистеиновыми остатками, находящимися в разных местах полипептидной цепи. В образовании третичной структуры участвуют также ионные взаимодействия противоположно заряженных групп NH_3^+ и COO^- и гидрофобные взаимодействия, т.е. стремление молекулы белка свернуться так, чтобы гидрофобные углеводородные остатки оказались внутри структуры.

Третичная структура — высшая форма пространственной организации белков. Однако некоторые белки (например, гемоглобин) имеют **четвертичную структуру**, которая образуется за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями.

Физические свойства белков весьма разнообразны и определяются их строением. По физическим свойствам белки делят на два класса: **глобулярные белки** растворяются в воде или образуют коллоидные растворы, **фибриллярные белки** в воде нерастворимы.

Химические свойства. 1. Разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры называют **денатурацией**. Она происходит при нагревании, изменении кислотности среды, действии излучения. Пример денатурации — свертывание яичных белков при варке яиц. Денатурация бывает обратимой и необратимой. Необратимая денатурация может быть вызвана образованием нерастворимых веществ при действии на белки солей тяжелых металлов — свинца или ртути.

2. Гидролиз белков — это необратимое разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием аминокислот. Анализируя продукты гидролиза, можно установить количественный состав белков.

3. Для белков известно несколько **качественных реакций**. Все соединения, содержащие пептидную связь, дают фиолетовое окрашивание при действии на них солей меди (II) в щелочном растворе. Эта реакция называется **биуретовой**. Белки, содержа-

щие остатки ароматических аминокислот, (фенилаланина, тирозина), дают желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты (**ксантопротеиновая реакция**).

Биологическое значение белков чрезвычайно велико. Упомянем только важнейшие функции белков в живых организмах.

1. Абсолютно все химические реакции в организме протекают в присутствии катализаторов — **ферментов**. Все известные ферменты представляют собой белковые молекулы. Белки — это очень мощные и селективные катализаторы. Они ускоряют реакции в миллионы раз, причем для каждой реакции существует свой единственный фермент.

2. Некоторые белки выполняют транспортные функции и переносят молекулы или ионы в места синтеза или накопления. Например, содержащийся в крови белок **гемоглобин** переносит кислород к тканям, а белок **миоглобин** запасает кислород в мышцах.

3. Белки — это строительный материал клеток. Из них построены опорные, мышечные, покровные ткани.

4. Белки играют важную роль в иммунной системе организма. Существуют специфические белки (**антитела**), которые способны распознавать и связывать чужеродные объекты — вирусы, бактерии, чужие клетки.

5. Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды. Например, действие света на сетчатку глаза воспринимается фоторецептором родопсином. Рецепторы, активизируемые низкомолекулярными веществами типа ацетилхолина, передают нервные импульсы в местах соединения нервных клеток.

Из приведенного перечня функций белков ясно, что белки жизненно необходимы любому организму и являются, следовательно, важнейшей составной частью продуктов питания. В процессе пищеварения белки гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьем для синтеза белков, необходимых данному организму. Существуют аминокислоты, которые организм не в состоянии синтезировать сам и приобретает их только с пищей. Эти аминокислоты называют **незаменимыми**.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

1229. Напишите структурные формулы всех первичных аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1230. Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава $C_3H_{13}N$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1231. Напишите структурные формулы всех первичных ароматических аминов состава C_7H_9N .

1232. Чем отличаются по химическим свойствам амины от аммиака?

1233. Как отделить анилин от нитробензола?

1234. Напишите уравнение реакции хлорида фениламмония со щелочью.

1235. Объясните, почему анилин обладает более слабыми основными свойствами, чем диметиламин.

1236. Напишите уравнение реакции, подтверждающей основные свойства третичных аминов.

1237. Напишите уравнение реакции Зинина для 4-нитротолуола.

1238. Расположите в порядке возрастания основности следующие вещества: метиламин, аммиак, анилин.

1239. Приведите уравнение реакции образования соединений с пептидной связью.

1240. Напишите структурные формулы всех изомерных аминокислот.

1241. Приведите примеры изомерных аминокислот, отличающихся строением углеродного скелета.

1242. Приведите структурные формулы трех изомеров аминокислот.

1243. Приведите формулы двух аминокислот, одна из которых имеет оптические изомеры, а другая — нет.

1244. Приведите примеры аминокислот, у которых преобладают: а) кислотные; б) основные свойства.

1245. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность аланина (2-аминопропионовой кислоты).

1246. Вычислите массу диметиламина, которая может вступить в реакцию с 3,36 л (н. у.) хлороводорода.

1247. Какой объем займет при $15^\circ C$ и 95 кПа азот, образовавшийся при сгорании 40 г диметиламина?

Уровень 2

1248. Напишите структурные формулы нитросоединений состава $C_4H_9NO_2$. Сколько среди этих изомеров первичных, вторичных и третичных нитросоединений? Назовите их по систематической номенклатуре.

1249. Каким образом можно осуществить превращения: хлорид метиламмония \rightarrow метиламин \rightarrow азот? Приведите уравнения реакций.

1250. Каким образом можно осуществить превращения: нитробензол \rightarrow анилин \rightarrow бромид фениламмония? Приведите уравнения реакций.

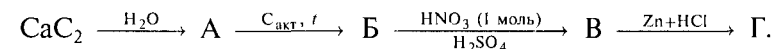
1251. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: анилин, циклопентан, бром, бромоводород? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1252. Используя любые неорганические реагенты, получите нитробензол из метана.

1253. Напишите структурные формулы двух веществ, имеющих молекулярную формулу $C_3H_7NO_2$. С помощью какой реакции можно различить выбранные вами вещества?

1254. Разделите химическим способом смесь газов, состоящую из оксида серы (IV), метиламина и кислорода, на индивидуальные компоненты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

1255. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



1256. Сколько трипептидов может быть получено из трех аминокислот: цистеина, аланина и лизина? Приведите структуры трех возможных трипептидов.

1257. Соединение А — тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Соединение А при действии железных стружек в кислой среде восстанавливается в соединение В — бесцветную маслянистую жидкость, малорастворимую в воде. При действии на В концентрированной соляной кислоты происходит экзотермическая реакция с образованием соли С. Что собой представляют вещества А, В, С? Приведите их формулы и уравнения реакций.

1258. Вещество А представляет собой кристаллы, растворимые в воде. При действии бромоводородной кислоты А образует соль В, а при действии гидроксида кальция — соль С. При сгорании вещества А образуются два газа, не поддерживающих горение, один из которых не вызывает помутнение известковой воды. Что собой представляют вещества А, В и С? Приведите их формулы и уравнения реакций.

1259. Соединение А — кристаллическое вещество, растворимое в воде, образующее с нитратом серебра белый творожистый осадок. При действии гидроксида натрия на вещество А образуется соединение В, бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде. При действии бромной воды на В образуется белый осадок вещества С. Что из себя представляют вещества А, В и С? Приведите их формулы и уравнения реакций.

1260. Соль А, водный раствор которой образует с нитритом серебра белый творожистый осадок, при действии щелочи выделяет газ В, при сгорании которого образуется 2 газа, не поддерживающих горения, один из которых — С — вызывает помутнение известковой воды. Приведите возможные формулы веществ А, В и С и уравнения реакций.

1261. В трех запаянных ампулах находятся три разных жидкости: анилин, гексан, масляная кислота. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

1262. В трех пробирках находятся три водных раствора: хлорида фениламмония, этиламина, сахарозы. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

1263. Образец нитробензола массой 85 г, содержащий 7% примесей, восстановили до анилина; выход реакции равен 85%. Вычислите массу образовавшегося анилина.

1264. Вычислите массу 15%-ного раствора аминоуксусной кислоты, которую можно получить из 15 г уксусной кислоты двухстадийным синтезом с выходом продукта на каждой стадии, равным 75%.

1265. Газ, выделившийся при получении бромбензола бромированием бензола массой 15,5 г полностью прореагировал с водным

раствором этиламина массой 30 г. Определите массовую долю этиламина в растворе, если бромирование бензола прошло на 70%.

1266. К 150 г 5%-ного раствора аминоуксусной кислоты добавили 100 г 5%-ного раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

1267. Газообразные продукты горения этиламина заняли объем 5,6 л (н. у.). Вычислите массу сгоревшего этиламина.

1268. При сгорании смеси метиламина и паров этанола образовалось 18 г воды и 2,24 л газа (н. у.), нерастворимого в растворе щелочи. Вычислите массовую долю метиламина в исходной смеси.

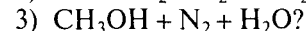
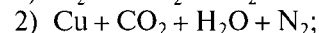
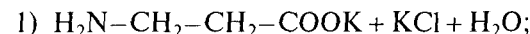
1269. При пропускании смеси метана и этиламина через раствор соляной кислоты, взятый в большом избытке, объем смеси сократился на 40%. Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси.

1270. Определите строение сложного эфира α -аминокислоты, если известно, что он содержит 15,73% азота.

1271. Определите структуру вторичного амина, если известно, что его хлороводородная соль содержит 43,55% хлора.

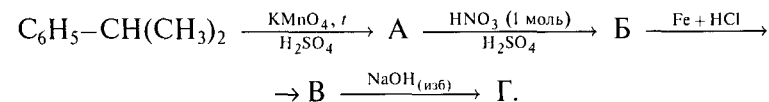
Уровень 3

1272. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

1273. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:



1274. Обсудите возможность протекания реакций между:

а) метиламином и хлоридом железа (III);

б) анилином и бромом;

в) хлоруксусной кислотой и аммиаком.

1275. Предскажите химические свойства 3-аминопропена-1. Напишите уравнения соответствующих реакций.

1276. Напишите возможную формулу вещества А $C_9H_{11}NO_2$, которое в реакции с хлороводородной кислотой превращается в соединение состава $C_9H_{12}ClNO_2$, а с гидроксидом натрия — $C_9H_{10}NNaO_2$. Реагируя с пропанолом-2, А образует соединение $C_{12}H_{17}NO_2$. Приведите уравнения упомянутых реакций.

1277. Соединение состава $C_5H_9NO_4$ в реакции с гидроксидом натрия образует соединение состава $C_5H_7NNa_2O_4$, с хлороводородной кислотой — $C_5H_{10}ClNO_4$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $C_9H_{17}NO_4$. Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения упомянутых реакций.

1278. 16,3 г смеси α -аминокислоты и первичного амина (молярное соотношение 3:1) могут прореагировать с 20 г 36,5%-ной соляной кислоты. Определите качественный и количественный составы (в граммах) смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

1279. При пропускании смеси метиламина и бутана через склянку с соляной кислотой масса последней увеличилась на 7,75 г. Массовая доля бутана в исходной смеси составляла 25%. Определите объем исходной газовой смеси (н. у.).

1280. В 100 г смеси анилина, бензола и фенола пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой, при этом получили 19,86 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1281. Бензольный раствор смеси фенола и анилина объемом 18 мл (плотность 1,0 г/мл) обработали водным раствором щелочи. Масса бензольного раствора уменьшилась на 3,6 г. После отделения бензольного раствора его обработали соляной кислотой, масса его при этом уменьшилась на 5,4 г. Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

1282. Анилин, полученный восстановлением нитробензола массой 17 г, был полностью прогидрирован. Газообразные продукты горения полученного соединения после приведения к нормальным условиям заняли объем 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензола, если выходы остальных реакций принять равными 100%?

1283. Смесь массой 20 г, состоящая из метиламина, аминокислотной кислоты и этилацетата может прореагировать с хлороводородом объемом 4,93 л (н. у.). Та же смесь массой 40 г может прореагировать с 300 мл 1,4 М раствора гидроксида калия. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1284. Нитробензол массой 24,6 г восстановили в анилин, который затем полностью прогидрировали. После пропускания продуктов сгорания получившегося продукта через трубку с оксидом фосфора (V) масса последней увеличилась на 17,82 г. Определите выход целевого продукта на первой стадии (в %), считая, что последующие реакции протекали со 100%-ным выходом.

1285. Смесь толуола, фенола и анилина массой 12 г обработали избытком 0,1 М раствора соляной кислоты, при этом масса органического слоя уменьшилась на 3,7 г. При обработке высушенного органического слоя металлическим натрием выделилось 537 мл газа (при температуре 30 °С и давлении 95 кПа). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1286. Смесь фенола, анилина и диэтилового эфира полностью прореагировала с 70 мл 0,3 М раствора гидроксида натрия. Органический слой отделили и пропустили через него избыток хлороводорода, при этом выпало 3,89 г осадка, а масса органического слоя оказалась равной 38,9 г. При добавлении к органическому слою водного раствора нитрата серебра выпало 2,87 г белого осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1287. При обработке смеси хлорида фениламмония и бензойной кислоты избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ объемом 1,12 л (н. у.). Анилин, выделенный из такого же количества смеси, при сжигании в избытке кислорода образует 224 мл газа (н. у.), не вступающего во взаимодействие с известковой водой. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1288. Для нейтрализации смеси массой 27,7 г, содержащей уксусную кислоту и сульфат первичного амина, потребовалось 145,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). При обработке такого же количества смеси избытком хлорида бария выделился осадок массой 23,3 г. Сульфат какого амина находился в смеси? Примите во внимание, что в молекуле искомого соединения содержится по одному атому азота и серы.

1289. Смесь массой 30 г, содержащая аминокислоту, уксусную кислоту и уксусный альдегид, для солеобразования требует хлороводород объемом 5,38 л (н. у.) или оксид кальция массой 10,08 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1290. На нейтрализацию смеси массой 30 г, состоящей из бензола, фенола и анилина, пошло 49,7 мл 17%-ной соляной кислоты (плотность 1,08 г/мл). При взаимодействии такого же количества смеси с избытком бромной воды образовался осадок массой 99,05 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1291. Масса 12,5%-ной соляной кислоты, которая может вступить во взаимодействие со смесью анилина и фенола, в 1,5 раза больше массы 15%-ного раствора гидроксида калия, которая может вступить в реакцию с тем же количеством той же смеси. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1292. Образовавшееся в результате нитрования ароматического углеводорода массой 36,8 г мононитропроизводное восстановили железом в кислой среде и выделили с выходом 60% вещество, которое полностью поглощает газ, выделившийся при действии избытка концентрированной серной кислоты на хлорид натрия массой 14,04 г. Установите структуру исходного углеводорода.

1293. Смесь двух газов, один из которых легче воздуха, пропущена последовательно через трубки, заполненные оксидом меди (II) (при 400 °С), оксидом фосфора (V) и твердым гидроксидом калия, нанесенными на инертный носитель и взятыми в избытке. Масса первой трубки уменьшилась на 0,192 г, а массы второй и третьей трубок возросли соответственно на 0,144 г и 0,088 г. После пропускания газов через трубки было получено 23,4 мл газообразного вещества (измерено при 17 °С и 103 кПа). Установите объем исходной газовой смеси (при н. у.) и массовые доли газов в ней, если известно, что масса смеси составляла 0,068 г.

1294. Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

1295. При частичном гидролизе некоторого пептида А, имеющего молекулярную массу 307 г/моль и содержащего 13,7% азота по массе, получено два пептида, В и С. Образец пептида В массой 0,480 г может при нагревании вступить в реакцию с 11,2 мл 0,536 М раствора соляной кислоты. Образец пептида С массой 0,708 г полностью реагирует при нагревании с 15,7 мл 2,1%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл). Установите возможную структурную формулу пептида А и назовите его.

1296. К 35 л смеси, состоящей из углекислого газа и метиламина, добавили 25 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 1,942. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

§ 27. Азотсодержащие гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения — это органические соединения, содержащие в своих молекулах кольца (циклы), в образовании которых кроме атома углерода принимают участие и атомы других элементов.

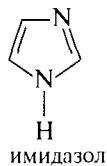
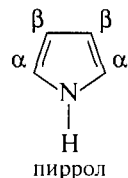
Атомы других элементов, входящие в состав гетероцикла, называются *гетероатомами*. Наиболее часто встречаются в составе гетероциклов гетероатомы азота, кислорода, серы, хотя могут существовать гетероциклические соединения с самыми различными элементами, имеющими валентность не менее двух.

Гетероциклические соединения могут иметь в цикле 3, 4, 5, 6 и более атомов. Однако наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклы. Эти циклы, как и в ряду карбоциклических соединений, образуются наиболее легко и отличаются наибольшей прочностью. В гетероцикле может содержаться один, два и более гетероатомов.

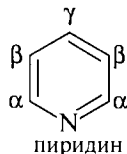
Во многих гетероциклических соединениях электронное строение связей в кольце такое же, как и в ароматических соединениях. Поэтому типичные гетероциклические соединения условно обозначают не только формулами, содержащими чередующиеся двойные и одинарные связи, но и формулами, в которых сопряжение π -электронов обозначается кружком, вписанным в формулу.

Для гетероциклов обычно пользуются эмпирическими названиями.

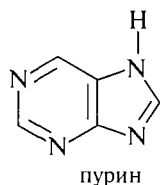
Пятичленные гетероциклы



Шестичленные гетероциклы



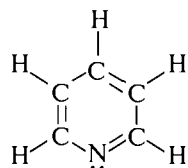
Большое значение имеют гетероциклы, конденсированные с бензольным кольцом или с другим гетероциклом, например пурин:



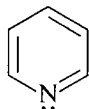
В данной главе мы рассмотрим только некоторые азотсодержащие гетероциклы, производные которых имеют важное биохимическое значение.

Шестичленные гетероциклы

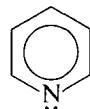
Пиридин C_5H_5N — простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена на атом азота:



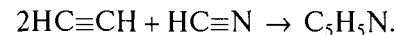
или



или

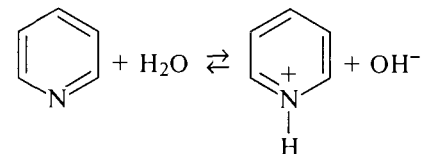


Пиридин представляет собой бесцветную жидкость, немного легче воды, с характерным неприятным запахом; с водой смешивается в любых отношениях. Пиридин и его гомологи выделяют из каменноугольной смолы. В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена:

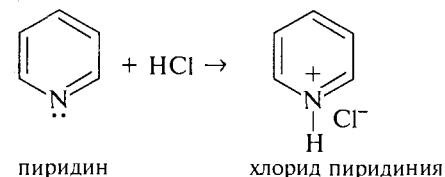


Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы, содержащей шесть π -электронов, и атома азота с неподеленной электронной парой.

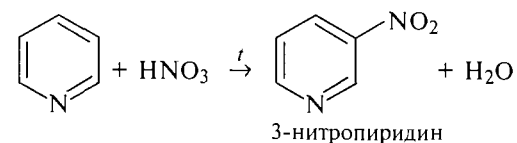
1. Основные свойства. Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет:



При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:

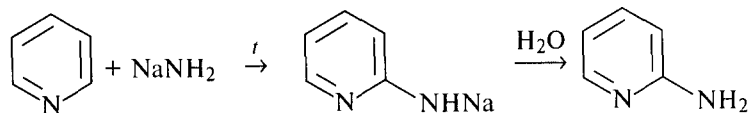


2. Ароматические свойства. Подобно бензолу, пиридин вступает в реакции *электрофильного замещения*, однако его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, из-за большой электроотрицательности атома азота. Пиридин нитруется при $300^\circ C$ с низким выходом:

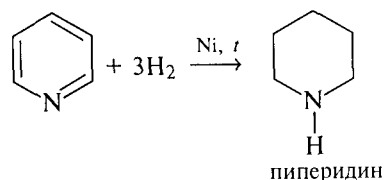


Атом азота в реакциях электрофильного замещения ведет себя как заместитель 2-го рода, поэтому электрофильное замещение происходит в *мета*-положение.

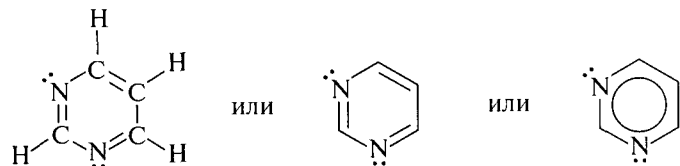
В отличие от бензола пиридин способен вступать и в реакции *нуклеофильного замещения*, поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы и *орто-пара*-положения по отношению к атому азота обеднены электронами. Так, пиридин может реагировать с амидом натрия, образуя смесь *орто*- и *пара*-аминопиридинов (*реакция Чичибабина*):



При гидрировании пиридина ароматическая система разрушается и образуется *пиперидин*, который представляет собой циклический вторичный амин и является гораздо более сильным основанием, чем пиридин:



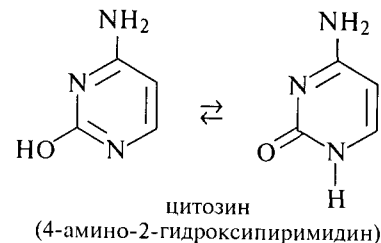
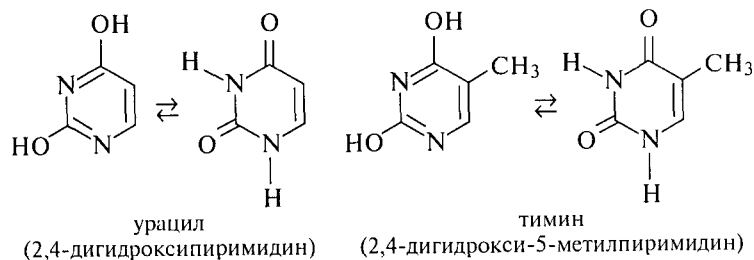
Пиримидин $C_4H_4N_2$ — шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы CH заменены на атомы азота:



Благодаря наличию в кольце двух электроотрицательных атомов азота пиримидин еще менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Его основные свойства также выражены слабее, чем у пиридина.

Основное значение пиримидина состоит в том, что он является родоначальником класса пиримидиновых оснований.

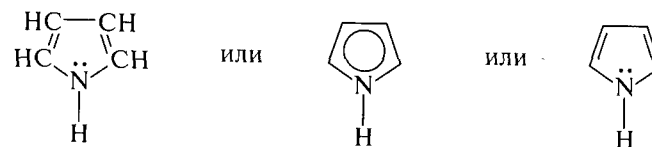
Пиримидиновые основания — производные пиримидина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: **урацил**, **тимин**, **цитозин**.



Каждое из этих оснований может существовать в двух формах. В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH -форме.

Соединения с пятичленным циклом

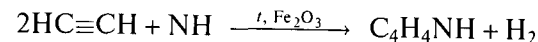
Пиррол C_4H_4NH — пятичленный гетероцикл с одним атомом азота.



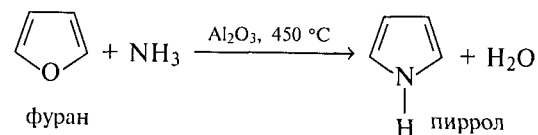
Ароматическая система содержит шесть π -электронов (по одному от четырех атомов углерода и пара электронов атома азота). В отличие от пиридина электронная пара атома азота в пирроле входит в состав ароматической системы, поэтому пиррол практически лишен основных свойств.

Пиррол — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Пиррол слабо растворим в воде (< 6%), но растворим в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и темнеет.

Пиррол получают конденсацией ацетилен с аммиаком:

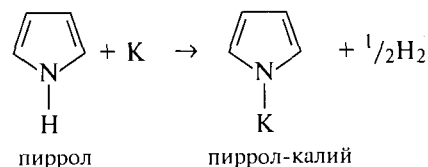


или аммонолизом пятичленных циклов с другими гетероатомами (реакция Юрьева):



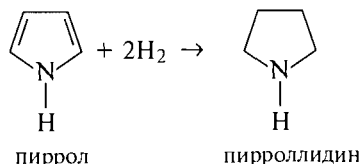
Сильные минеральные кислоты могут вытягивать электронную пару атома азота из ароматической системы, при этом ароматичность нарушается и пиррол превращается в неустойчивое соединение, которое сразу полимеризуется. Неустойчивость пиррола в кислой среде называется ацидофобностью.

Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты. Он реагирует с калием, образуя пиррол-калий:

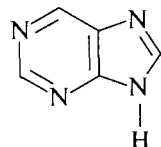


Пиррол, как ароматическое соединение, склонен к реакциям электрофильного замещения, которые протекают преимущественно у α -атома углерода (соседнего с атомом азота).

При гидрировании пиррола образуется пирролидин — циклический вторичный амин, проявляющий основные свойства:



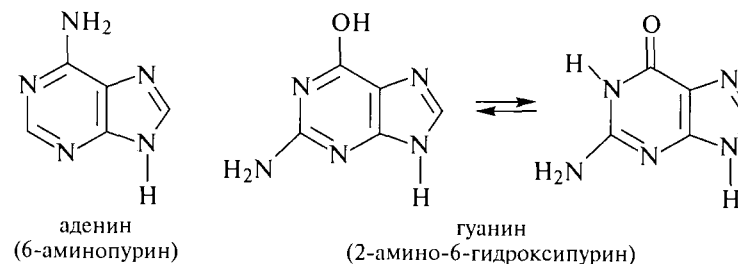
Пурин — гетероцикл, включающий два сочлененных цикла: пиридиновый и имидазольный:



Ароматическая система пурина включает десять π -электронов (восемь электронов двойных связей и два электрона пиррольного атома азота). Пурин — амфотерное соединение. Слабые основные свойства пурина связаны с атомами азота шестичленного цикла, а слабые кислотные свойства — с группой NH пятичленного цикла.

Основное значение пурина состоит в том, что он является родоначальником класса пуриновых оснований.

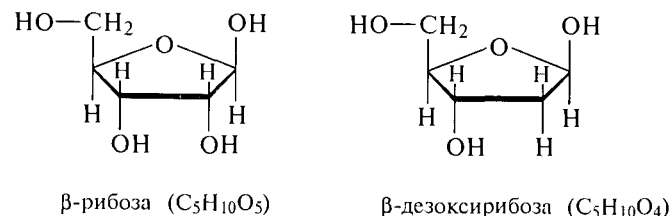
Пуриновые основания — производные пурина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: **аденин**, **гуанин**.



Строение нуклеиновых кислот

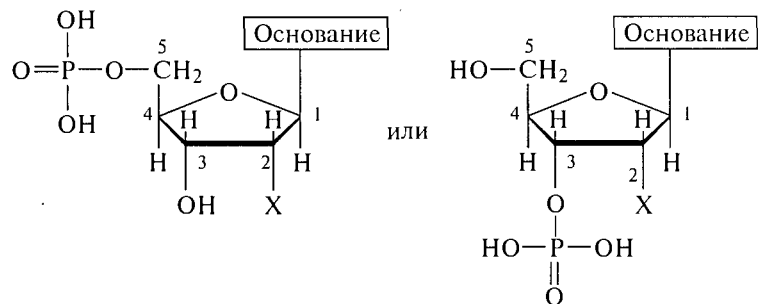
Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения (*полинуклеотиды*), которые играют огромную роль в хранении и передаче наследственной информации в живых организмах. Молекулярная масса нуклеиновых кислот может меняться от сотен тысяч до десятков миллиардов. Они были открыты и выделены из клеточных ядер еще в XIX в., однако их биологическая роль была выяснена только во второй половине XX в.

Строение нуклеиновых кислот можно установить, анализируя продукты их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиридиновых и пуриновых оснований, моносахарид (β -рибоза или β -дезоксирибоза) и фосфорная кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.



При частичном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь *нуклеотидов*, молекулы которых построены из остатков фосфорной кислоты, моносахарида (рибозы или дезоксирибозы) и азотистого основания (пуринового или пиридинового).

Остаток фосфорной кислоты связан с 3-м или 5-м атомом углерода моносахарида, а остаток основания — с первым атомом углерода моносахарида. Общие формулы нуклеотидов:



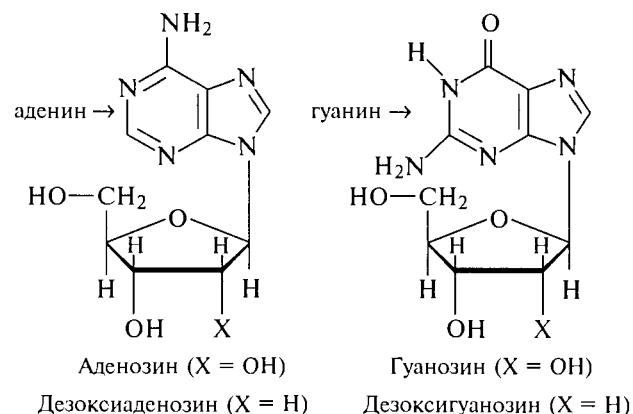
где $X=OH$ для *рибонуклеотидов*, построенных на основе рибозы, и $X=H$ для *дезоксирибонуклеотидов*, построенных на основе дезоксирибозы. В зависимости от типа азотистого основания различают пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды.

Нуклеотид — основная структурная единица нуклеиновых кислот, их мономерное звено. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называют *рибонуклеиновыми кислотами (РНК)*. Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называют *дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК)*. В состав молекул РНК входят нуклеотиды, содержащие основания аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав молекул ДНК входят нуклеотиды, содержащие аденин, гуанин, цитозин и тимин. Для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — А, гуанин — G, тимин — Т, цитозин — С, урацил — U.

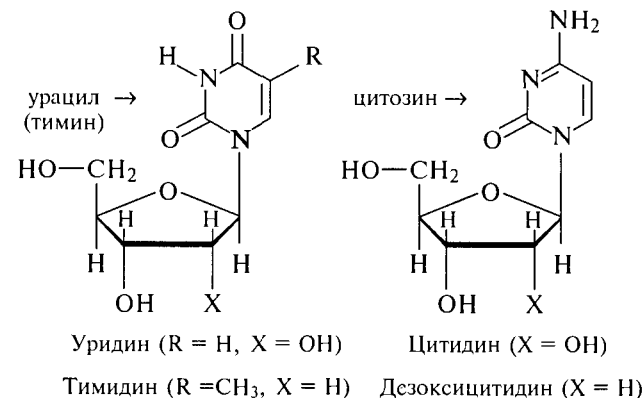
Свойства ДНК и РНК определяются последовательностью оснований в полинуклеотидной цепи и пространственным строением цепи. Последовательность оснований содержит генетическую информацию, а остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (носители оснований).

При частичном гидролизе нуклеотидов отщепляется остаток фосфорной кислоты и образуются *нуклеозиды*, молекулы которых состоят из остатка пуринового или пиримидинового основания, связанного с остатком моносахарида — рибозы или дезоксирибозы. Ниже приведены структурные формулы основных пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов:

Пуриновые нуклеозиды:

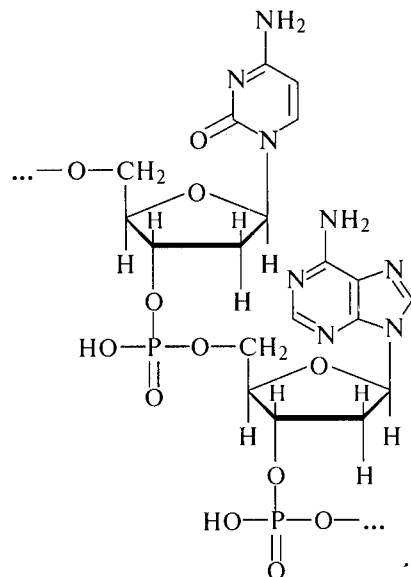


Пиримидиновые нуклеозиды:



В молекулах ДНК и РНК отдельные нуклеотиды связаны в единую полимерную цепь за счет образования сложноэфирных связей между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при 3-м и 5-м атомах углерода моносахарида (см. схему на с. 376).

Пространственная структура полинуклеотидных цепей ДНК и РНК была определена методом рентгеноструктурного анализа. Одним из самых крупных открытий биохимии XX в. оказалась модель двухспиральной структуры ДНК, которую предложили



в 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик. Согласно этой модели, молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных в противоположные стороны вокруг общей оси. Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфата и дезоксирибозы — снаружи. Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (*комплементарность*). Размеры оснований и двойной спирали подобраны в природе таким образом, что тимин (Т) образует водородные связи только с аденином (А), а цитозин (С) — только с гуанином (G).

Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной из спиралей однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой спирали.

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований — пуриновое, а другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что общее число остатков пуриновых оснований в молекуле ДНК равно числу остатков пиримидиновых оснований.

Длина полинуклеотидных цепей ДНК практически неограниченна. Число пар оснований в двойной спирали может меняться от нескольких тысяч у простейших вирусов до сотен миллионов у человека.

В отличие от ДНК молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов в цепи колеблется от 75 до нескольких тысяч, а молекулярная масса РНК может изменяться в пределах от 2500 до нескольких миллионов. Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры.

Биологическая роль нуклеиновых кислот. ДНК — главная молекула в живом организме. Она хранит генетическую информацию, которую передает от одного поколения к другому. В молекулах ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в ДНК, т.е. некоторая последовательность азотистых оснований.

ДНК содержит всю генетическую информацию, но непосредственно в синтезе белков не участвует. Роль посредника между ДНК и местом синтеза белка выполняет РНК. Процесс синтеза белка на основе генетической информации схематично можно разбить на две основные стадии: считывание информации (*транскрипция*) и синтез белка (*трансляция*).

Клетки содержат три типа РНК, которые выполняют различные функции.

1) *Информационная, или матричная, РНК* (ее обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию от ДНК, содержащейся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот.

2) *Транспортная РНК* (тРНК) переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидной связью в определенной последовательности, которую задает мРНК.

3) *Рибосомная РНК* (рРНК) непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах. Рибосомы — это сложные надмолекулярные структуры, которые состоят из четырех рРНК и нескольких десятков белков. Фактически рибосомы — это фабрики по производству белков.

Все виды РНК синтезируются на двойной спирали ДНК.

Последовательность оснований в мРНК — это генетический код, управляющий последовательностью аминокислот в белках. Он был расшифрован в 1961–1966 гг. Замечательная особенность генетического кода состоит в том, что он *универсален для всех живых организмов*. Одинаковым основаниям в разных РНК (будь то РНК человека или вируса) соответствуют одинаковые аминокислоты. Каждой аминокислоте соответствует своя последовательность из трех оснований, называемая *кодоном*. Некоторые аминокислоты кодируются несколькими кодонами.

Так, лейцину, серину и аргинину соответствует по шесть кодонов, пяти аминокислотам — по четыре кодона, изолейцину — три кодона, девяти аминокислотам — по два кодона, а метионину и триптофану — по одному. Три кодона являются сигналами для прекращения синтеза полипептидной цепи и называются кодонами-терминаторами.

Расшифровка генетического кода позволяет в перспективе управлять химическими процессами в живых организмах, поскольку к настоящему времени разработаны химические методы синтеза нуклеиновых кислот с заданной последовательностью нуклеотидов.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Уровень 1

- 1297.** Что общего в химических свойствах аммиака и пиридина?
- 1298.** Напишите структурные формулы пиррола, фурана, тиофена, пиридина, пиперидина, пурина, аденина, гуанина, цитозина, урацила, тимина.
- 1299.** Почему продукт восстановления пиррола — пирролидин — имеет свойства достаточно сильного основания?
- 1300.** Напишите формулу фрагмента молекулы РНК, содержащего следующую последовательность нуклеотидов: А–У–Г.
- 1301.** Приведите схему, иллюстрирующую образование водородных связей между аденином и тиминном.
- 1302.** Перечислите основные отличия РНК от ДНК.
- 1303.** При каталитическом гидрировании 6,3 г пиридина поглощено 1,7 л водорода (н. у.). С каким выходом прошло гидрирование?
- 1304.** При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

Уровень 2

- 1305.** Напишите структурные формулы: а) 2-пропилгексагидропиридина; б) 2-метил-4,5-дигидроксиметил-3-гидроксипиридина.

- 1306.** В чем сходство и в чем различие химических свойств: а) пиридина и бензола; б) пиридина и пиррола? Ответ мотивируйте на базе электронных представлений.
- 1307.** Приведите формулу рибонуклеотида, в состав которого входит урацил.
- 1308.** Приведите формулу дезоксирибонуклеотида, в состав которого входит тимин.
- 1309.** Напишите структурные формулы трех ароматических соединений, имеющих молекулярную формулу $C_6H_5NO_2$.
- 1310.** Напишите формулы всех соединений, имеющих в своем составе только пиримидиновое кольцо и фенильный радикал.
- 1311.** Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пуриновую систему гетероциклов и бутильный радикал.
- 1312.** Вещество А — бесцветная жидкость, ограниченно растворимая в воде, содержится в каменноугольной смоле. А обладает слабоосновными свойствами. Продукт гидрирования вещества А — вещество В — сильное основание, которое с соляной кислотой образует соль С. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.
- 1313.** Напишите уравнения реакций пиррола: а) с калием; б) с ангидридом этановой кислоты; в) с цинком в присутствии соляной кислоты.

Уровень 3

- 1314.** Как действуют на 2-гидроксипиридин этилиодид и диазометан?
- 1315.** Как изменится масса трубки с раскаленным оксидом меди (II) после пропускания через нее водорода, полученного при взаимодействии металлического калия с 15 г смеси глицерина, фенола и пиррола с мольным соотношением веществ 1:2:3 соответственно?
- 1316.** Смесь пиридина и анилина массой 16,5 г обработали 66,8 мл 14%-ной соляной кислоты (плотность 1,07 г/мл). Для нейтрализации смеси потребовалось добавить 7,5 г триэтиламина. Определите массовые доли солей в образовавшемся растворе.

§ 28. Задачи для повторения по органической химии

Уровень 1

1317. Приведите пример реакции гидрирования соединения, молекула которого состоит из десяти атомов.

1318. Приведите примеры органических соединений двух разных классов, содержащих по два атома углерода и азота.

1319. Приведите по два примера реакций, протекающих с разрывом σ - и π -связей углерод–углерод. Укажите условия протекания реакций.

1320. Приведите примеры двух органических соединений разных классов, содержащих по шесть атомов углерода и шесть атомов кислорода.

1321. Имея в своем распоряжении из углеродсодержащих соединений только 1-бромпропан, получите три органических соединения разных классов.

Уровень 2

1322. Приведите пример органического соединения, в молекуле которого число атомов углерода больше числа атомов водорода.

1323. Приведите примеры реакций изомеризации соединений, содержащих четное и нечетное число атомов.

1324. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: бензол, уксусная кислота, этанол, водород? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1325. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: анилин, циклопентан, бром, бромоводород? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1326. При пропускании паров вещества А с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется ядовитое соединение В, являющееся родоначальником одного из гомологических рядов. При нагревании В с бромидом натрия и концентрирован-

ной серной кислотой образуется вещество С. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

1327. Органическое вещество Х вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра (I), но не реагирует с гидроксидом меди (II). Какое это вещество? Напишите уравнение реакции.

1328. Некоторое органическое вещество обесцвечивает раствор перманганата калия, вступает в реакцию с хлором, но не реагирует с хлороводородом. Что это за вещество?

1329. Приведите пример органического соединения, которое может реагировать и с бромной водой, и с хлоридом кальция, и с глицерином. Напишите уравнения реакций.

1330. Приведите пример органического соединения, которое может реагировать и с магнием, и с гидроксидом натрия, и с этанолом. Напишите уравнения реакций.

1331. Приведите примеры трех соединений, относящихся к различным классам органических соединений, которые вступают в реакцию:

- а) с водой;
- б) с азотной кислотой;
- в) с гидроксидом калия;
- г) восстановления;
- д) окисления;
- е) с оксидом серебра;
- ж) с бромоводородом;
- з) с хлором;
- и) с гидроксидом меди (II).

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1332. Имеется водный раствор, содержащий глицерин, фенол, уксусный альдегид. Как можно доказать присутствие каждого из этих веществ в растворе? Ответ обоснуйте уравнениями соответствующих химических реакций.

1333. На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства 2-аминопропена. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

1334. На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропеновой кислоты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Уровень 3

1335. Имея в своем распоряжении ацетальдегид, получите не менее шести органических соединений, относящихся к различным классам азотсодержащих веществ.

1336. Приведите формулу соединения, которое может вступать как в реакции S_E , так и в реакции A_N . Напишите по одному примеру каждой реакции.

1337. Приведите формулу соединения, которое может вступать как в реакции S_E , так и в реакции S_N . Напишите по одному примеру каждой реакции.

1338. Соединение состава $C_9H_{11}NO_3$ в реакции с бромной водой образует соединение состава $C_9H_9Br_2NO_3$, с гидроксидом натрия — $C_9H_9NNa_2O_3$, с хлороводородом — $C_9H_{12}ClNO_3$. Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения реакций.

1339. Вещество А C_7H_8O окисляется в вещество Б C_7H_6O , которое, в свою очередь, легко окисляется в вещество В $C_7H_6O_2$. Вещество В, реагируя с этанолом, образует соединение Г $C_9H_{12}O_2$. Напишите формулы всех соединений и уравнения реакций.

1340. Легко полимеризующееся вещество А $C_3H_4O_2$ в реакции с гидроксидом бария образует соединение состава $C_6H_6BaO_4$, с бромоводородом — $C_3H_5BrO_2$, с этанолом в кислой среде — $C_3H_8O_2$. Напишите структурную формулу вещества А и уравнения реакций.

1341. Установите структуру соединения состава $C_3H_8O_2$, которое реагирует с натрием с выделением водорода, а с избытком уксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты образует продукт состава $C_5H_{10}O_3$, способный гидролизиться.

1342. Приведите одну из возможных структурных формул вещества А C_4H_6O , которое дает реакцию «серебряного зеркала», обесцвечивает бромную воду и холодный раствор перманганата калия. При взаимодействии с водородом в присутствии никелевого катализатора А превращается в соединение состава $C_4H_{10}O$. Напишите уравнения реакций.

1343. Приведите одну из возможных структурных формул вещества А $C_9H_{10}O$, которое не реагирует с водным раствором гидро-

ксида натрия, но взаимодействует с металлическим натрием с выделением водорода. А взаимодействует с бромной водой, превращаясь в соединение $C_9H_{10}Br_2O$, а с водным раствором перманганата калия образует соединение $C_9H_{12}O_3$. Напишите уравнения реакций.

1344. Соединение А $C_7H_6O_3$ с избытком гидроксида натрия или карбоната натрия образует соответственно продукты состава $C_7H_4Na_2O_3$ и $C_7H_5NaO_3$. В реакции с метанолом в присутствии серной кислоты А превращается в соединение состава $C_8H_8O_3$. Приведите возможные структуры А и напишите уравнения реакций.

1345. Вещество А $C_{17}H_{16}O_4$, содержащее два бензольных кольца, при нагревании с водным раствором гидроксида натрия превращается в соединение Б, дающее синее окрашивание с гидроксидом меди (II). При взаимодействии 15,2 г Б с натрием выделяется 4,48 л (н. у.) водорода. Соединение Б может быть получено также из углеводорода ряда этилена при действии перманганата калия. Установите строение А и Б и напишите уравнения реакций.

1346. Образец вещества массой 2,96 г в реакции с избытком бария при комнатной температуре дает 489 мл водорода (измерено при 298 К и 101,3 кПа). При сжигении 55,5 мг того же вещества получили 99 мг оксида углерода (IV) и 40,5 мг воды. При полном испарении образца этого вещества массой 1,85 г его пары занимают объем 0,97 л при 473 К и 101,3 кПа. Какое вещество подвергли анализу? Приведите структурные формулы двух его изомеров, отвечающих условиям задачи.

1347. При полном гидролизе смеси двух изомерных нуклеозидов получен образец смеси углеводов, который при сжигании образует 336 мл (н. у.) углекислого газа. Такой же образец смеси углеводов способен прореагировать с 1,30 г пропионового ангидрида. Установите структурные формулы нуклеозидов и их молярное соотношение в смеси.

1348. При полном сгорании раствора нитробензола и анилина в этиловом спирте с массовой долей нитробензола 45,55% выделилось 3,36 л азота (н. у.). Тепловой эффект реакции составил 1574,7 кДж. Определите массу исходного раствора, если известно, что теплоты сгорания нитробензола, анилина и этанола равны соответственно 3095, 3392 и 1370 кДж/моль.

1349. Образец дисахарида массой 4,68 г подвергли гидролизу в кислой среде. К полученному раствору добавили избыток аммиачного раствора нитрата серебра и получили осадок массой 3,24 г. Определите молекулярные формулы дисахарида и продуктов его гидролиза. Напишите возможные структурные формулы продуктов гидролиза (в линейной форме).

1350. Альдегид массой 14,4 г нагрели с 49,0 г свежесажженного гидроксида меди (II). Образовавшийся осадок отделили и нагревали до постоянной массы, которая составила 36,8 г. Определите возможную структурную формулу неизвестного альдегида.

ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

§ 29. Введение

В данной главе мы приводим эталонные решения основных типов задач. Если вам удастся освоить заложенные в них методические идеи, то вам будет по силам большинство химических задач. Имейте в виду, что самую сложную задачу всегда можно разложить на несколько типов простых задач, для решения которых используются стандартные приемы, описанные в данной главе.

Мы рассмотрим только задачи 2-го и 3-го уровня сложности, принятых в этой книге. Для решения самых простых задач можно воспользоваться другой литературой (*Кузьменко Н.Е., Еремин В.В.* Сборник задач по химии. Школьный курс. — М.: Мир и Образование, 2005).

Прежде чем перейти к решению задач, предлагаем несколько общих советов.

1. Большинство расчетных задач связано с химическими превращениями. Поэтому решение следует начинать с записи химических уравнений, причем обязательно со всеми *коэффициентами*. В редких случаях правильный расчет удастся провести по схеме реакции.

Все расчеты по уравнениям реакций удобно производить в молях, поскольку коэффициенты в уравнениях реакций пропорциональны количеству веществ, вступивших в реакцию. Только в задачах на газовые реакции можно обойтись без молей, поскольку отношение коэффициентов равно отношению объемов веществ (по закону Авогадро).

2. Многие расчетные задачи удастся решить с помощью простой стратегии. Величину, которую требуется найти, обозначают за неизвестную переменную и составляют для этой переменной алгебраическое уравнение, пользуясь расчетами по уравнениям

реакций. Проще говоря, «то, что спрашивают, обозначаем за x ». Например, если необходимо определить состав смеси двух веществ, то в качестве неизвестных переменных удобно ввести количества веществ в смеси x и y . Далее для этих переменных составляется система из двух уравнений, после чего задача решена.

Очень часто удачный выбор переменной приводит к тому, что задача катится к ответу как по рельсам. Поэтому многие из решений, приведенных в данной главе, содержат шаблон «пусть ... равно x , тогда ...». Чаще всего за x принимают количество вещества, число атомов элемента в молекуле неизвестного соединения или степень протекания реакции.

3. Очень важным является правило округления в химических задачах. При округлении необходимо оставлять не менее трех значащих цифр. Чтобы пояснить, что такое значащая цифра, рассмотрим простой пример. Найдем количество вещества в 1,10 г нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$:

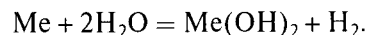
$$n(Zn(NO_3)_2) = m/M = 1,10/189 = 0,005820105.$$

Все нули, стоящие слева в десятичной записи числа, отбрасываются, и после этого начинаются значащие цифры. Поэтому правильное округление дает 0,00582. Совершенно неверно округлять данное число до 0,006, поскольку такая погрешность может привести к огромной ошибке. В качестве иллюстрации сказанного см. ниже решение задачи 67 и заключительный комментарий к этому решению.

§ 30. Определение молекулярной формулы вещества

Задача 1 (ММА, фарм. ф-т, 1997). При взаимодействии 6,0 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

Решение. Поскольку металл двухвалентен, его реакция с водой описывается уравнением



Согласно уравнению, $n(Me) = n(H_2) = 3,36/22,4 = 0,15$ моль. Отсюда атомная масса металла равна $A(Me) = m(Me)/n(Me) = 6,0/0,15 = 40$ г/моль. Этот металл — кальций.

Ответ. Кальций.

Задача 2. При взаимодействии 10 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 4,0 л водорода (н. у.). Определите этот металл.

Решение. Эта задача сложнее, чем предыдущая, потому что неизвестна валентность металла в образующейся соли. Обозначим эту валентность через k . Поскольку формула кислоты неизвестна, мы можем записать лишь сокращенное ионное уравнение растворения металла в кислоте, которое выглядит следующим образом:



Согласно уравнению, $n(Me) = 2/k \cdot n(H_2) = 2/k \cdot (4,0/22,4) = 0,357/k$ моль. Отсюда атомная масса металла равна $A(Me) = m(Me)/n(Me) = 10/0,357 \cdot k = 28 \cdot k$ г/моль. Теперь надо перебрать значения k от 1 до 4 (металлы с валентностью более 4 не образуют катионов в растворе) и посмотреть, существуют ли металлы с данной молярной массой и данной валентностью.

$k = 1$, $A = 28$. Элемент — кремний, неметалл. Не подходит.

$k = 2$, $A = 56$. Элемент — железо, валентность 2. Подходит.

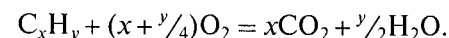
$k = 3$, $A = 84$. Элемент — криптон, неметалл. Не подходит.

$k = 4$, $A = 112$. Элемент — кадмий. Кадмий не образует ионов Cd^{4+} . Не подходит.

Ответ. Железо.

Задача 3. При сгорании некоторой массы неизвестного углеводорода образовалось 15,4 г углекислого газа и 7,2 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода и его массу.

Решение. Общая формула углеводородов C_xH_y . Запишем общее уравнение полного сгорания любого углеводорода:



Найдем количества углерода и водорода. $n(C) = n(CO_2) = 15,4/44 = 0,35$ моль, $n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = 2 \cdot 7,2/18 = 0,8$ моль. Отсюда

$$x : y = n(C) : n(H) = 0,35 : 0,8 = 7 : 16.$$

Простейшая формула углеводорода — C_7H_{16} . Она совпадает с истинной. Искомый углеводород — гептан.

Массу сгоревшего гептана определяем по уравнению реакции. $n(C_7H_{16}) = n(CO_2)/7 = 0,05$ моль. $m(C_7H_{16}) = 0,05 \cdot 100 = 5$ г.

Ответ. 5 г C_7H_{16} .

Задача 4. Докажите, что существуют химические соединения, содержащие 12,5% водорода по массе.

Решение. Для доказательства достаточно найти одно соединение, удовлетворяющее условию задачи. Пусть искомого соединения имеет формулу ЭН_n , где n — валентность неизвестного элемента Э в данном гидриде. Молярная масса гидрида равна:

$$M(\text{ЭН}_n) = X + n,$$

где X — атомная масса Э. Масса водорода в одном моле данного соединения равна n . По условию

$$n/(X + n) = 0,125,$$

откуда $X = 7n$. Подставив $n = 1$, находим $X = 7$ (литий). Искомое соединение — гидрид лития LiH . Можно найти и другие соединения, содержащие 12,5% водорода по массе — SiH_4 (силан), N_2H_4 (гидразин), CH_3OH (метилловый спирт).

Задача 5. Определите простейшую (эмпирическую) формулу химического соединения, если массовые доли составляющих его элементов равны: Н — 1,59%, N — 22,22%, O — 76,19%.

Решение. Простейшая (эмпирическая) формула показывает относительные количества атомов в химическом соединении. Эта формула в общем виде может быть записана как $\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Для решения задачи необходимо определить значения x , y и z . Возьмем образец вещества массой 100 г и найдем отношение количеств элементов (в молях) в этом образце. Для этого следует разделить массовую долю каждого элемента на его относительную атомную массу:

$$x : y : z = 1,59/1 : 22,22/14 : 76,19/16 = 1,59 : 1,59 : 4,76,$$

Наименьшее из чисел (1,59) принимаем за единицу и находим отношение:

$$x : y : z = 1 : 1 : 3.$$

Оно означает, что в молекуле химического соединения на 1 атом водорода приходится 1 атом азота и 3 атома кислорода, следовательно, простейшая формула искомого соединения — HNO_3 .

Ответ. HNO_3 .

Задача 6. Массовая доля фосфора в одном из его оксидов равна 43,66%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 9,79. Установите молекулярную формулу оксида.

Решение. Пусть формула оксида P_xO_y . Возьмем 100 г оксида и найдем количества элементов: $n(\text{P}) = 43,66/31 = 1,41$ моль, $n(\text{O}) = 56,34/16 = 3,52$ моль:

$$n(\text{P}) : n(\text{O}) = x : y = 1,41 : 3,52 = 2 : 5.$$

Простейшая формула оксида — P_2O_5 ($M = 142$ г/моль).

Молярную массу оксида определяем по плотности паров. $M(\text{P}_x\text{O}_y) = 29 \cdot 9,79 = 284$ г/моль. Это значение в два раза больше, чем молярная масса, соответствующая простейшей формуле, поэтому молекулярная формула равна удвоенной простейшей: P_4O_{10} .

Ответ. P_4O_{10} .

Задача 7 (МГУ, почв. ф-т, 1999). Определите формулу кристаллогидрата нитрата кобальта (II), содержащего 65,98% кислорода по массе.

Решение. Пусть в состав кристаллогидрата входит x молекул воды. Общая формула соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Один моль этой соли имеет массу $183 + 18 \cdot x$ г и содержит $(6 + x)$ молей кислорода массой $(6 + x) \cdot 16$ г. Массовая доля кислорода равна

$$(6 + x) \cdot 16 / (183 + 18 \cdot x) = 0,6598,$$

откуда $x = 6$.

Ответ. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

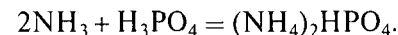
Задача 8 (МГУ, хим. ф-т, 1994). Определите формулу вещества, если известно, что оно содержит 6,25% P, 12,5% N, 56,25% H, 25,0% O (по молям). Назовите это вещество, предложите способ его получения и напишите одно уравнение реакции с его участием.

Решение. В стандартных задачах обычно задают массовые доли элементов, которые затем переводят в мольные доли и по ним находят простейшую формулу (см. задачи 5, 6). В этой задаче мольные доли уже даны. Возьмем один моль вещества и найдем количества элементов в нем:

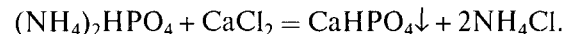
$$n(\text{P}) : n(\text{N}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) =$$

$$= 0,0625 : 0,125 : 0,5625 : 0,25 = 1 : 2 : 9 : 4.$$

Отсюда простейшая формула — $\text{PN}_2\text{H}_9\text{O}_4$. Этой формуле отвечает гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Это вещество получают взаимодействием концентрированного раствора аммиака с точно рассчитанным количеством фосфорной кислоты:



Простейшая реакция, которую можно придумать с участием этого вещества, — это обменная реакция с растворимыми солями кальция в водном растворе:



Ответ. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

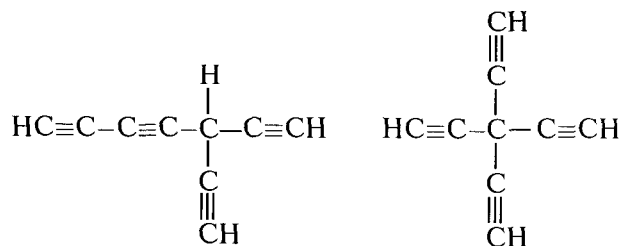
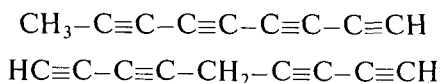
Задача 9 (МГУ, хим. ф-т, 1997). По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде X равна 96,43%. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и может образовать соль Y, в которой массовая доля металла равна 70,17%. Определите молекулярную и структурную формулы веществ X и Y. Напишите уравнение превращения X в Y и уравнение полного гидрирования X.

Решение. По данным элементного анализа можно установить простейшую формулу углеводорода C_xH_y .

$$x : y = (96,43/12) : (3,57/1) = 2,251 = 9 : 4.$$

Простейшая формула — C_9H_4 . Если округлить 2,251 до 2, то получится простейшая формула C_2H ; это было бы неверным решением, так как точность округления должна соответствовать точности исходных данных (в нашем случае — четыре значащие цифры).

C_9H_4 — необычная формула. Нужно определить структуру этого соединения. Предположим, что простейшая формула совпадает с истинной. Согласно условию, углеводород содержит по крайней мере одну тройную связь на конце цепи, а всего тройных связей, судя по степени ненасыщенности, — четыре. Сколько из них концевых? От одной до четырех. Точно можно сказать только тогда, когда мы установим формулу соли. Возможные варианты строения исходного углеводорода, соответствующие разному числу концевых тройных связей:



В зависимости от количества этинильных групп $-\text{C}\equiv\text{CH}$, на металл может заместиться от одного до четырех атомов водорода. Общая формула соли: $C_9H_{4-n}M_n$, где n — число замещенных атомов водорода.

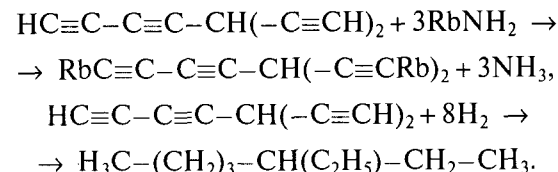
Согласно этой формуле, массовая доля металла равна (A — атомная масса металла):

$$0,7017 = nA / (9 \cdot 12 + (4 - n) + nA),$$

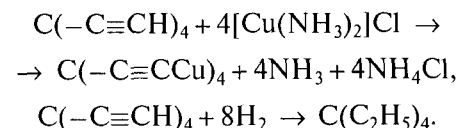
откуда $A = (112 - n) / (0,425n)$.

Перебором n от 1 до 4 убеждаемся, что возможны два решения:

1) $n = 3$, $A = 85,4$ (рубидий). Углеводород имеет три этинильные группы и описывается структурной формулой $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(-\text{C}\equiv\text{CH})_2$. При действии амида рубидия должна образоваться соль $\text{RbC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(-\text{C}\equiv\text{CRb})_2$. Уравнения реакций:



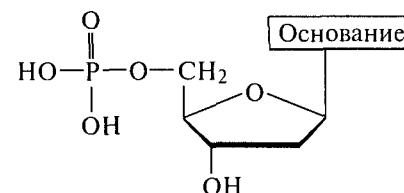
2) $n = 4$, $A = 63,5$ (медь). Углеводород имеет четыре этинильные группы (его можно назвать тетраэтинилметан) и описывается структурной формулой $\text{C}(-\text{C}\equiv\text{CH})_4$. При действии аммиачного раствора хлорида меди (I) должна образоваться соль $\text{C}(-\text{C}\equiv\text{CCu})_4$. Уравнения реакций:



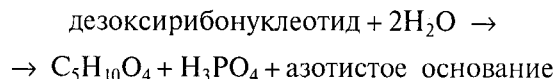
Ответ. 1) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(-\text{C}\equiv\text{CH})_2$ и C_9HRb_3 ;
2) $\text{C}(-\text{C}\equiv\text{CH})_4$ и C_9Cu_4 .

Задача 10 (МГУ, биол. ф-т, 1999). Некоторый дезоксирибонуклеотид содержит 8,7% азота по массе. Образец этого нуклеотида массой 9,66 г гидролизovali и продукты гидролиза обработали избытком раствора гидроксида бария; при этом выпало 9,015 г осадка. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

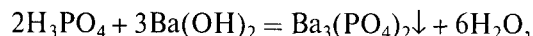
Решение. Общая формула дезоксирибонуклеотида:



Полный гидролиз этого вещества протекает по уравнению



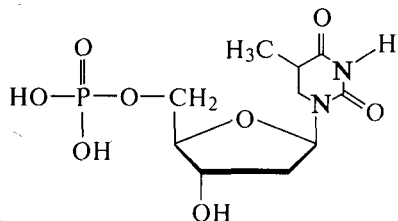
Из продуктов гидролиза с гидроксидом бария реагирует только H_3PO_4 :



$n(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 9,015/601 = 0,015$ моль, $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2 \cdot 0,015 = 0,03$ моль, $n(\text{дезоксирибонуклеотида}) = 0,03$ моль, $M(\text{дезоксирибонуклеотида}) = 9,66/0,03 = 322$ г/моль.

В одном моле дезоксирибонуклеотида содержится $322 \cdot 0,087 = 28$ г, или 2 моль азота. Это означает, что в состав азотистого основания входят два атома азота. Таких оснований два: тимин и урацил. Однако остаток урацила не может входить в состав дезоксирибонуклеотида. Остается тимин. Проверим этот вывод по молярной массе нуклеотида:

$M(\text{дезоксирибонуклеотида}) + 2M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4) + M(\text{H}_3\text{PO}_4) + M(\text{основания})$, откуда $M(\text{основания}) = 322 + 36 - 134 - 98 = 126$ г/моль. Это — действительно тимин. Искомый нуклеотид — тимидинфосфат:



Ответ. Тимидинфосфат.

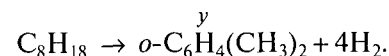
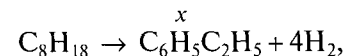
Задача 11 (МГУ, хим. ф-т, 2001). 100 г предельного углеводорода, содержащего 84,2 мас.% углерода, нагрели в присутствии оксида хрома (III) до 500 °С и получили смесь двух ароматических углеводородов. Эту смесь окислили перманганатом калия и выделили смесь органических кислот общей массой 90,3 г, содержащую 31,9 мас.% кислорода. Установите формулы всех углеводородов и определите выход ароматических углеводородов при условии, что их окисление проходило количественно.

Решение. По элементному составу найдем формулу исходного углеводорода:

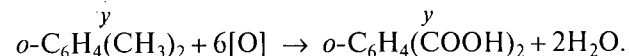
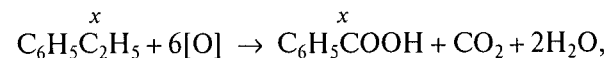
$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = (84,2/12) : (15,8/1) = 4 : 9,$$

что соответствует C_8H_{18} .

При нагревании до 500 °С в присутствии оксида хрома (III) происходит ароматизация (дегидроциклизация) C_8H_{18} и образуются два ароматических углеводорода, поэтому весьма вероятно, что исходный углеводород — *n*-октан:



Пусть при ароматизации образуется x моль этилбензола и y моль 1,2-диметилбензола. При окислении этих углеводородов образуется смесь x моль одноосновной и y моль двухосновной кислот:



Масса смеси кислот: $122x + 166y = 90,3$.

Массовая доля кислорода: $\frac{(2x + 4y) \cdot 16}{90,3} = 0,319$.

Решая систему двух уравнений, находим

$$x = 0,4, \quad y = 0,25.$$

Количество исходного углеводорода: $n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 100/114 = 0,877$ моль.

Выход ароматических углеводородов:

$$\eta(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5) = 0,4/0,877 = 0,456;$$

$$\eta(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2) = 0,25/0,877 = 0,285.$$

Ответ. Исходный углеводород — *n*-октан. Ароматические углеводороды: этилбензол (выход 45,6%) и *o*-ксилол (выход 28,5%).

§ 31. Определение состава и разделение смесей

Задача 12. Смесь содержит равное число молекул этанола и уксусной кислоты. Рассчитайте массовые доли веществ в такой смеси.

Решение. Пусть в смеси содержится по x моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CH_3COOH . Массы веществ равны: $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46x$, $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60x$, $m(\text{смеси}) = 60x + 46x = 106x$.

Массовые доли веществ в смеси равны:

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46x/(106x) \cdot 100\% = 43,4\%,$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60x/(106x) \cdot 100\% = 56,6\%.$$

Как и положено, массовые доли веществ не зависят от количества смеси (от x).

Ответ. 43,4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 56,6% CH_3COOH .

Задача 13 (ММА, лек. ф-т, 2000). В смеси сульфата бария и сульфата аммония каждый третий атом — атом кислорода. Вычислите массовую долю сульфата бария в этой смеси.

Решение. По условию, мольная доля кислорода в смеси равна $1/3$. Пусть $n(\text{BaSO}_4) = x$, $n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = y$. Общее число молей атомов в этой смеси равно: $n_{\text{общ}} = 6x + 15y$, а число молей атомов кислорода: $n(\text{O}) = 4x + 4y$. По условию,

$$\frac{4x + 4y}{6x + 15y} = \frac{1}{3},$$

откуда $y = 2x$.

Массы веществ:

$$m(\text{BaSO}_4) = 233x, \quad m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132y = 264x.$$

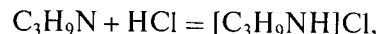
Массовая доля сульфата бария:

$$\omega(\text{BaSO}_4) = 233x/(233x + 264x) = 0,469 = 46,9\%.$$

Ответ. 46,9% BaSO_4 .

Задача 14. Какой объем хлороводорода (н. у.) может прореагировать с 15 г смеси, состоящей из триметиламина, пропиламина и метилэтиламина?

Решение. Амины, содержащиеся в смеси — $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ и $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ — изомеры (общая формула $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$), поэтому количество прореагировавшего хлороводорода определяется только общим количеством аминов и не зависит от индивидуального содержания каждого из них в смеси. Общее уравнение реакций:

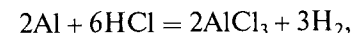


$$n_{\text{общ}}(\text{аминов}) = 15/59 = 0,254 \text{ моль} = n(\text{HCl}). \quad V(\text{HCl}) = 0,254 \cdot 22,4 = 5,69 \text{ л}.$$

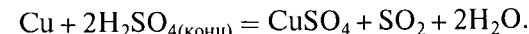
Ответ. 5,69 л HCl .

Задача 15 (МГУ, почв. ф-т, 1997). Из смеси металлов Cu и Al приготовьте чистые вещества — Al_2O_3 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Для разделения меди и алюминия достаточно прилить к смеси соляную кислоту:

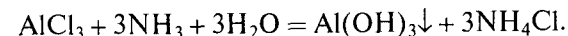


Оставшуюся медь надо растворить в концентрированной серной кислоте:

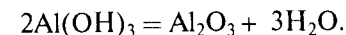


При выпаривании раствора сульфата меди выпадают кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Из раствора AlCl_3 можно осадить $\text{Al}(\text{OH})_3$ действием избытка раствора аммиака:



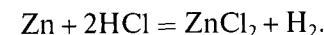
Прокаливание $\text{Al}(\text{OH})_3$ дает Al_2O_3 :



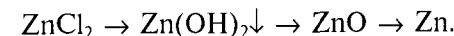
Задача 16 (МГУ, ВКХМ, 1999). Имеется смесь веществ: NaCl , Zn , Cu , Au . Как химическим путем выделить из нее каждое вещество в индивидуальном виде? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. 1) NaCl растворяют в воде, отделяют раствор и выпаривают его.

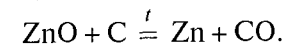
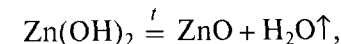
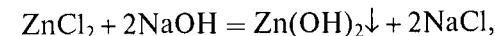
2) Цинк отделяют от остальных металлов растворением в разбавленной соляной кислоте:



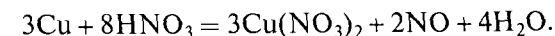
Регенерировать цинк из раствора ZnCl_2 можно по схеме



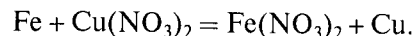
Уравнения реакций:



3) Медь отделяют от золота растворением в разбавленной азотной кислоте:



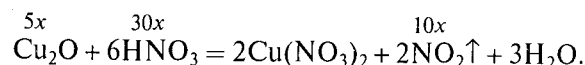
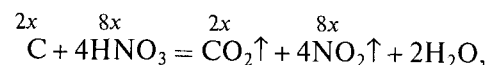
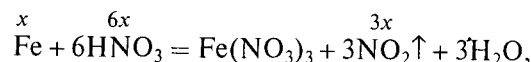
Регенерировать медь из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ можно по реакции замещения:



Задача 17 (МГУ, хим. ф-т, 1999). Имеется смесь железа, углерода и оксида меди (I) с молярным отношением 1 : 2 : 5 (в порядке перечисления). Вычислите объем 96%-ной азотной кислоты (плотность 1,5 г/мл), необходимый для полного растворения 80 г такой смеси при нагревании, а также объем газов, выделившихся при этом (н. у.). Продуктом восстановления азотной кислоты во всех случаях считать оксид азота (IV).

Решение. Пусть $n(\text{Fe}) = x$, $n(\text{C}) = 2x$, $n(\text{Cu}_2\text{O}) = 5x$ моль. По условию, масса смеси равна: $m_{\text{общ}} = 56x + 12 \cdot 2x + 144 \cdot 5x = 80$, откуда $x = 0,1$.

Уравнения реакций, протекающих при растворении смеси в концентрированной азотной кислоте (над формулами указаны количества веществ, вступившие в реакцию):



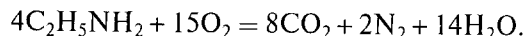
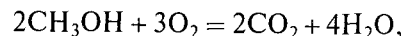
Из уравнений реакций следует, что для полного растворения смеси нужно $6x + 8x + 30x = 44x = 4,4$ моль HNO_3 , т.е. $4,4 \cdot 63/0,96 = 289$ г 96%-ного раствора, объем которого равен $289/1,5 = 193$ мл.

В первой реакции выделяется 0,3 моль NO_2 , во второй реакции — 0,2 моль CO_2 и 0,8 моль NO_2 , в третьей реакции — 1,0 моль NO_2 , т.е. всего выделяется $(0,3 + 0,2 + 0,8 + 1,0) = 2,3$ моль газов объемом $2,3 \cdot 22,4 = 51,5$ л.

Ответ. 193 мл 96%-ного раствора HNO_3 ; 51,5 л газов.

Задача 18 (МГУ, почв. ф-т, 1998). При сгорании смеси паров метанола и этиламина в необходимом количестве кислорода образовалось 43,2 г воды и 4,48 л газа (н. у.), не поглощающегося раствором гидроксида натрия. Вычислите массовую долю метанола в исходной смеси.

Решение. Запишем уравнения реакций:



Газ, не поглощаемый раствором NaOH , — азот. $n(\text{N}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль, $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 2 \cdot 0,2 = 0,4$ моль.

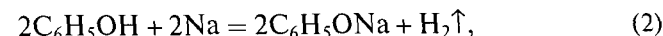
Всего в двух реакциях образовалось воды: $n_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,2/18 = 2,4$ моль. Во второй реакции образовалось $n_2(\text{H}_2\text{O}) = 7 \cdot n(\text{N}_2) = 1,4$ моль. Следовательно, в первой реакции — $n_1(\text{H}_2\text{O}) = 2,4 - 1,4 = 1,0$ моль. $n(\text{CH}_3\text{OH}) = n_1(\text{H}_2\text{O})/2 = 0,5$ моль.

$$\omega(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,5 \cdot 32 / (0,5 \cdot 32 + 0,4 \cdot 45) = 0,471.$$

Ответ. 47,1% CH_3OH .

Задача 19 (ММА, леч. ф-т, 1995). 16 г раствора фенола и уксусной кислоты в диэтиловом эфире обработали избытком металлического натрия, при этом выделилось 493 мл газа (н. у.). Такое же количество раствора обработали избытком 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия; образовалось 269 мл газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в растворе.

Решение. С натрием реагируют как уксусная кислота, так и фенол:



а с гидрокарбонатом натрия — только уксусная кислота:



Согласно последнему уравнению, количество уксусной кислоты равно количеству углекислого газа: $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CO}_2) = 0,269/22,4 = 0,012$ моль.

Из данного количества кислоты в реакции (1) выделяется $0,012/2 = 0,006$ моль H_2 . Всего в реакциях (1) и (2) выделилось водорода: $n(\text{H}_2) = 0,493/22,4 = 0,022$ моль, следовательно, на реакцию (2) приходится $0,022 - 0,006 = 0,016$ моль H_2 . Количество фенола в два раза превосходит количество водорода в реакции (2): $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2 \cdot 0,016 = 0,032$ моль.

Массовые доли веществ в исходном растворе равны:

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,012 \cdot 60/16 = 0,045, \text{ или } 4,5\%;$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,032 \cdot 94/16 = 0,188, \text{ или } 18,8\%;$$

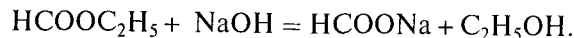
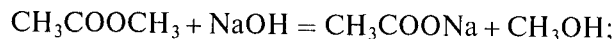
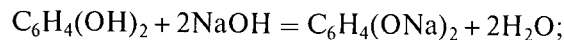
$$\omega(\text{эфира}) = 1 - 0,045 - 0,188 = 0,767, \text{ или } 76,7\%.$$

Ответ. 4,5% CH_3COOH , 18,8% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 76,7% эфира.

Задача 20 (ММА, леч. ф-т, 1996). Максимальное количество гидроксида натрия, с которым может вступить в реакцию 2,94 г смеси пирокатехина (1,2-бензолдиола), метилацетата и этилфор-

миата, равно 0,050 моль. Вычислите массовую долю пирокатехина в исходной смеси.

Решение. Пусть в исходной смеси содержалось x моль пирокатехина $C_6H_4(OH)_2$ ($M = 110$ г/моль) и y моль изомерных сложных эфиров CH_3COOCH_3 и $HCOOC_2H_5$ ($M = 74$ г/моль), тогда масса смеси равна: $110x + 74y = 2,94$ г. Со щелочью реагируют все три вещества:



В первую реакцию вступает $2x$ моль $NaOH$, во вторую и третью — суммарно y моль $NaOH$, всего $2x + y = 0,05$.

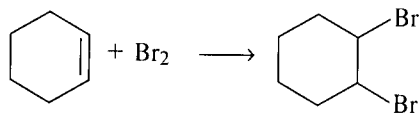
Решая систему двух уравнений для x и y , находим $x = 0,02$.

$\omega(\text{пирокатехина}) = 0,02 \cdot 110 / 2,94 = 0,748 = 74,8\%$.

Ответ. 74,8% пирокатехина.

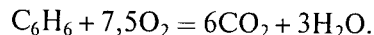
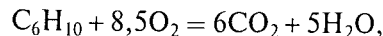
Задача 21 (ММА, лек. ф-т, 1996). Смесь бензола и циклогексена нацело реагирует с 150 г бромной воды (массовая доля брома 3,2%). После сжигания такого же количества смеси в избытке кислорода образовавшиеся газы пропустили через избыток известковой воды, при этом образовалось 42 г осадка. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С бромной водой реагирует только циклогексен:

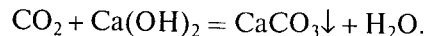


Количество циклогексена равно количеству прореагировавшего брома: $n(C_6H_{10}) = n(Br_2) = 150 \cdot 0,032 / 160 = 0,03$ моль.

При сгорании смеси образуются углекислый газ и вода:



При пропускании углекислого газа через известковую воду выпадает осадок карбоната кальция:



Общее количество CO_2 , образующееся при сгорании смеси, равно количеству карбоната кальция: $n_{\text{общ}}(CO_2) = n(CaCO_3) = 42 / 100 =$

$= 0,42$ моль. При сгорании циклогексена выделяется CO_2 : $n_1(CO_2) = 6 \cdot n(C_6H_{10}) = 0,18$ моль. Оставшийся CO_2 выделяется при сгорании бензола: $n_2(CO_2) = 0,42 - 0,18 = 0,24$ моль. Бензола при этом сгорело в 6 раз меньше: $n(C_6H_6) = 0,24 / 6 = 0,04$ моль.

Массы веществ:

$$m(C_6H_{10}) = 0,03 \cdot 82 = 2,46 \text{ г}; \quad m(C_6H_6) = 0,04 \cdot 78 = 3,12 \text{ г};$$

$$m_{\text{общ}} = 2,46 + 3,12 = 5,58 \text{ г}.$$

Массовые доли:

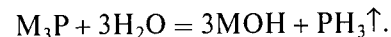
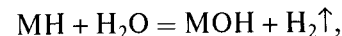
$$\omega(C_6H_{10}) = 2,46 / 5,58 = 0,441 = 44,1\%;$$

$$\omega(C_6H_6) = 1 - 0,441 = 0,559 = 55,9\%.$$

Ответ. 44,1% циклогексена, 55,9% бензола.

Задача 22 (МГУ, биол. ф-т, 1999). При полном растворении в воде смеси гидрида и фосфида щелочного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по углекислому газу 0,2. Установите состав исходных соединений.

Решение. Уравнения реакций гидролиза:



Пусть $n(MH) = 1$, $n(M_3P) = x$ моль, тогда $n(H_2) = 1$, $n(PH_3) = x$ моль. Из уравнения для средней молярной массы газовой смеси

$$M_{\text{ср}} = \frac{1 \cdot 2 + x \cdot 34}{1 + x} = 0,2 \cdot 44$$

находим: $x = 0,27$. Обозначим атомную массу щелочного металла A и воспользуемся условием равенства массовых долей (а значит, и масс) гидрида и фосфида:

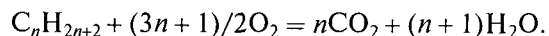
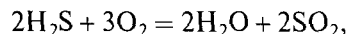
$$m(MH) = 1 \cdot (A + 1) = m(M_3P) = 0,27 \cdot (3A + 31),$$

откуда $A = 39$ г/моль. Искомый металл — калий.

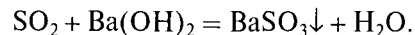
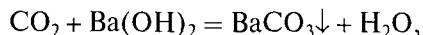
Ответ. KH и K_3P .

Задача 23 (МГУ, почв. ф-т, 1999). Смесь сероводорода и неизвестного алкана, взятых в объемном соотношении 1 : 3, сожжена и продукты сгорания полностью поглощены избытком водного раствора гидроксида бария. В результате выпало 19,9 г осадка, масса которого при обработке избытком раствора перманганата калия, подкисленного азотной кислотой, уменьшилась до 2,33 г. Установите формулу алкана и напишите уравнения упомянутых реакций.

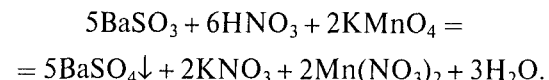
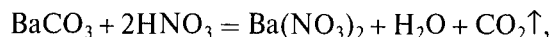
Решение. Уравнения реакций сгорания:



При пропускании продуктов сгорания через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуются два осадка общей массой 19,9 г:



Сульфит бария окисляется подкисленным раствором перманганата калия до сульфата бария массой 2,33 г, а карбонат бария растворяется в нем:



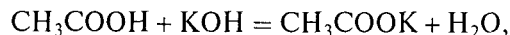
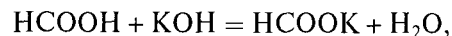
$n(\text{BaSO}_4) = 2,33/233 = 0,01$ моль = $n(\text{BaSO}_3) = n(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{S})$. Таким образом, в смеси было 0,01 моль H_2S и 0,03 моль алкана.

Первоначальный осадок (19,9 г) содержит 0,01 моль (2,17 г) BaSO_3 и $(19,9 - 2,17) = 17,73$ г (0,09 моль) BaCO_3 . Таким образом, 0,03 моль алкана содержат 0,09 моль углерода — это пропан.

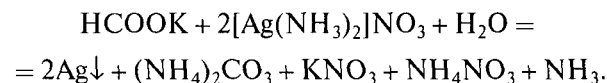
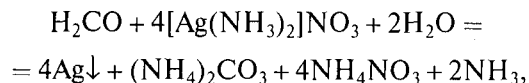
Ответ. C_3H_8 .

Задача 24 (МГУ, хим. ф-т, 1998). Раствор формальдегида в смеси уксусной и муравьиной кислот общей массой 2,33 г может полностью прореагировать с 18,7 мл 8,4%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,07 г/мл), а полученный при этом раствор выделяет при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора нитрата серебра 9,72 г осадка. Установите мольные доли компонентов в исходной смеси.

Решение. Запишем уравнения реакции. Со щелочью реагируют муравьиная и уксусная кислоты:



а с аммиачным раствором нитрата серебра — формальдегид и соль муравьиной кислоты (реакции «серебряного зеркала»):



Пусть $n(\text{HCOOH}) = x$, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = y$, $n(\text{H}_2\text{CO}) = z$ моль. Из реакций с KOH следует:

$$n(\text{KOH}) = x + y = 18,7 \cdot 1,07 \cdot 0,084/56 = 0,03 \text{ моль}.$$

Из реакций с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ следует:

$$n(\text{Ag}) = 2x + 4z = 9,72/108 = 0,09 \text{ моль}.$$

Масса смеси:

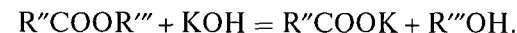
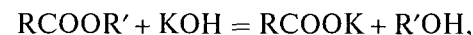
$$46x + 60y + 30z = 2,33 \text{ г}.$$

Решение системы трех уравнений дает: $x = 0,005$, $y = 0,025$, $z = 0,02$, $n_{\text{общ}} = 0,05$ моль.

Ответ. Мольные доли: 10% HCOOH , 50% CH_3COOH , 40% H_2CO .

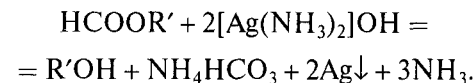
Задача 25 (МГУ, почв. ф-т, 1999). Для полного гидролиза 7,4 г смеси двух сложных эфиров потребовалось 70 г 8%-ного раствора гидроксида калия. При добавлении к такому же количеству смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 6,48 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их содержание в исходной смеси (в мольных %).

Решение. Запишем уравнения реакций щелочного гидролиза неизвестных эфиров:



Количество прореагировавшего KOH равно: $n(\text{KOH}) = 70 \cdot 0,08/56 = 0,1$ моль, следовательно, общее количество сложных эфиров также равно 0,1 моль: $x + y = 0,1$, где $x = n(\text{RCOOR}')$, $y = n(\text{R}''\text{COOR}''')$.

Данная смесь реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому один из эфиров (или оба) является эфиром муравьиной кислоты ($\text{R} = \text{H}$):



$n(\text{Ag}) = 6,48/108 = 0,06$ моль, следовательно, $n(\text{HCOOR}') = 0,06/2 = 0,03$ моль, $n(\text{R}''\text{COOR}''') = 0,1 - 0,03 = 0,07$ моль. Пусть молярные массы радикалов R' , R'' и R''' равны M_1 , M_2 , M_3 соответственно. Тогда масса смеси эфиров равна:

$$7,4 = 0,03 \cdot (45 + M_1) + 0,07 \cdot (44 + M_2 + M_3),$$

откуда следует, что

$$3 \cdot M_1 + 7 \cdot (M_2 + M_3) = 297.$$

Если $R' = \text{CH}_3$, то $M_1 = 15$, откуда $M_2 + M_3 = 36$. Углеводородных радикалов, удовлетворяющих последнему соотношению, не существует. Далее, если $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, то $M_1 = 29$, откуда $M_2 + M_3 = 30$. Поскольку M_1 и M_2 не могут быть равны 1 ($R''\text{COOR}'''$ не является эфиром муравьиной кислоты), то $M_2 = M_3 = 15$, $R'' = R''' = \text{CH}_3$. Мы получили решение:

$$0,03 \text{ моль } \text{HCOOC}_2\text{H}_5 + 0,07 \text{ моль } \text{CH}_3\text{COOCH}_3.$$

Доказать единственность этого решения мы предоставляем читателю в качестве упражнения.

Отв. 30% HCOOC_2H_5 , 70% $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.

§ 32. Задачи на газовые законы

Задача 26 (МГУ, хим. ф-т, 1994). При каком молярном соотношении аргона и азота получается смесь, плотность которой равна плотности воздуха?

Решение. Средняя молярная масса смеси равна средней молярной массе воздуха, т.е. 29 г/моль. Пусть в смеси содержится x моль Ar и y моль N_2 . Тогда, пользуясь определением средней молярной массы, можно записать соотношение:

$$M_{\text{cp}} = (40x + 28y)/(x + y) = 29,$$

откуда $y = 11x$.

Мы видим, что средняя молярная масса газовой смеси зависит от относительного, а не абсолютного количества компонентов смеси, т.е. не от x и y по отдельности, а только от их отношения.

Отв. $n(\text{Ar}) : n(\text{N}_2) = 1 : 11$.

Задача 27. Плотность смеси кислорода и озона по водороду равна 20. Определите массовую, объемную и мольную доли кислорода в смеси.

Решение. Средняя молярная масса смеси равна $20 \cdot 2 = 40$ г/моль. Пусть в смеси содержится x моль O_2 и y моль O_3 . Тогда, пользуясь определением средней молярной массы, можно записать соотношение:

$$M_{\text{cp}} = (32x + 48y)/(x + y) = 40,$$

откуда $x = y$. Следовательно, количества кислорода и озона в смеси равны, т.е. мольная доля кислорода равна 50%.

По закону Авогадро, объем газа прямо пропорционален его количеству, причем коэффициент пропорциональности одинаков для всех газов и зависит только от температуры и давления, поэтому *объемная доля газа в смеси всегда равна его мольной доле*.

Найдем теперь массовую долю кислорода. $m(\text{O}_2) = 32x$, $m(\text{O}_3) = 48y = 48x$, $m(\text{смеси}) = 32x + 48x = 80x$. Массовая доля равна: $\omega(\text{O}_2) = 32x/80x \cdot 100\% = 40\%$.

Мы видим, что мольная, объемная и массовая доли вещества в смеси не зависят от общего количества смеси (*от x*). Поэтому для расчетов часто выбирают любое удобное количество смеси, например 1 моль, или 100 л, или 100 г и т.д.

Отв. Мольная и объемная доли O_2 — 50%, массовая доля O_2 — 40%.

Задача 28. Найдите плотность по водороду воздуха, имеющего следующий объемный состав: 20% O_2 , 79% N_2 , 1% Ar.

Решение. Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси можно выражать не только через количества веществ, но и через объемы:

$$M_{\text{cp}} = (M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2 + \dots)/(V_1 + V_2 + \dots).$$

Возьмем 100 л смеси, тогда $V(\text{O}_2) = 20$ л, $V(\text{N}_2) = 79$ л, $V(\text{Ar}) = 1$ л. Подставляя эти значения в выражение для M_{cp} , получим

$$M_{\text{cp}} = (32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1)/(20 + 79 + 1) = 28,92 \text{ г/моль.}$$

$$D_{\text{H}_2} = M_{\text{cp}}/M(\text{H}_2) = 28,92/2 = 14,46.$$

Отв. D_{H_2} (возд) = 14,46.

Задача 29. Имеется смесь азота и углекислого газа. При добавлении какого газа к этой смеси ее плотность: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера в каждом случае.

Решение. Это — интересная задача на верхнюю и нижнюю границу средней молярной массы смеси. Идея задачи состоит в том, что мы не можем точно рассчитать среднюю молярную массу, поскольку мы не знаем относительные количества веществ. Однако существует простая математическая теорема, согласно которой при любом содержании компонентов средняя молярная масса всегда больше наименьшей молярной массы среди всех компонентов смеси и меньше наибольшей молярной массы:

$$M_{\min} < M_{\text{ср}} < M_{\max}$$

В применении к данной задаче это означает, что

$$28 < M_{\text{ср}} < 44$$

Для того чтобы плотность смеси увеличилась, надо добавить газ с молярной массой, большей, чем $M_{\text{ср}}$. Для этого достаточно, чтобы $M > 44$ г/моль, например C_4H_{10} ($M = 58$) и Kг ($M = 84$).

Аналогично, для того чтобы плотность смеси уменьшилась, надо добавить газ с молярной массой, меньшей, чем $M_{\text{ср}}$. Для этого достаточно, чтобы $M < 28$ г/моль, например CH_4 ($M = 16$) и He ($M = 4$).

Ответ. а) C_4H_{10} , Kг ; б) CH_4 , He .

Задача 30 (МГУ, хим. ф-т, 1994). Определите плотность этанала при выбранных вами условиях.

Решение. Идея задачи состоит в том, что надо выбрать условия (температуру и давление), при которых CH_3CHO является газом. Достаточно взять нормальное давление $p = 101,3$ кПа и не очень, высокую температуру, например $T = 200$ °С. После этого плотность, можно вычислить по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$\rho = m/V = PM/RT = 101,3 \cdot 44 / (8,31 \cdot 473) = 1,13 \text{ г/л.}$$

Многие делают в этой задаче естественную ошибку, выбирая нормальные условия, при которых этаналь является жидкостью, и его плотность нельзя определить по газовым законам.

Ответ. $\rho = 1,13$ г/л.

Задача 31 (ММА, леч. ф-т, 1996). Смесь неона с хлороводородом и смесь сероводорода с пропаном имеют при одинаковых условиях одинаковую плотность. Вычислите область допустимых значений для объемной доли неона в первой смеси.

Решение. Если плотности газовых смесей, находящихся при одинаковых условиях, равны, то равны их средние молярные массы: $M_1 = M_2$.

Средняя молярная масса первой смеси больше молярной массы неона, но меньше молярной массы хлороводорода:

$$20 < M_1 < 36,5.$$

Аналогично средняя молярная масса второй смеси больше молярной массы сероводорода, но меньше молярной массы пропана:

$$34 < M_2 < 44.$$

Поскольку $M_1 = M_2$, то M_1 также должна быть больше молярной массы сероводорода:

$$34 < M_1 < 36,5.$$

Среднюю молярную массу первой смеси можно выразить через объемную долю неона следующим образом:

$$M_1 = M(\text{Ne}) \cdot \varphi(\text{Ne}) + M(\text{HCl}) \cdot [1 - \varphi(\text{Ne})] = 36,5 - 16,5 \cdot \varphi(\text{Ne}).$$

Подставляя это выражение в последнее неравенство, находим

$$0 < \varphi(\text{Ne}) < 2,5/16,5 = 0,152.$$

Ответ. $0 < \varphi(\text{Ne}) < 0,152$.

Задача 32 (ММА, стомат. ф-т, 2001). Массовая доля углекислого газа в смеси с неизвестным газом равна 88%, а объемная доля неизвестного газа — 60%. Вычислите молярную массу неизвестного газа.

Решение. Возьмем один моль смеси. По закону Авогадро объемная доля газа равна его мольной доле, поэтому один моль смеси содержит 0,6 моль неизвестного газа и 0,4 моль углекислого газа. Масса углекислого газа: $m(\text{CO}_2) = 0,4 \cdot 44 = 17,6$ г. Общая масса смеси: $m_{\text{общ}} = 17,6/0,88 = 20$ г. Масса неизвестного газа: $m(\text{газа}) = 20 - 17,6 = 2,4$ г. Молярная масса газа: $M(\text{газа}) = 2,4/0,6 = 4$ г/моль.

Ответ. $M = 4$ г/моль.

Задача 33 (МГУ, биол. ф-т, 1999). Оксид углерода (II) смешали с водородом в молярном отношении 1 : 3 при давлении 101,5 кПа и температуре 320 °С. Полученную смесь пропустили через контактный аппарат для синтеза метанола. Объем газов, вышедших из аппарата при 320 °С и 81,2 кПа, оказался равным исходному объему газов, измеренному до реакции. Определите объемную долю паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

Решение. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$.

Пусть в исходной смеси содержалось x моль CO , $n(\text{CO}) = x$, тогда по условию $n(\text{H}_2) = 3x$. Общее число молей газов равно $n_1 = 4x$.

Реакция оксида углерода (II) с водородом обратима. Пусть в эту реакцию вступает y моль CO , тогда водорода расходуется $2y$ моль и образуется y моль CH_3OH . В конечной смеси содержатся: $n(\text{CO}) = x - y$, $n(\text{H}_2) = 3x - 2y$, $n(\text{CH}_3\text{OH}) = y$. Общее число молей газов равно $n_2 = (x - y) + (3x - 2y) + y = 4x - 2y$.

По условию давление в конечной смеси уменьшилось: $p_2/p_1 = 81,2/101,5 = 0,8$. Поскольку температура и объем газов после реакции не изменились, уменьшение давления вызвано только уменьшением количества газов: $p \sim n$.

$$\frac{p_2}{p_1} = 0,8 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{4x - 2y}{4x},$$

откуда $y = 0,4x$.

Объемная доля газа равна его мольной доле, поэтому объемная доля паров метанола равна: $\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = y/(4x - 2y) = 0,125$.

Процент превращения CO в метанол (т.е. практический выход метанола) равен: $\eta(\text{CH}_3\text{OH}) = y/x = 0,4$.

Ответ. 12,5% CH_3OH , 40% превращения CO.

Задача 34 (МГУ, почв. ф-т, 1992). Плотность по аммиаку газовой смеси, состоящей из оксида углерода (II) и водорода, до пропускания через контактный аппарат для синтеза метанола была равна 0,5, а после пропускания стала равна 0,625. Определите объемную долю паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

Решение. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$.

Пусть в одном моле исходной смеси содержалось x моль CO и $(1 - x)$ моль H_2 . Средняя молярная масса данной смеси равна $0,5 \cdot 17 = 8,5$ г/моль, следовательно, 1 моль весит 8,5 г:

$$28 \cdot x + 2 \cdot (1 - x) = 8,5,$$

откуда $x = 0,25$. $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,25$, $n(\text{H}_2) = 0,75$.

Реакция CO с водородом обратима. Пусть в эту реакцию вступает y моль CO, тогда водорода расходуется $2y$ моль и образуется y моль CH_3OH . В конечной смеси содержится: $n(\text{CO}) = 0,25 - y$, $n(\text{H}_2) = 0,75 - 2y$, $n(\text{CH}_3\text{OH}) = y$. Общее число молей газов равно $n = (0,25 - y) + (0,75 - 2y) + y = 1 - 2y$. Масса конечной смеси равна массе исходной смеси (8,5 г), поскольку из системы ничего не уходит и в нее ничего не добавляют.

Средняя молярная масса конечной смеси равна $0,625 \cdot 17 = 10,6$ г/моль:

$$8,5/(1 - 2y) = 10,6,$$

откуда $y = 0,1$.

Объемная доля паров метанола равна: $\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = y/(1 - 2y) = 0,125$.

Процент превращения CO в метанол (т.е. практический выход метанола) равен: $\eta(\text{CH}_3\text{OH}) = y/0,25 = 0,4$.

Ответ. 12,5% CH_3OH , 40% превращения CO.

§ 33. Способы выражения концентрации растворов

Задача 35 (ММА, фарм. ф-т, 1994). Имеется 20%-ная соляная кислота (плотность: 1,1 г/мл). Какова молярная концентрация хлороводорода в этом растворе?

Решение. Поскольку молярная концентрация и массовая доля растворенного вещества не зависят от общей массы раствора, мы можем выбрать любое удобное количество раствора. Возьмем 1 л раствора. Его масса равна $1000 \cdot 1,1 = 1100$ г. Найдем количество хлороводорода в этом растворе: $m(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 1100 = 220$ г, $n(\text{HCl}) = 220/36,5 = 6,03$ моль.

Молярная концентрация равна: $C(\text{HCl}) = n/V(\text{р-ра}) = 6,03/1 = 6,03$ моль/л.

Ответ. 6,03 моль/л HCl.

Задача 36 (ММА, фарм. ф-т, 1996). Смешали 120 мл воды и 25 г кристаллогидрата сульфата железа (II) (кристаллизуется с 7 молекулами воды). Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Для определения массовой доли вещества надо найти две величины: массу вещества и массу раствора. В данном случае масса раствора равна: $m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 120 + 25 = 145$ г.

Для определения массы вещества надо найти, сколько безводной соли FeSO_4 ($M = 152$) содержится в 25 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 278$). Легче всего это сделать через количество вещества: $n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 25/278 = 0,09$ моль = $n(\text{FeSO}_4)$. Масса безводной соли: $m(\text{FeSO}_4) = 0,09 \cdot 152 = 13,7$ г.

Массовая доля сульфата железа (II):

$$\omega(\text{FeSO}_4) = 13,7/145 \cdot 100\% = 9,43\%.$$

Ответ. 9,43% FeSO_4 .

Задача 37 (МГУ, ВКНМ, 2000). Какую массу кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100 мл 5,0%-ного раствора сульфата магния (плотность 1,03 г/мл), чтобы получить 10%-ный раствор?

Решение. Исходный раствор массой $100 \cdot 1,03 = 103$ г содержал $103 \cdot 0,05 = 5,15$ г MgSO_4 . При добавлении к этому раствору x г кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 246$ г/моль) масса MgSO_4 ($M = 120$ г/моль) в растворе увеличится на $x \cdot 120/246 = 0,488x$ г. Массовая доля соли в новом растворе равна:

$$\omega(\text{MgSO}_4) = \frac{5,15 + 0,488x}{103 + x} = 0,1,$$

откуда $x = 13,3$.

Ответ. 13,3 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Задача 38. Сколько граммов хлорида натрия выпадает в осадок из 600 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 0 °С? Растворимость NaCl составляет 38 г при 80 °С и 35,8 г при 0 °С.

Решение. Найдем состав раствора при 80 °С:

138 г раствора содержат 38 г NaCl,

600 г раствора содержат x г NaCl.

$$x = 600 \cdot 38 / 138 = 165,2 \text{ г.}$$

Таким образом, в данном насыщенном растворе при 80 °С содержится 165,2 г NaCl и $600 - 165,2 = 434,8$ г воды. При охлаждении до 0 °С количество воды не меняется, поэтому

в 100 г воды содержится 35,8 г NaCl,

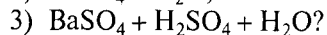
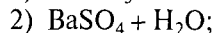
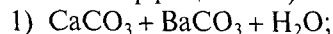
в 434,8 г воды содержится y г NaCl.

$y = 434,8 \cdot 35,8 / 100 = 155,7$ г. Следовательно, в осадок выпадает $165,2 - 155,7 = 9,5$ г NaCl.

Ответ. 9,5 г NaCl.

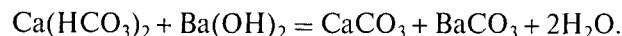
§ 34. Ионные реакции в растворах

Задача 39 (МГУ, почв. ф-т, 1997, 1998). Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

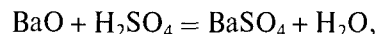


Напишите полные уравнения реакций.

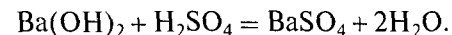
Решение. 1) Поскольку в правой части находятся соль и вода, то, скорее всего, данная реакция является реакцией нейтрализации. По условию в реакцию вступают только два вещества, следовательно, это — реакция кислой соли с основанием:



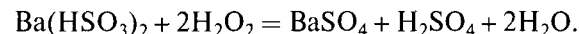
2) Данная реакция — простая реакция нейтрализации:



или

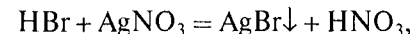


3) Одновременное образование сульфата бария и серной кислоты из двух веществ возможно из кислой соли, однако $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ разлагается на среднюю соль и кислоту только при реакции с водой, а в данном случае вода — продукт реакции. Поэтому в реакции участвует другая кислая соль бария:

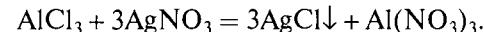


Задача 40 (МГУ, хим. ф-т, 1996). Как одним реагентом различить водные растворы HBr, NaF, KOH, AlCl_3 ? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

Решение. Этот реагент — AgNO_3 :



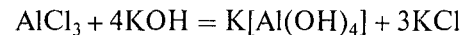
$\text{NaF} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ (реакция не идет, так как продукты реакции полностью диссоциируют),



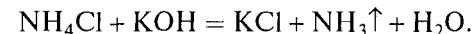
AgBr — желтоватый осадок, Ag_2O — черно-бурый, AgCl — белый.

Задача 41 (ММА, леч. ф-т, 1993). Имеется водный раствор смеси трех веществ: хлорида алюминия, хлорида аммония, нитрата бария. Какие реактивы надо добавить к этому раствору, чтобы только один из компонентов смеси прореагировал: а) с выделением газа; б) с образованием осадка? Напишите уравнения реакций.

Решение. а) Для выделения газа необходимо добавить к данному раствору избыток щелочи и нагреть раствор. Произойдут следующие реакции:

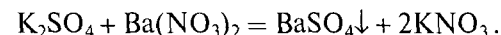


(образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и его растворение в избытке щелочи),



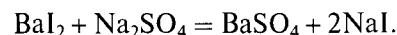
С выделением газа реагирует только NH_4Cl .

б) Для образования единственного осадка достаточно добавить к раствору сульфат калия:

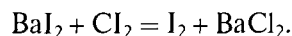


Задача 42 (МГУ, биол. ф-т, 1994). Докажите присутствие иодида бария в растворе хлорида алюминия. Напишите уравнения необходимых реакций.

Решение. Присутствие иона Ba^{2+} можно доказать добавлением раствора сульфата натрия. При этом образуется осадок $BaSO_4$, не растворимый ни в кислотах, ни в щелочах.



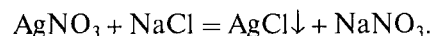
Присутствие иона I^- можно доказать пропусканием хлора. При этом из раствора выделяется иод, который дает синее окрашивание с крахмалом:



Использовать раствор нитрата серебра для обнаружения иодида в данном случае нельзя, поскольку параллельно образуется большое количество осадка $AgCl$.

Задача 43. Смешали 100 г 13%-ного раствора нитрата серебра и 100 г 13%-ного раствора хлорида натрия. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

Решение. Запишем уравнение реакции:



Определим количества исходных веществ и. продуктов реакции: $n(AgNO_3) = 100 \cdot 0,13/170 = 0,0765$ моль; $n(NaCl) = 100 \cdot 0,13/58,5 = 0,222$ моль.

$NaCl$ находится в избытке, значит, в данной реакции $AgNO_3$ расходуется полностью и образуется по 0,0765 моль $AgCl$ (выпадает в осадок) и $NaNO_3$. Кроме того, в растворе остается $0,222 - 0,0765 = 0,146$ моль $NaCl$.

Массы веществ, находящихся в растворе: $m(NaNO_3) = 0,0765 \cdot 85 = 6,50$ г, $m(NaCl) = 0,146 \cdot 58,5 = 8,54$ г.

Найдем массу раствора. Для этого из суммы масс исходных растворов вычтем массу осадка $AgCl$: $m(p-ра) = m(p-ра AgNO_3) + m(p-ра NaCl) - m(AgCl) = 100 + 100 - 0,0765 \cdot 143,5 = 189$ г.

Найдем массовые доли веществ в растворе:

$$\omega(NaNO_3) = 6,50/189 \cdot 100\% = 3,44\%,$$

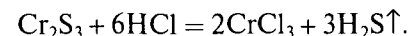
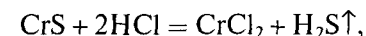
$$\omega(NaCl) = 8,54/189 \cdot 100\% = 4,52\% ;$$

Отв. 3,44% $NaNO_3$, 4,52% $NaCl$.

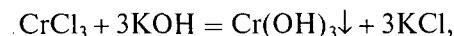
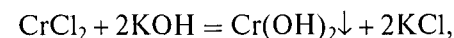
Задача 44 (МГУ, хим. ф-т, 1998). Смесь сульфидов хрома (II) и (III) общей массой 1,84 г растворили в избытке соляной кис-

лоты. К полученному раствору добавили избыток щелочи и получили осадок массой 0,86 г. Через фильтрат пропускали углекислый газ до прекращения выпадения осадка. Найдите массу второго осадка. Напишите уравнения реакций (все опыты проводились в инертной атмосфере).

Решение. Оба сульфида хрома растворимы в соляной кислоте:



При добавлении щелочи к полученному раствору образуются два гидроксида хрома, один из которых — $Cr(OH)_3$ — растворяется в избытке щелочи:



Осадок массой 0,86 г — это гидроксид хрома (II). По массе этого осадка можно найти количественный состав исходной смеси:

$$n(Cr(OH)_2) = 0,86/86 = 0,01 \text{ моль};$$

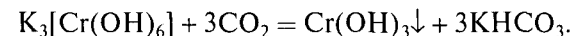
$$n(CrS) = n(Cr(OH)_2) = 0,01 \text{ моль};$$

$$m(CrS) = 0,01 \cdot 84 = 0,84 \text{ г};$$

$$m(Cr_2S_3) = 1,84 - 0,84 = 1,00 \text{ г};$$

$$n(Cr_2S_3) = 1,00/200 = 0,005 \text{ моль}.$$

В фильтрате содержится комплексный гидроксид $K_3[Cr(OH)_6]$. При подкислении фильтрата путем пропускания CO_2 в осадок выпадает $Cr(OH)_3$:

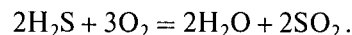


Согласно уравнениям реакций образования $Cr(OH)_3$ из Cr_2S_3 , $n(Cr(OH)_3) = 2n(Cr_2S_3) = 0,01$ моль. $m(Cr(OH)_3) = 0,01 \cdot 103 = 1,03$ г.

Отв. 1,03 г $Cr(OH)_3$.

Задача 45 (МГУ, почв. ф-т, 1999). Продукты полного сгорания 3,36 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 50,4 мл 23%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,21 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида кальция.

Решение. В избытке кислорода сероводород сгорает до оксида серы (IV):



Найдем количества веществ, участвующих в реакции:

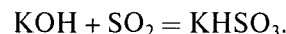
$$n(\text{H}_2\text{S}) = 3,36/22,4 = 0,15,$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{S}) = 0,15, \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 0,15 \cdot 18 = 2,7 \text{ г},$$

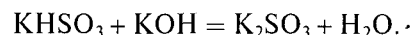
$$n(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{S}) = 0,15, \quad m(\text{SO}_2) = 0,15 \cdot 64 = 9,6 \text{ г}.$$

Продукты сгорания — SO_2 и H_2O — пропущены через раствор KOH .
 $m(\text{p-ра KOH}) = 50,4 \cdot 1,21 = 61 \text{ г}$, $n(\text{KOH}) = 61 \cdot 0,23/56 = 0,25 \text{ моль}$.

0,15 моль SO_2 реагируют с 0,15 моль KOH и образуют 0,15 моль KHSO_3 по уравнению:



Оставшиеся 0,1 моль KOH переводят 0,1 моль KHSO_3 в 0,1 моль K_2SO_3 :

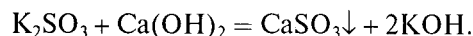
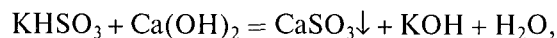


Таким образом, в конечном растворе находятся 0,1 моль K_2SO_3 и $0,15 - 0,1 = 0,05 \text{ моль KHSO}_3$.
 $m(\text{K}_2\text{SO}_3) = 0,1 \cdot 158 = 15,8 \text{ г}$,
 $m(\text{KHSO}_3) = 0,05 \cdot 120 = 6,0 \text{ г}$,
 $m(\text{p-ра}) = m(\text{p-ра KOH}) + m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{SO}_2) = 61 + 2,7 + 9,6 = 73,3 \text{ г}$.

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_3) = 15,8/73,3 = 0,216,$$

$$\omega(\text{KHSO}_3) = 6,0/73,3 = 0,082.$$

При добавлении к полученному раствору избытка гидроксида кальция происходят реакции:



$$n(\text{CaSO}_3) = n(\text{KHSO}_3) + n(\text{K}_2\text{SO}_3) = 0,05 + 0,1 = 0,15,$$

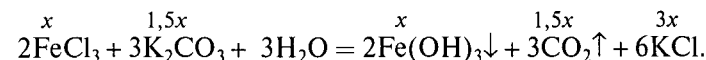
$$m(\text{CaSO}_3) = 0,15 \cdot 120 = 18 \text{ г}.$$

Ответ. 8,2% KHSO_3 ; 21,6% K_2SO_3 ; 18 г CaSO_3 .

Задача 46 (ММА, лек. ф-т, 1996). К 15,0%-ному раствору хлорида железа (III) добавили карбонат калия. Полученный раствор отфильтровали и прокипятили без потери воды. Массовая доля соли железа уменьшилась в три раза. Установите состав полученного раствора в массовых долях.

Решение. Пусть масса исходного раствора равна 100 г, тогда $m(\text{FeCl}_3) = 15 \text{ г}$, $n(\text{FeCl}_3) = 15/162,5 = 0,0923 \text{ моль}$. При добав-

лении к этому раствору карбоната калия происходит взаимный гидролиз:



Пусть в эту реакцию вступило x моль хлорида железа (III), тогда в полученном растворе $m(\text{FeCl}_3) = 15 - 162,5x$. Масса раствора равна: $m(\text{p-ра}) = 100 + m(\text{K}_2\text{CO}_3) - m(\text{Fe}(\text{OH})_3) - m(\text{CO}_2) = 100 + 1,5x \cdot 138 - 1,5x \cdot 44 - x \cdot 107 = 100 + 34x$.

По условию массовая доля хлорида железа в новом растворе равна 5%:

$$\omega(\text{FeCl}_3) = (15 - 162,5x)/(100 + 34x) = 0,05,$$

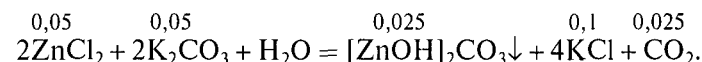
откуда $x = 0,0609$. Массовая доля KCl равна:

$$\omega(\text{KCl}) = 3 \cdot 0,0609 \cdot 74,5/(100 + 34 \cdot 0,0609) = 0,133.$$

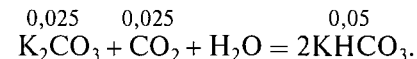
Ответ. 5,0% FeCl_3 , 13,3% KCl .

Задача 47 (МГУ, почв, ф-т, 1998). К 50 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 2,0 моль/л и плотностью 1,22 г/мл медленно добавили 45,5 мл 8%-ного раствора сульфата меди с плотностью 1,10 г/мл. Выпавший осадок отфильтровали. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

Решение. При добавлении хлорида цинка к раствору карбоната калия образуется основная соль:



$n(\text{ZnCl}_2) = 35,7 \cdot 1,12 \cdot 0,17/136 = 0,05 \text{ моль}$, $n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 3 \cdot 0,05 = 0,15 \text{ моль}$ — избыток. Этот избыток реагирует с выделяющимся углекислым газом с образованием гидрокарбоната калия:



В полученном после отделения осадка фильтрате находятся: 0,1 моль KCl , 0,05 моль KHCO_3 , $(0,15 - 0,05 - 0,025) = 0,075 \text{ моль K}_2\text{CO}_3$. Масса фильтрата равна: $m(\text{ф-та}) = m(\text{p-ра K}_2\text{CO}_3) + m(\text{p-ра ZnCl}_2) - m([\text{ZnOH}]_2\text{CO}_3) = 50 \cdot 1,30 + 35,7 \cdot 1,12 - 0,025 \cdot 224 = 99,4 \text{ г}$.

Массовые доли веществ:

$$\omega(\text{KCl}) = 0,1 \cdot 74,5/99,4 = 0,075;$$

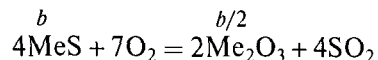
$$\omega(\text{KHCO}_3) = 0,05 \cdot 100/99,4 = 0,050;$$

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,075 \cdot 138/99,4 = 0,104.$$

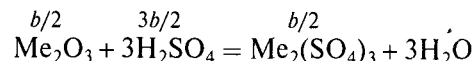
Ответ. 7,5% KCl , 5,0% KHCO_3 , 10,4% K_2CO_3 .

Задача 48. (МГУ, биол. ф-т, 1997). 1,76 г сульфида металла, имеющего формулу MeS (металл проявляет в соединениях степени окисления +2 и +3), подвергли обжигу в избытке кислорода. Твердый остаток растворили в строго необходимом количестве 29,4%-ной серной кислоты. Массовая доля соли в полученном растворе составляет 34,5%. При охлаждении этого раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, а массовая доля соли снизилась до 23,0%. Установите формулу кристаллогидрата.

Решение. Пусть атомная масса неизвестного металла равна X г/моль, тогда количество сульфида равно $n(\text{MeS}) = 1,76/(X+32)$. Для краткости обозначим это количество через b . В результате обжига b моль сульфида MeS в избытке кислорода по уравнению



образовалось $b/2$ моль оксида Me_2O_3 , для растворения которых по уравнению



потребовалось $3b/2$ моль H_2SO_4 . Масса 29,4%-ного раствора H_2SO_4 составляет $(3b/2) \cdot 98/0,294 = 500b$ г. Общая масса раствора равна: $m(\text{р-ра}) = m(\text{Me}_2\text{O}_3) + m(\text{р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = b/2 \cdot (2X+48) + 500b = (X+524)b$ г.

Масса соли в растворе равна: $m(\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3) = b/2 \cdot (2X+288) = (X+144)b$ г. По условию, массовая доля $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 34,5%:

$$(X+144)b = 0,345 \cdot (X+524)b,$$

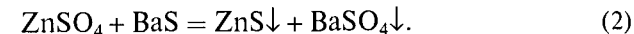
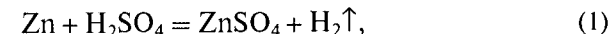
откуда $X = 56$ ($b = 0,02$). Исходный сульфид — FeS , в растворе содержится $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ массой $(X+144)b = 200 \cdot 0,02 = 4,0$ г. Исходная масса раствора (до охлаждения) равна $(X+524)b = 580 \cdot 0,02 = 11,6$ г.

При охлаждении этого раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, следовательно, общая масса раствора стала равна $11,6 - 2,9 = 8,7$ г. Масса $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в оставшемся растворе равна $8,7 \cdot 23 = 2,0$ г; в выпавших кристаллах содержится $4,0 - 2,0 = 2,0$ г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, что соответствует $2,0/400 = 0,005$ моль. Масса воды в кристаллах равна $2,9 - 2,0 = 0,9$ г, что соответствует $0,9/18 = 0,05$ моль. Количество воды в кристаллах в 10 раз превосходит количество соли, следовательно формула кристаллогидрата — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

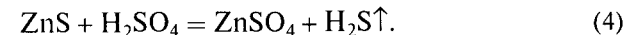
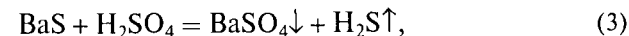
Отв. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Задача 49 (МГУ, хим. ф-т, 1996). К раствору, образовавшемуся при действии 35,7 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 39,2%, плотность раствора 1,4 г/мл) на 8,125 г цинка, прибавили 75 г раствора сульфида бария (массовая доля соли 33,8%) и образовавшуюся смесь слегка нагрели до окончания реакций. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в растворе после окончания опыта.

Решение. Запишем уравнения реакций:



Найдем количества веществ, участвующих в реакциях: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35,7 \cdot 1,4 \cdot 0,392/98 = 0,2$ моль; $n(\text{Zn}) = 8,125/65 = 0,125$ моль; $n(\text{BaS}) = 75 \cdot 0,338/169 = 0,15$ моль. В результате реакции (1) образовалось 0,125 моль ZnSO_4 , выделилось 0,125 моль H_2 и осталось 0,075 моль H_2SO_4 , которая будет реагировать с BaS и образовавшимся по реакции (2) ZnS (сульфиды железа и металлов, стоящих в ряду напряжений левее железа, растворимы в кислотах):



В результате реакции (2) образуется по 0,125 молей ZnS и BaSO_4 и в избытке остается 0,025 моль BaS . По реакции (3) расходуется по 0,025 моль BaS и H_2SO_4 , и образуется по 0,025 моль BaSO_4 и H_2S . Оставшиеся 0,05 моль H_2SO_4 растворяют 0,05 моль ZnS с образованием 0,05 моль ZnSO_4 и 0,05 моль H_2S . Таким образом, в растворе останется только ZnSO_4 в количестве 0,05 моль, или $0,05 \cdot 161 = 8,05$ г. Найдем теперь массу раствора: $m = m(\text{р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{Zn}) + m(\text{р-ра } \text{BaS}) - m(\text{H}_2) - m(\text{ZnS}) - m(\text{BaSO}_4) - m(\text{H}_2\text{S}) = 50 + 8,125 + 75 - 0,125 \cdot 2 - (0,125 - 0,05) \cdot 97 - (0,125 + 0,025) \cdot 233 - (0,05 + 0,025) \cdot 34 = 88,1$ г.

Массу раствора можно найти и по-другому: $m = m(\text{ZnSO}_4) + m(\text{воды из р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{воды из р-ра } \text{BaS}) = 8,05 + (50 - 19,6) + (75 - 25,35) = 88,1$ г.

Массовая доля вещества:

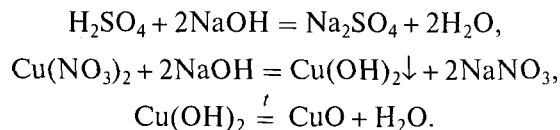
$$\omega(\text{ZnSO}_4) = 8,05/88,1 \cdot 100\% = 9,14\%.$$

Отв. 9,14% ZnSO_4 .

Задача 50 (МГУ, мед. ф-т, 1996). Известно, что 40 мл раствора, содержащего нитрат меди (II) и серную кислоту, могут прореагировать с 25,4 мл 16,02%-ного раствора гидроксида натрия

(плотность раствора 1,18 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 1,60 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата меди (II) и серной кислоты в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 2,5 г порошкообразной меди в 40 мл этого раствора.

Решение. Запишем уравнения реакций:

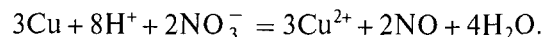


По этим уравнениям можно определить состав исходного раствора:

$$\begin{aligned} n(\text{CuO}) &= 1,6/80 = 0,02 \text{ моль}, \\ n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) &= n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = n(\text{CuO}) = 0,02 \text{ моль}, \\ n(\text{NaOH}) &= 25,4 \cdot 1,18 \cdot 0,1602/40 = 0,12 \text{ моль}. \end{aligned}$$

На реакцию с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ расходуется $0,02 \cdot 2 = 0,04$ моль NaOH , оставшиеся $0,12 - 0,04 = 0,08$ моль NaOH реагируют с H_2SO_4 . $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08/2 = 0,04$ моль. $C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,02/0,04 = 0,5$ моль/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04/0,04 = 1$ моль/л.

Известно, что кислые растворы нитратов способны растворять металлы аналогично разбавленной азотной кислоте. В частности, медь растворяется в данном растворе с образованием NO . Для того чтобы определить количество выделившегося газа, запишем уравнение реакции в сокращенной ионной форме:



Избыток-недосток определим по количеству молей реагентов: $n(\text{Cu}) = 2,5/64 = 0,0391$ моль, $n(\text{H}^+) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08$ моль, $n(\text{NO}_3^-) = 2n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,04$ моль. С учетом коэффициентов ионной реакции оказывается, что в недостатке находятся ионы H^+ , поэтому: $n(\text{NO}) = n(\text{H}^+)/4 = 0,02$ моль, $V(\text{NO}) = 0,02 \cdot 22,4 = 0,448$ л.

Ответ. 0,5 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 1 М H_2SO_4 ; 0,448 л NO .

§ 35. Задачи на окислительно-восстановительные реакции

Задача 51 (МГУ, мед. ф-т, 1994). Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образова-

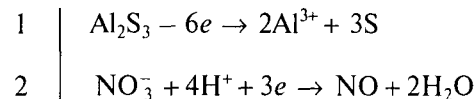
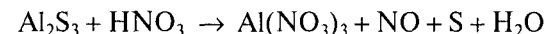
лись следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Fe} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$?

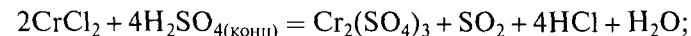
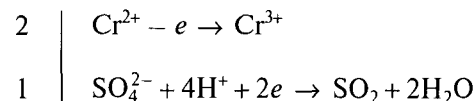
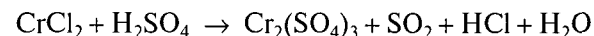
Напишите полные уравнения реакций.

Решение. Очевидно, что все эти реакции окислительно-восстановительные. Поэтому для нахождения левой части уравнения достаточно угадать окислитель и восстановитель.

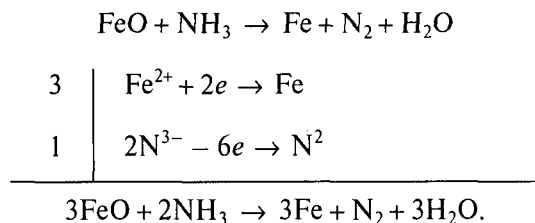
а) В результате реакции выделяется NO и образуется нитрат алюминия, поэтому, скорее всего, окислитель — азотная кислота. Восстановителем, очевидно, служит сера S^{-2} , так как образуется свободная сера. Единственный катион, который может образовать сульфид в данной реакции, — это Al^{3+} , значит, в реакцию вступил Al_2S_3 . Кроме того, азотная кислота — разбавленная, потому что концентрированная HNO_3 растворила бы серу.



б) Продукты реакции могут быть получены в результате взаимодействия концентрированной H_2SO_4 и CrCl_2 :

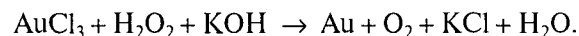


в) В результате реакции образовалось железо, следовательно, до реакции железо имело положительную степень окисления и является окислителем. Восстановителем может быть только азот, причем, скорее всего в степени окисления -3 . Возможная реакция — восстановление раскаленного оксида железа (любого) газообразным аммиаком:

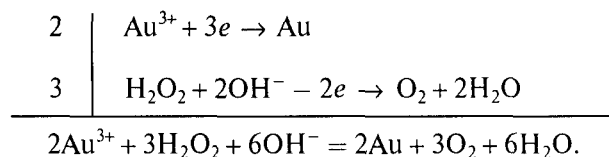


Задача 52 (ММА, лек. ф-т, 1994). При взаимодействии хлорида золота (III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н. у.).

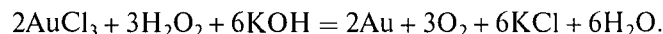
Решение. Хлорид золота (III) является сильным окислителем, следовательно пероксид водорода окисляется до кислорода. Найдем коэффициенты в уравнении реакции:



Поскольку реакция происходит в водном растворе, можно воспользоваться методом электронно-ионного баланса:



Отсюда легко получить молекулярное уравнение реакции:



Теперь произведем расчет по этому уравнению реакции: $n(\text{Au}) = 5,91/197 = 0,03$ моль, $n(\text{O}_2) = 3/2 \cdot n(\text{Au}) = 0,045$ моль, $V(\text{O}_2) = 0,045 \cdot 22,4 = 1,008$ л.

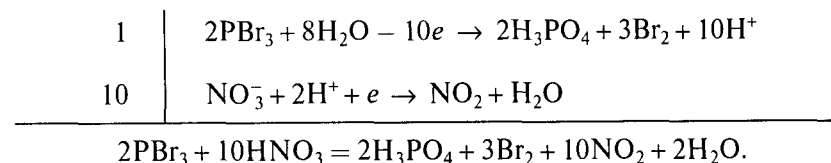
Ответ. 1,008 л O_2 .

Задача 53 (МГУ, хим. ф-т, 1997). Напишите уравнение взаимодействия между бромидом фосфора (III) и концентрированной азотной кислотой. Предложите вещество, которое может вступать в реакции со всеми продуктами этого взаимодействия (кроме воды), и напишите уравнения реакций

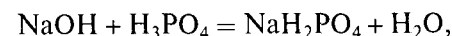
Решение. P^{+3} и Br^- — сильные восстановители, поэтому оба элемента окисляются азотной кислотой: P^{+3} — до фосфорной кислоты, а Br^- — до брома. Азотная кислота восстанавливается до NO_2 :



Для нахождения коэффициентов в уравнении реакции используем электронно-ионный баланс:



В результате реакции образуются кислота и кислотный оксид, поэтому в качестве вещества, реагирующего со всеми продуктами реакции, можно предложить щелочь:

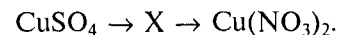


Бром также реагирует со щелочами (по аналогии с хлором):



Ответ. NaOH.

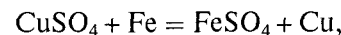
Задача 54 (МГУ, биол. ф-т, 1998). Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



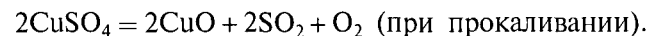
Рассмотрите три случая:

- а) обе реакции — окислительно-восстановительные;
- б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;
- в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

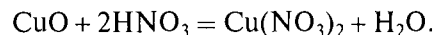
Решение. а) Если в качестве промежуточного вещества X выбрать Cu, то обе реакции будут окислительно-восстановительными ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+2}$):



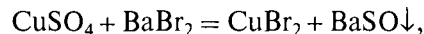
б) По условию во второй реакции степень окисления меди не изменяется, следовательно, она не изменяется и в первой реакции, так что первая реакция может быть окислительно-восстановительной только за счет аниона SO_4^{2-} :



Полученный основной оксид CuO растворяется в азотной кислоте:

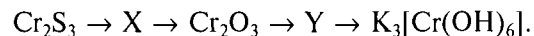


в) По условию в первой реакции степень окисления меди не изменяется, следовательно, она не изменяется и во второй реакции. Поэтому вторая реакция может быть окислительно-восстановительной только за счет аниона (например, Br⁻):



Ответ. а) X — Cu; б) X — CuO; в) X — CuBr₂.

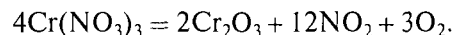
Задача 55 (МГУ, хим. ф-т, 1999). Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по схеме:



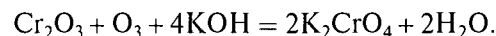
Определите неизвестные вещества X и Y.

Решение. $\text{Cr}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

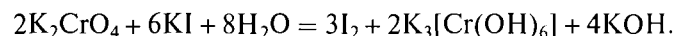
1) Оксид хрома Cr₂O₃ можно получить термическим разложением нитрата хрома (III) — это окислительно-восстановительная реакция. Нитрат хрома образуется при действии разбавленной или концентрированной азотной кислоты на сульфид хрома (III) — это также окислительно-восстановительная реакция:



2) Перейти от Cr₂O₃ к K₃[Cr(OH)₆] в две стадии можно через Cr⁺⁶. При окислении Cr₂O₃ сильными окислителями в щелочной среде образуется CrO₄²⁻:



Хромат-ион восстанавливается до Cr⁺³, который в избытке щелочи существует в форме [Cr(OH)₆]³⁻:

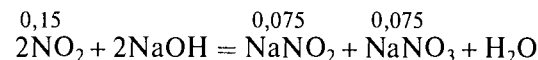
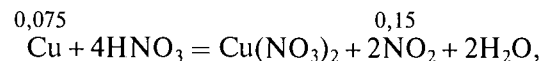


Задача 56 (МГУ, хим. ф-т, 1998). Газ, полученный при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 4,8 г меди, пропустили через 100 г 10%-ного раствора гидроксида натрия, после чего раствор подкислили. Какая максимальная масса иода

может образоваться при добавлении иодида калия к полученному раствору?

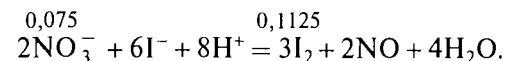
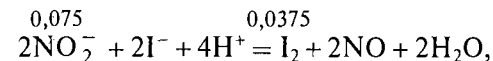
Решение. $n(\text{Cu}) = 4,8/64 = 0,075$; $n(\text{NaOH}) = 100 \cdot 0,1/40 = 0,25$ моль.

Уравнения реакций:



(NaOH — в избытке).

Максимальное количество иода получится при полном восстановлении нитрата и нитрита натрия до NO:

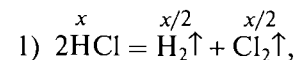


$$n(\text{I}_2) = 0,0375 + 0,1125 = 0,15, \quad m(\text{I}_2) = 0,15 \cdot 254 = 38,1 \text{ г}.$$

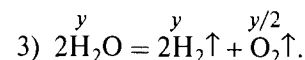
Ответ. 38,1 г I₂.

Задача 57 (МГУ, мед. ф-т, 2001). При электролизе 1,0 л раствора, содержащего соляную кислоту и хлорид натрия, на катоде выделилось 20,16 л, а на аноде — 13,44 л (н. у.) газообразных веществ. В образовавшемся растворе pH = 13. Рассчитайте молярные концентрации веществ в исходном растворе. Какая масса осадка выделится при действии избытка нитрата серебра на: а) исходный раствор; б) конечный раствор?

Решение. В данном растворе электролиз протекает в три этапа (об этом можно догадаться, так как на катоде и аноде выделяется разное количество газов — это возможно лишь в том случае, если электролиз дошел до последнего, третьего этапа, до разложения воды):



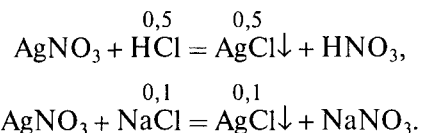
2) $\overset{0,1}{2\text{NaCl}} + 2\text{H}_2\text{O} = \overset{0,05}{\text{H}_2\uparrow} + \overset{0,05}{\text{Cl}_2\uparrow} + \overset{0,1}{2\text{NaOH}}$ ($C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ М}$, поскольку pH = 13),



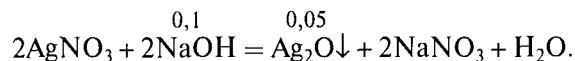
$x/2 + 0,05 + y = 20,16/22,4 = 0,9$ моль (выделилось H_2 на катоде),
 $x/2 + 0,05 + y/2 = 13,44/22,4 = 0,6$ (выделилось Cl_2 и O_2 на аноде).
 Отсюда $y = 0,6$, $x = 0,5$.

Концентрации веществ в исходном растворе: $C(HCl) = 0,5$ моль/л; $C(NaCl) = 0,1$ моль/л. Конечный раствор содержит $0,1$ моль $NaOH$.

Реакции с избытком $AgNO_3$. Исходный раствор:



Конечный раствор:



$$m(AgCl) = (0,5 + 0,1) \cdot 143,5 = 86,1 \text{ г};$$

$$m(Ag_2O) = 0,05 \cdot 232 = 11,6 \text{ г}.$$

Ответ. Исходный раствор: $C(HCl) = 0,5$ моль/л; $C(NaCl) = 0,1$ моль/л. Масса осадков: а) $86,1$ г $AgCl$; б) $11,6$ г Ag_2O .

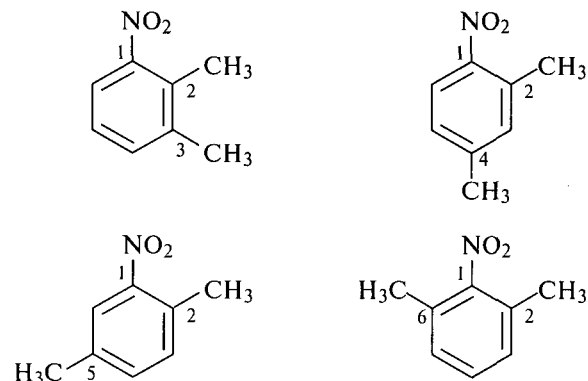
§ 36. Разные задачи (изомерия, угадки, цепочки, теоретическая химия)

Задача 58 (МГУ, хим. ф-т, 1994). Напишите структурные формулы всех соединений, в состав которых входят только бензольное кольцо, одна нитрогруппа и два метильных радикала.

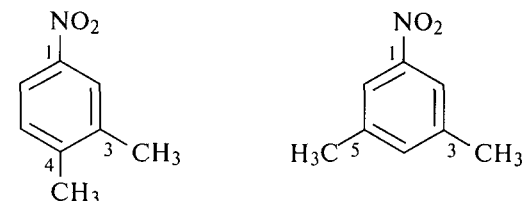
Решение. Это довольно простая задача на перечисление изомеров. В подобных задачах главное — выбрать надежную схему построения изомеров, которая, с одной стороны, не пропустит ни одного изомера, а с другой стороны, позволит избежать повторения одних и тех же структур.

В данной задаче наиболее очевидная схема такова. В бензольном кольце шесть одинаковых положений. Присоединим к любому атому углерода нитрогруппу. Теперь в бензольном кольце осталось три одинаковых положения: 2 (*орто*), 3 (*мета*) и 4 (*пара*). Поместим в каждое из них по очереди один метильный радикал и посмотрим, куда можно поместить второй радикал.

Если одна группа CH_3 находится в положении 2, то вторая группа CH_3 может находиться в любом из положений 3–6, давая четыре различных изомера:



Если первую группу CH_3 поместить в положение 3, то для второй группы возможны положения 2, 4, 5, 6. Однако изомер 2,3 мы получили на предыдущем этапе построения, а изомер 3,6 совпадает с изомером 2,5, который мы также уже построили. Таким образом, для второй группы CH_3 остаются два новых положения — 4 и 5:



Последнее возможное положение для первой группы CH_3 — это 4. В этом случае никакое расположение второй группы CH_3 не даст новых изомеров. Действительно, изомер 4,2 совпадает с 2,4; 4,3 — с 3,4; 4,5 — с 3,4 и 4,6 — с 2,4.

Таким образом, всего можно построить 6 различных изомеров, отвечающих условию задачи.

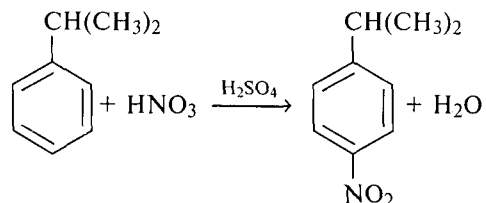
Ответ. 6 изомеров.

Задача 59 (МГУ, хим. ф-т, 1994). Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

Решение. В этой задаче на самом простом уровне проиллюстрирована идея ретросинтеза (мысленного синтеза наоборот, от конечного вещества к исходным). Давайте посмотрим, из чего можно получить 4-нитробензойную кислоту. В бензольном кольце — два заместителя, причем и нитрогруппа, и карбоксильная

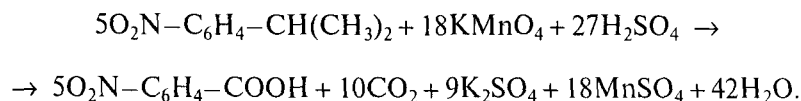
группа являются ярко выраженными ориентантами 2-го рода, т.е. направляют замещение преимущественно в *мета*-положение. Для того чтобы получить две группы в *пара*-положении относительно друг друга, необходимо иметь в кольце ориентант 1-го рода, каковым и является изопропильный радикал $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Таким образом, сначала необходимо пронитровать изопропилбензол действием нитрующей смеси. При этом замещение в кольце идет в *пара*-положение с образованием 1-изопропил-4-нитробензола:

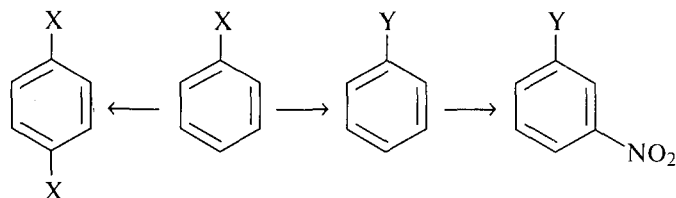


Орто-изомер практически не образуется из-за пространственных затруднений.

На второй стадии изопропильную группу окисляют до карбоксильной группы действием кислого раствора перманганата калия при нагревании:



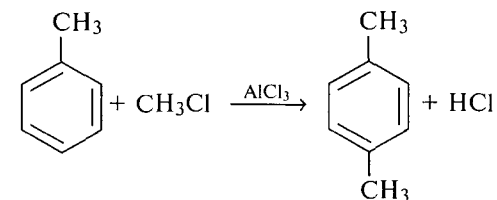
Задача 60 (МГУ, хим. ф-т, 1998). Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



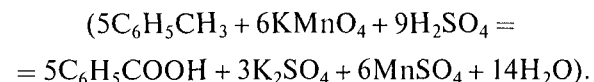
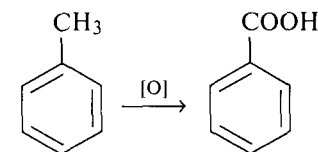
Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

Решение. Из схемы превращений видно, что X — ориентант 1-го рода (*орто-пара*-), а Y — 2-го рода (*мета*-), причем X может превращаться в Y. Этим условиям удовлетворяют X — CH_3 , Y — COOH .

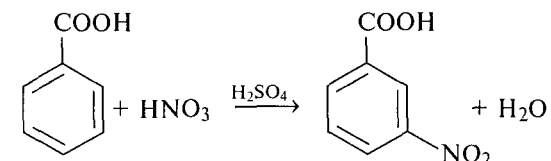
1) Тoluол алкилируется в *пара*-положение (параллельно в *орто*-) под действием метилхлорида (реакция Фриделя—Крафтса):



2) Метильная группа толуола превращается в карбоксильную под действием перманганата калия:



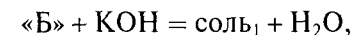
3) Бензойная кислота нитруется в *мета*-положение под действием нитрующей смеси:



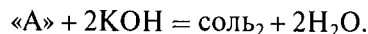
Ответ. X — CH_3 , Y — COOH .

Задача 61 (МГУ, мед. ф-т, 2000). Для солеобразования с 9,00 г дипептида «А» потребовалось 80,0 г 5,0%-ного раствора KOH, а для солеобразования с такой же массой изомерного ему дипептида «Б» — вдвое меньшее количество щелочи. Определите возможные структуры пептидов «А» и «Б». Какие массы 40%-ного раствора KOH потребуются для полного гидролиза образцов «А» и «Б» массой по 21,0 г?

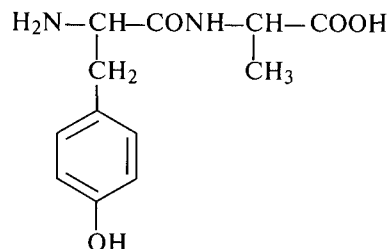
Решение. Предположим, что пептид «Б» образует соль с равным количеством щелочи:



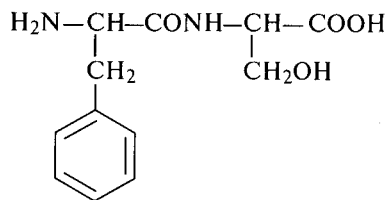
тогда



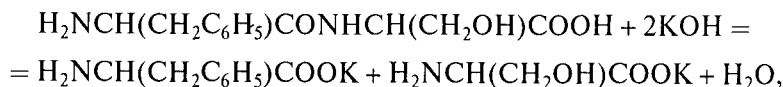
$n(\text{KOH}) = 40 \cdot 0,05/56 = 0,0357$ моль = $n(\text{«Б»})$. $M(\text{«Б»}) = 9,00/0,0357 = 252$ г/моль = $M(\text{«А»})$. Пептид «А» при этом содержит либо лишнюю карбоксильную группу, либо лишний фенольный гидроксил. Этот пептид образован тирозином и аланином:



Изомерный ему пептид «Б» содержит в одном аминокислотном остатке на один атом кислорода меньше (фенилаланин вместо тирозина), а в другом — больше (серин вместо аланина):



Для полного гидролиза пептида «Б» требуется двойное количество щелочи:



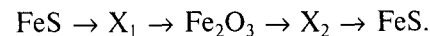
а для полного гидролиза пептида «А» — тройное количество щелочи:



$n(\text{«А»}) = n(\text{«Б»}) = 21,0/252 = 0,0833$ моль. $n_1(\text{KOH}) = 0,0833 \cdot 3 = 0,250$ моль, $n_2(\text{KOH}) = 0,0833 \cdot 2 = 0,167$ моль, $m_1(\text{p-ра KOH}) = 0,250 \cdot 56/0,4 = 35,0$ г, $m_2(\text{p-ра KOH}) = 0,167 \cdot 56/0,4 = 23,4$ г.

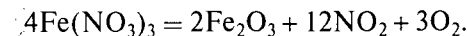
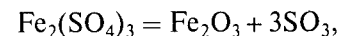
Ответ. «А» — Tyr-Ala или Ala-Tyr, «Б» — Phe-Ser или Ser-Phe. Для гидролиза необходимо 35,0 и 23,4 г 40%-ного раствора KOH.

Задача 62 (МГУ, хим. ф-т, 1994). Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

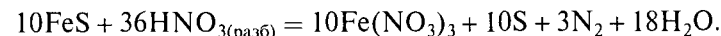


Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

Решение. Здесь идея ретросинтеза применяется к неорганическим веществам. Fe_2O_3 можно получить термическим разложением кислородсодержащих солей железа (III):

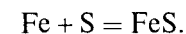
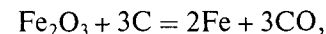


FeS можно превратить в соли трехвалентного железа действием кислот-окислителей:



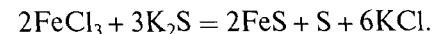
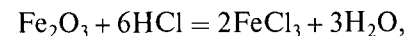
Таким образом, вещество X_1 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Рассмотрим вторую половину цепочки. Ясно, что одна из двух реакций включает восстановление Fe^{3+} . Это может быть первая реакция:



В этом случае вещество X_2 — Fe.

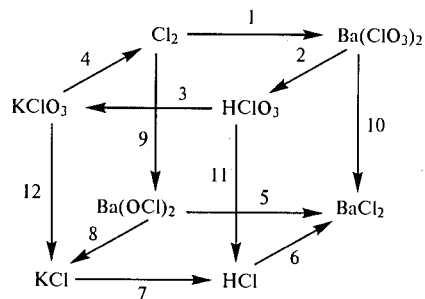
Восстановление Fe^{3+} можно осуществить с помощью K_2S и во второй реакции:



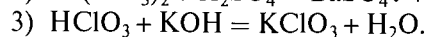
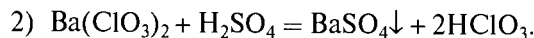
Здесь вещество X_2 — FeCl_3 .

Ответ. X_1 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, X_2 — Fe или FeCl_3 .

Задача 63 (МГУ, мед. ф-т, 1997). Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка соответствует одной реакции):



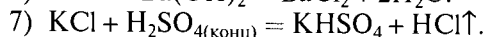
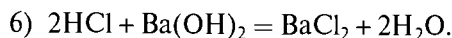
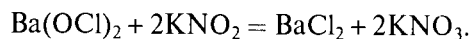
Решение. 1) Хлорат бария образуется при пропускании хлора через горячий раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



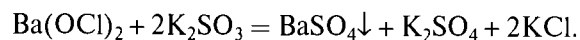
4) Хлорат калия — сильный окислитель; он окисляет соляную кислоту до хлора:



5) Гипохлорит бария — сильный окислитель, легко восстанавливается до хлорида в водном растворе:



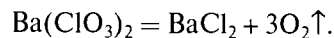
8) Гипохлорит бария можно превратить в хлорид калия путем восстановления до хлорида с одновременным протеканием обменной реакции:



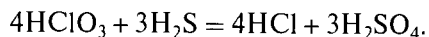
9) Гипохлорит бария образуется при пропускании хлора через холодный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



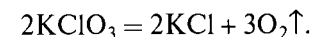
10) Хлорат бария при сильном нагревании разлагается до хлорида:



11) Соляная кислота образуется при восстановлении хлорноватой кислоты:



12) Хлорат калия при сильном нагревании разлагается до хлорида:



Задача 64 (МГУ, хим. ф-т, 1998). Энергия активации некоторой реакции в 2 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

Решение задачи основано на использовании уравнения Аррениуса, описывающего температурную зависимость константы скорости химической реакции:

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

где A — константа, не зависящая от температуры, E_A — энергия активации (также не зависит от температуры), R — газовая постоянная.

Из этого уравнения можно найти отношение констант скорости каждой реакции при двух температурах. Для первой реакции:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = a.$$

Для второй реакции $E'_A = E_A/2$, следовательно,

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E_A}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = a^{1/2}.$$

Константа скорости второй реакции увеличилась в $a^{1/2}$ раз.

Ответ. $a^{1/2}$.

Задача 65 (МГУ, хим. ф-т, 1999). Константа изомеризации некоторого вещества $A \rightleftharpoons B$ равна 0,8. Смешали 5 г вещества А и 10 г его изомера В и смесь выдержали до установления равновесия. Вычислите массовую долю изомера В в полученной смеси. Зависит ли результат от количества изомеров в исходной смеси?

Решение. Вещества А и В — изомеры и имеют одинаковую молярную массу, поэтому константу равновесия можно выразить через массы веществ:

$$K = [\text{B}]/[\text{A}] = n(\text{B})/n(\text{A}) = m(\text{B})/m(\text{A}).$$

В равновесной смеси вещества А должно быть больше, чем В, так как константа равновесия меньше 1. В исходной смеси, напротив,

было больше В, чем А, следовательно реакция пойдет справа налево. Пусть в обратную реакцию $B \rightarrow A$ вступило x г вещества В, тогда образовалось x г вещества А, и константа равновесия равна:

$$K = m(B)/m(A) = (10 - x)/(5 + x) = 0,8,$$

откуда $x = 3,3$. В равновесной смеси содержится $10 - 3,3 = 6,7$ г вещества В. Масса смеси в результате изомеризации не изменилась и составила $10 + 5 = 15$ г. Массовая доля В: $\omega(B) = 6,7/15 = 0,45 = 45\%$.

Теперь докажем, что этот результат не зависит от того, какие массы веществ мы смешиваем. По определению массовая доля В в равновесной смеси равна:

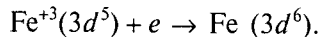
$$\begin{aligned}\omega(B) &= m(B)/(m(A) + m(B)) = 1/(m(A)/m(B) + 1) = \\ &= 1/(1/K + 1) = K/(K + 1) = 0,45.\end{aligned}$$

Таким образом, равновесные массовые доли веществ определяются только константой равновесия, а не исходными массами веществ А и В.

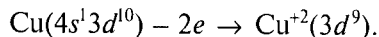
Ответ. $\omega(B) = 45\%$; не зависит.

Задача 66 (МГУ, хим. ф-т, 2000). В окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: $3d^5 \rightarrow 3d^6$ и $4s^1 3d^{10} \rightarrow 3d^9$. Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

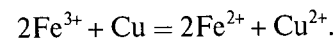
Решение. Окислитель имеет электронную конфигурацию $3d^5$. Это может быть только ион, так как в нейтральных атомах перед $3d$ -оболочкой сначала заполняется $4s$ -оболочка. 5 электронов на внешнем уровне могут иметь следующие ионы: Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} и т.д. Из этих ионов реально существуют Mn^{2+} и Fe^{3+} , причем только последний ион может принимать один электрон. Таким образом, полуреакция восстановления имеет вид:



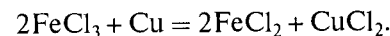
Электронную конфигурацию $4s^1 3d^{10}$ имеет атом меди, который при окислении отдает два электрона и превращается в ион Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$. Полуреакция окисления:



Суммарное ионное уравнение реакции описывает процесс растворения меди в растворах солей железа (III):



Молекулярное уравнение реакции:



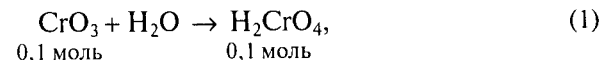
Задача 67 (МГУ, ф-т почвоведения, 2002). В 300 г 10,8%-ного раствора хромата натрия растворили 10 г оксида хрома (VI). Рассчитайте массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

Решение. Рассчитаем количества веществ, находившихся в исходном растворе:

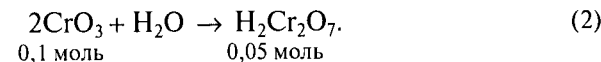
$$\nu(Na_2CrO_4) = 300 \cdot 0,108/162 = 0,2 \text{ моль};$$

$$\nu(CrO_3) = 10/100 = 0,1 \text{ моль}.$$

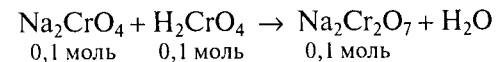
Оксид хрома (VI) — ангидрид хромовой (H_2CrO_4) и дихромовой ($H_2Cr_2O_7$) кислот, существующих только в растворе и находящихся в растворе в равновесии друг с другом. Для решения данной задачи не имеет значения, в какой форме представлено образование хромовой кислоты: либо в форме хромовой —



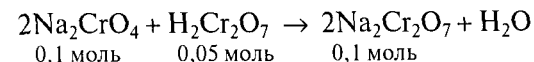
либо в форме дихромовой, и тогда



В кислой среде хромата превращаются в дихроматы, и наоборот — в щелочной среде устойчивы хроматы. Поэтому, если считать, что из оксида хрома (VI) получено 0,1 моль хромовой кислоты по реакции (1), то в результате следующей реакции:



будет получено 0,1 моль дихромата натрия и останется также 0,1 моль хромата натрия. Если же допустить, что весь CrO_3 по реакции (2) превратился в 0,05 моль $H_2Cr_2O_7$, то в результате следующей реакции

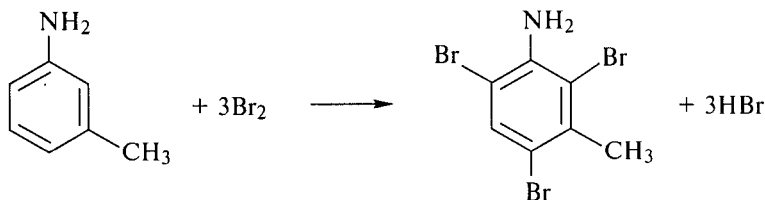


будет получено 0,1 моль $Na_2Cr_2O_7$ и останется 0,1 моль Na_2CrO_4 . Поэтому в конечном растворе общей массой 310 г содержится по 0,1 моль хромата и дихромата натрия. Тогда

к группе NH_2 , то вещество реагировало бы с двойным количеством брома:



но в этом случае $\nu(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2) = 0,1/2 = 0,05$ моль, что невозможно. Поэтому реакция идет с тройным количеством брома, что возможно только в случае *мета*-положения заместителя:



$$\nu(\text{гом. анилина}) = 0,1/3 = 0,033 \text{ моль},$$

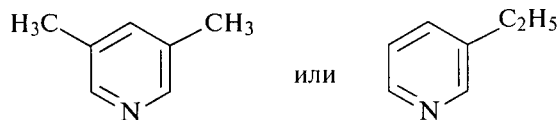
$$\nu(\text{гом. пиридина}) = 0,05 - 0,033 = 0,017 \text{ моль}.$$

Массовые доли изомеров равны мольным долям:

$$\omega(\text{гом. анилина}) = 0,033/0,05 = 0,67,$$

$$\omega(\text{гом. пиридина}) = 1 - 0,67 = 0,33.$$

Гомолог пиридина может иметь любое строение: с одной (этилпиридин) или двумя (диметилпиридин) боковыми цепями, например:



Ответ. 3-метиланилин, любой диметил- или этилпиридин.
 $\omega(\text{гом. анилина}) = 0,67$, $\omega(\text{гом. пиридина}) = 0,33$.

Задача 70 (МГУ, ф-т биоинженерии и биоинформатики, 2005). Серебро растворили в 57%-ной азотной кислоте, и ее массовая доля сократилась до 45%. Затем в полученном растворе кислоты растворили медь, и массовая доля кислоты понизилась до 39%. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

Решение. Предположим, что x моль серебра растворили в 100 г 57%-ной HNO_3 :



Всего в растворе исходно содержалось 57 г азотной кислоты, в реакцию с серебром вступило $1,33x$ моль.

После окончания реакции масса раствора составила

$$m(\text{р-ра}) = 100 + 108x - 0,33x \cdot 30 = 100 + 98,1x,$$

а масса азотной кислоты

$$m(\text{HNO}_3) = 57 - 1,33x \cdot 63 = 57 - 83,79x.$$

Запишем выражение для массовой доли HNO_3 :

$$\omega = 0,45 = \frac{57 - 83,79x}{100 + 98,1x};$$

$$45 + 44,15x = 57 - 83,79x;$$

$$127,94x = 12;$$

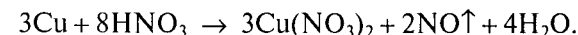
$$x = 0,094 \text{ моль}.$$

Рассчитаем массу раствора, нитрата серебра и оставшейся азотной кислоты:

$$m(\text{р-ра}) = 109,22 \text{ г}, \quad m(\text{HNO}_3) = 49,12 \text{ г},$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 170x = 15,98 \text{ г}.$$

В полученном растворе растворили y моль меди:



После окончания реакции масса раствора составила

$$m(\text{р-ра}) = 109,22 + 64y - 0,66y \cdot 30 = 109,22 + 44,2y,$$

а масса азотной кислоты

$$m(\text{HNO}_3) = 49,12 - 2,66y \cdot 63 = 49,12 - 167,58y.$$

Запишем выражение для массовой доли HNO_3 :

$$\omega = 0,39 = \frac{49,12 - 167,58y}{109,22 + 44,2y};$$

$$42,6 + 17,24y = 49,12 - 167,58y;$$

$$184,82y = 6,52;$$

$$y = 0,035 \text{ моль}.$$

Рассчитаем массу раствора и массу образовавшегося нитрата меди:

$$m(\text{р-ра}) = 110,77 \text{ г}, \quad m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 188y = 6,58 \text{ г}.$$

Таким образом, концентрации веществ в полученном растворе (за исключением данной в условии концентрации HNO_3) составляют:

$$\omega(\text{AgNO}_3) = 15,98/110,77 = 0,144 \text{ (или 14,4\%);}$$

$$\omega(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 6,58/110,77 = 0,059 \text{ (или 5,9\%).}$$

Ответ. 14,4% AgNO_3 ; 5,9% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Программа по химии для поступающих в университеты

Общие указания

На экзамене по химии поступающий в университет должен:

- показать знание основных теоретических положений химии;
- уметь применять теоретические положения химии при рассмотрении основных классов неорганических и органических веществ;
- уметь раскрывать зависимость свойств веществ от их состава и строения;
- знать свойства важнейших веществ, применяемых в промышленности и в быту;
- понимать основные научные принципы важнейших химических производств (не углубляясь в детали устройства химической аппаратуры);
- решать типовые и комбинированные задачи по основным разделам химии.

На экзамене можно пользоваться следующими таблицами: «Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева», «Растворимость оснований, кислот и солей в воде», «Электрохимический ряд стандартных электродных потенциалов». При решении задач разрешается пользоваться калькулятором.

В экзаменационные билеты для устного экзамена включаются четыре вопроса: первый — по теоретическим основам химии, второй — по неорганической химии, третий — по органической химии, четвертый — задача. Возможно включение в билеты трех вопросов.

Билеты письменного экзамена могут содержать до 10 заданий с дифференцированной оценкой, охватывающих все разделы программы для поступающих.

Теоретические основы химии

1. Предмет и задачи химии. Явления физические и химические. Место химии среди естественных наук. Химия и экология.

2. Основы атомно-молекулярной теории. Понятие атома, элемента, вещества. Относительная атомная и относительная молекулярная массы. Моль — единица количества вещества. Молярная масса. Законы стехиометрии: закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава. Относительная плотность газа.

3. Химические элементы. Знаки химических элементов и химические формулы. Простое вещество, сложное вещество. Аллотропия.

4. Строение атома. Атомное ядро. Изотопы. Стабильные и нестабильные ядра. Радиоактивные превращения, деление ядер и ядерный синтез. Уравнение радиоактивного распада. Период полураспада.

5. Двойственная природа электрона. Строение электронных оболочек атомов. Квантовые числа. Атомные орбитали. Электронные конфигурации атомов в основном и возбужденном состояниях.

6. Открытие Д.И. Менделеевым периодического закона и создание периодической системы химических элементов. Современная формулировка периодического закона. Строение периодической системы: большие и малые периоды, группы и подгруппы. Зависимость свойств элементов и образуемых ими соединений от положения элемента в периодической системе.

7. Виды химической связи: ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая, водородная. Механизмы образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный. Энергия связи. Электроотрицательность. Полярность связи, индуктивный эффект. Кратные связи. Модель гибридизации орбиталей. Связь электронной структуры молекул с их геометрическим строением (на примере соединений элементов 2-го периода). Делокализация электронов в сопряженных системах, мезомерный эффект.

8. Валентность и степень окисления. Структурные формулы. Изомерия. Виды изомерии, структурная и пространственная изомерия.

9. Агрегатные состояния веществ и переходы между ними в зависимости от температуры и давления. Газы. Газовые законы.

Уравнение Клапейрона–Менделеева. Закон Авогадро, молярный объем. Жидкости. Ассоциация молекул в жидкостях. Твердые тела. Основные типы кристаллических решеток: кубические и гексагональные.

10. Классификация химических реакций: реакции соединения, разложения, замещения, обмена. Окислительно-восстановительные реакции. Определение стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Ряд стандартных электродных потенциалов.

11. Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения. Теплота (энтальпия) образования химических соединений. Закон Гесса и следствия из него.

12. Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры. Константа скорости химической реакции. Энергия активации. Катализ и катализаторы.

13. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и условия его смещения, принцип Ле Шателье. Константа равновесия, степень превращения.

14. Растворы. Растворимость веществ и ее зависимость от температуры, давления, природы растворителя. Способы выражения концентрации растворов: массовая доля, мольная доля, молярная концентрация. Твердые растворы. Сплавы.

15. Сильные и слабые электролиты. Электролитическая диссоциация. Константа диссоциации. Степень диссоциации. Ионные уравнения реакций. Свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации Аррениуса. Гидролиз солей. Электролиз водных растворов и расплавов солей. Процессы, протекающие у катода и анода.

Неорганическая химия

На основании периодического закона абитуриенты должны уметь давать сравнительную характеристику элементов в группах и периодах. Характеристика элемента включает: электронную конфигурацию атома; возможные валентности и степени окисления элемента в соединениях; формы простых веществ и основные типы соединений, их физические и химические свойства, лабораторные и промышленные способы получения; распространенность элемента и его соединений в природе, практическое значение и области применения его соединений. При

описании химических свойств должны быть отражены реакции с участием неорганических и органических соединений (кисотно-основные и окислительно-восстановительные превращения), а также качественные реакции.

1. Основные классы неорганических веществ, их названия (номенклатура), связь между ними.

2. Оксиды и пероксиды. Типы оксидов. Способы получения, свойства оксидов и пероксидов.

3. Основания, способы получения, свойства.

4. Кислоты, их классификация, общие свойства, способы получения.

5. Соли, их состав, химические свойства, способы получения.

6. Металлы, их положение в периодической системе. Физические и химические свойства. Основные способы получения. Металлы и сплавы в технике.

7. Общая характеристика щелочных металлов. Оксиды, пероксиды, гидроксиды и соли щелочных металлов. Калийные удобрения.

8. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы периодической системы. Кальций и его соединения. Жесткость воды и способы ее устранения.

9. Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Алюминий. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия.

10. Железо, его оксиды, гидроксиды и соли, зависимость их свойств от степени окисления железа. Химические реакции, лежащие в основе получения чугуна и стали. Понятие о свойствах некоторых переходных металлов (хром, медь, цинк, серебро, марганец).

11. Водород, его взаимодействие с металлами, неметаллами, оксидами, органическими соединениями.

12. Кислород, его аллотропные формы. Свойства озона. Оксиды и пероксиды.

13. Вода, строение воды. Физические и химические свойства воды. Кристаллогидраты. Пероксид водорода.

14. Общая характеристика галогенов. Галогеноводороды. Галогениды. Кислородсодержащие соединения хлора.

15. Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы периодической системы. Сера. Сероводород, сульфиды. Оксиды серы (IV) и (VI), получение, свойства. Сернистая и серная кислоты, их свойства. Соли сернистой и серной кислот. Производство серной кислоты.

16. Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы периодической системы. Азот. Аммиак, его промышленный синтез. Соли аммония. Нитриды. Оксиды азота. Азотистая и азотная кислоты и их соли. Азотные удобрения.

17. Фосфор, его аллотропные формы. Фосфин, фосфиды. Оксид фосфора (V). Орто-, мета- и дифосфорная кислоты. Ортофосфаты. Фосфорные удобрения.

18. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы периодической системы. Углерод, его аллотропные формы. Оксиды углерода (II) и (IV). Угольная кислота и ее соли. Карбиды кальция и алюминия.

19. Кремний. Силан. Силицид магния. Оксид кремния (IV). Кремниевая кислота и ее соли.

Органическая химия

Характеристика каждого класса органических соединений включает: особенности электронного и пространственного строения соединений данного класса, закономерности изменения физических и химических свойств в гомологическом ряду, номенклатуру, виды изомерии, основные типы химических реакций и их механизмы.

Характеристика конкретных соединений включает физические и химические свойства, лабораторные и промышленные способы получения, области применения. При описании химических свойств необходимо учитывать реакции с участием как радикала, так и функциональной группы.

1. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова. Зависимость свойств веществ от их строения. Виды изомерии. Природа химической связи в молекулах органических соединений, гомо- и гетеролитические способы разрыва связей. Понятие о свободных радикалах.

2. Предельные углеводороды (алканы и циклоалканы), их электронное и пространственное строение (sp^3 -гибридизация). Номенклатура, изомерия.

3. Алкены, их электронное и пространственное строение (sp^2 -гибридизация, σ - и π -связи). Номенклатура, изомерия. Правило Марковникова. Циклоалкены. Сопряженные диеновые углеводороды, особенности их химических свойств.

4. Ацетиленовые углеводороды (алкины), их электронное и пространственное строение (sp -гибридизация, σ - и π -связи). Номенклатура. Кислотные свойства алкинов. Реакция Кучерова.

5. Ароматические углеводороды (арены). Бензол, электронное и пространственное строение (sp^2 -гибридизация). Гомологи бензола. Понятие о взаимном влиянии атомов на примере толуола (реакции ароматической системы и углеводородного радикала).

6. Природные источники углеводородов: нефть, природный и попутный нефтяной газы, уголь. Перегонка нефти. Крекинг. Продукты, получаемые из нефти, их применение.

7. Спирты. Первичные, вторичные и третичные спирты. Номенклатура, строение, химические свойства одноатомных спиртов. Промышленный синтез этанола. Многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин), особенности химических свойств.

8. Фенол, его строение, взаимное влияние атомов в молекуле. Химические свойства фенола, сравнение со свойствами алифатических спиртов.

9. Альдегиды. Номенклатура, строение, физические и химические свойства. Особенности карбонильной группы. Муравьиный и уксусный альдегиды, получение, применение. Понятие о кетонах.

10. Карбоновые кислоты. Номенклатура, строение, физические и химические свойства. Взаимное влияние карбоксильной группы и углеводородного радикала. Предельные, непредельные и ароматические кислоты. Примеры кислот: муравьиная кислота (ее особенности), уксусная, бензойная, стеариновая, олеиновая кислоты.

11. Сложные эфиры. Строение, химические свойства. Реакция этерификации. Жиры, их роль в природе, химическая переработка жиров (гидролиз, гидрирование).

12. Углеводы. Моносахариды: рибоза, дезоксирибоза, глюкоза, фруктоза, их строение, физические и химические свойства, роль в природе. Циклические формы моносахаридов. Полисахариды: крахмал и целлюлоза.

13. Амины. Алифатические и ароматические амины. Взаимное влияние атомов на примере анилина. Первичные, вторичные и третичные амины.

14. Аминокислоты и оксикислоты. Строение, химические свойства, изомерия. Примеры оксикислот: молочная, винная и салициловая кислоты. Альфа-аминокислоты — структурные единицы белков. Пептиды. Строение и биологическая роль белков.

15. Пиррол. Пиридин. Пиримидиновые и пуриновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Представление о структуре нуклеиновых кислот.

16. Реакции полимеризации и поликонденсации. Общие понятия химии высокомолекулярных соединений (ВМС): мономер, полимер, элементарное звено, степень полимеризации (поликонденсации). Примеры различных типов ВМС: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, каучуки, фенолформальдегидные смолы, полипептиды, искусственные и синтетические волокна.

§ 1

1. $2,69 \cdot 10^{19}$.
2. $2,7 \cdot 10^{-22}$ г, $1,3 \cdot 10^{-22}$ г, $4,7 \cdot 10^{-22}$ г.
3. $3,6 \cdot 10^{23}$.
4. а) $6,02 \cdot 10^{25}$; б) $2,42 \cdot 10^{23}$; в) $1,94 \cdot 10^{23}$.
5. 8,52 г Cl.
7. $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18$ мл/моль, $V_m(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 115$ мл/моль.
8. $3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.
9. а) HNO_3 , б) CH_3F .
10. NH_3 .
11. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.
12. а) нет; б) да; в) да.
13. В 2,8 раза.
14. $n(\text{CO}_2)/n(\text{CO}) = 9:11$.
15. H_2S , H_2O_2 .
16. Алюминий.
17. P_4O_6 .
18. H_2WO_4 .
19. NH_4HCO_3 .
20. а) Na_2CO_3 ; б) CH_2O , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
21. H_2S .
22. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
23. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
24. Барий.
25. MgCO_3 .
26. 78%.
27. 50%.
28. 44,44% Cu, 55,56% CuO.
29. Cu_2S .
30. 3,0% H_2 .
31. 7,75% H_2O .
32. 25,3 г AgCl.
33. 2,69 л CO_2 .
34. 82,9%.
35. 5,4%.
36. 4,94 л H_2 .
37. Не хватит.

38. $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
39. Ct_4 .
40. 38,8% пропанола, 61,2% хлорпропанола.
41. 34,0% CH_4 , 66,0% CH_3NH_2 .
42. 27,4%.
43. 0,22% S.
44. 32,2 моль H_2O .
45. 3,03 л CO_2 .
46. Медь.
47. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
48. ZrI_4 .
49. Хром.
50. 2,88 г H_2O .
51. 50,55% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 49,45% CH_3COOH .
52. $n(\text{O}):n(\text{P}) = 104,1$.
53. 53,5 л смеси CO_2 и H_2O .
54. 43,7 л воздуха.

§ 2

57. В — 1, S — 2, As — 3, Cr — 4.
64. Через 690 дней.
65. 29,7 года.
66. а) 24 электрона, 23 протона; б) 18 электронов, 18 протонов.
67. Ne — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; F — $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$; Mg — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$.
68. Литий, углерод.
69. O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} .
73. 4-й период; VII группа; 7+; 2,5.
74. 77,5% ^{35}Cl , 22,5% ^{37}Cl .
75. ^{12}C .
76. ^{234}U .
77. ^{182}W , ^{98}Mo .
79. а) да; б) нет; в) да.
80. 20,2.
81. NH_3 .

§ 3

101. а) 18 электронов, 17 протонов; б) 58 электронов, 58 протонов.
103. N — IV, P — V.
104. KCl, CaS.
112. $E = hc/\lambda = 3,42 \cdot 10^{-19}$ Дж. В пересчете на 1 моль эта энергия составляет $E \cdot N_A = 205,9$ кДж/моль = 49,25 ккал/моль. Связь с энергией 100 ккал/моль данным светом разорвать нельзя.

§ 4

115. N_2 .
116. а) не изменится; б) уменьшится.

117. 20 °С.
 118. 8,02 л N₂.
 119. 29.
 120. 2 л.
 121. а) 3,5 л; б) 6,72 л; в) 12,32 л.
 122. C₃H₆.
 123. 135 л воздуха.
 124. $n(\text{Ar})/n(\text{SO}_2) = 1:3$.
 125. 29,8 г/моль.
 126. $D_{\text{H}_2} = 14,4$.
 127. $M(\text{газа}) = 40$ г/моль, например, аргон или пропин.
 128. 2,016 л HF.
 129. а) 2; б) 1,6; в) 0,82.
 130. а) Ar, Kr; б) He, Ne.
 131. а) Ar, Kr; б) He, CH₄.
 132. 1,71 г.
 133. 75% O₂, 25% O₃.
 134. 4,62 л NH₃, 7,68 л CO₂.
 135. 75% CO, 25% CO₂.
 136. Массовая доля CO равна 65,6%, объемная доля CO равна мольной доле и равна 75%.
 137. 0,552.
 138. 2325 л O₂.
 139. Объемные доли: 40% NO, 60% NO₂. Массовые доли: 30,3% NO, 69,7% NO₂.
 140. 11,43 л HI.
 141. 42,9% H₂, 56,4% N₂, 0,7% Ar.
 142. 2,2 г CO₂, 6,4 г SO₂.
 143. 20% O₂.
 144. Объем 31,7 Å³, радиус 1,96 Å.
 146. В 3 раза.
 147. В 1,14 раза.
 148. 66,7% CO₂, 33,3% C₃H₈ (по объему).
 149. 20% CH₄, 20% C₂H₄, 60% CH₃NH₂.
 150. 5,55% CH₃OH; 25% превращения CO.
 151. $D_{\text{возд}} = 0,184$.
 152. 20% C₂H₅OH; 41,7% превращения C₂H₄.
 153. $D_{\text{H}_2} = 12,4$.
 154. 27,34 г.
 155. 80% CO.
 156. 86,3%.
 157. 40,3% C₄H₁₀, 18,1% C₂H₂, 41,6% C₂H₆.
 158. Уменьшилось на 15%, если при начальной температуре вода — жидкость, и увеличилось на 5%, если вода — газ.
 159. 20% C₄H₁₀, 20% C₄H₈, 60% H₂.
 160. 53,3% C₂H₆, 46,7% NH₃.
 161. $D_{\text{H}_2} = 7,93$.
 162. 28,5% O₂, 71,5% H₂; $p = 120$ кПа.
 163. 25% CH₄, 50% C₂H₄, 25% C₃H₈.
 164. 37,8% (NH₄)₂CO₃, 62,2% NH₄HCO₃.

§ 5

167. -38 кДж/моль.
 171. Скорость первой реакции больше.
 172. Увеличится в 27 раз.
 173. В 9,88 раза.
 179. $K_{\text{равн}} = 2$.
 180. -53 кДж/моль.
 181. -17,1 кДж/моль.
 182. За 34,6 сек.
 183. 54,33 кДж/моль.
 184. В первом случае.
 186. $K_{\text{равн}} = 2$ (моль/л)⁻². Исходные концентрации: 0,21 моль/л N₂, 2,6 моль/л H₂.
 187. $K_{\text{дисс}} = 1,67 \cdot 10^{-2}$.
 188. $K_{\text{равн}} = 9$.
 189. $Q = 157,8$ ккал.
 190. Ацетилено-кислородное пламя выделяет в 1,5 раза больше теплоты, чем метано-кислородное.
 191. 182,4 г.
 192. 22,3% C₂H₅OH, 77,7% O₂.
 193. 332,8 кДж при обжиге FeS₂ и 85 кДж при восстановлении Fe₂O₃.
 194. В стехиометрическом, 2:1.
 195. [CO] = 0,02 моль/л, [H₂O] = 0,32 моль/л, [CO₂] = 0,08 моль/л, [H₂] = 0,08 моль/л.
 196. $K_{\text{равн}} = 2,08 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)².
 197. а) Увеличится; б) увеличится; в) уменьшится.
 198. 0,8 моль CH₃COOC₂H₅.

§ 6

199. 0,78 моль/л KOH.
 200. 79,7 г KCl.
 201. 18,2% сахарозы, 9,1% глюкозы.
 202. 13,75% глюкозы.
 203. 1,832 г/мл.
 204. 5,71 моль/л HNO₃.
 205. 26,47% NaCl.
 206. 9,22 г K₂SO₄.
 207. 16,86% HCl.
 208. 331,5 л H₂CO.
 209. 3,66 M NaCl.
 210. 90,4% C₂H₅OH, 9,6% H₂O.
 211. 14,6 г Ba(NO₃)₂.
 212. 77,1% HNO₃.
 213. $C(\text{HNO}_3) = 17,7$ моль/л.
 214. 10,7% NH₃.
 215. 3,37% CuSO₄.
 216. 12,5 кг CuSO₄ · 5H₂O, 25,5 кг H₂O.
 217. 40,6% HCl.

218. 14% HCl; 4,1 моль/л HCl.
 219. 161,4 мл.
 220. 0,163% HCl.
 221. 33,9 г K₂SO₄.
 223. 30,5 г Na₂SO₄ · 10H₂O.
 224. 36,3% FeSO₄.
 225. 195,9 г CaCl₂ · 6H₂O; 13,5% CaCl₂.
 226. 21,2 г KNO₃.
 227. Осадок не выпадает.
 228. 29,6 г MgSO₄ · 7H₂O.
 229. 23,91 г (NH₄)₂SO₄, 94,62 г KNO₃, 22,47 г K₂SO₄.
 237. а) Нет; б) нет; в) да.
 238. а) Нет; б) да.
 251. [OH⁻] = 10⁻¹⁰ моль/л.
 253. 0,25 М NaOH.
 254. 378,6 г.
 255. 1,6% Na₂CO₃, 9,1% NaCl.
 256. 7,31% HCl, 19,29% FeCl₂.
 257. 361,4 г H₂O.
 258. 332,7 г H₂O.
 259. 1,23% C₆H₅ONa.
 260. 3,2% Na₂CO₃.
 261. 0,119 моль Ba.
 262. 20% NaOH.
 277. 2,16%.
 278. [Cr(H₂O)₃Cl]Cl₂ · H₂O.
 279. 0,0171 М PbCl₂.
 280. K_a(HF) = 6,9 · 10⁻⁴.
 281. 1,88%.
 282. 9,8% H₂SO₄, 18,9% HNO₃.
 283. 8% (NH₄)₂SO₄, 0,45% NH₃.
 284. 2,95% FeCl₂, 2,72% ZnCl₂, 11,46% HCl.
 285. 154,6 мл H₂O.
 286. 11,75% C₆H₅OH, 18,2% CH₃COOH.
 287. 19,8% NaHSO₃, 8,0% Na₂SO₃; 43,4 г BaSO₃.
 288. 27,5 г NaHCO₃.
 289. 15,4% Na₂SO₄, 6,5% H₂SO₄.
 290. 13,3 г Na₂CO₃, 46,2 г NaHCO₃, 130,2 г H₂O.
 291. 20 г.
 292. C (Na₂S) = 0,2 М, C (NaHS) = 0,4 М; 4,8 г Br₂.
 293. 2,81% Cr₂(SO₄)₃.
 294. 123,1 г CaCl₂ · 6H₂O.
 298. Данное утверждение справедливо, только если ПР(AB₃) > 4,1 · 10⁻⁷.
 299. HCOOH.

§ 7

336. 198,8 г Cl₂.
 357. 8,67 г CuSO₄.
 358. 128,1 г.
 359. 2,99 л NO.

360. 6,60 г KI.
 361. 0,224 л NO.
 362. 2% NH₄NO₃.
 363. 43,5 г MnO₂.
 364. 2,4% NaOH.
 371. 8,29 л Cl₂; 108,5 мл соляной кислоты.
 372. Изопропилбензол.
 373. 149,3 г.
 375. AlCl₃.
 376. 14,6 г; 16,3% AgNO₃.
 377. ω(H₂SO₄) = 5,16%; катод — 12,8 г Cu и 0,5 г H₂, анод — 7,2 г O₂.

§ 9

404. 68,9% HCl, 31,1% HBr.
 405. 74 г Ca(OH)₂.
 406. 4,69% HCl.
 407. 61,2 м³ Cl₂.
 413. 26,2% KF, 73,8% KCl.
 414. 13,4% KCl, 0,7% KClO₃, 2,75% KOH.
 415. а) с образованием O₂ — 66,7%; б) с образованием KClO₄ — 33,3%.
 416. 4,76% KBr, 8,3% KI; 44,9% H₂, 55,1% Cl₂.
 417. 61,3% KBr, 38,7% NaI; 448 мл HCl.
 418. 67,6% BaCl₂ · 2H₂O, 32,4% NaCl; 0,896 л Cl₂.
 419. 96,13% KI, 3,87% KBr.
 420. На 1 моль воды приходится 0,0267 моль HCOOH и 0,0336 моль HCl.
 421. 54,8% NaI, 45,2% NaCl.

§ 10

423. 33,6 л, 11,2 л, 11,2 л, 11,2 л.
 439. 240 г NaHSO₄.
 440. 4 л.
 441. 46,7 л H₂S.
 442. 21,7 л воздуха.
 445. O₂, F₂O.
 447. KClO₃.
 457. 7 г NaHS.
 458. 101,3 г S.
 459. 22,05% H₂SO₄.
 460. 20,6 л SO₂.
 461. 0,112 л SO₂.
 462. 100 г SO₃.
 463. 20 г SO₃.
 464. 16 г Fe₂O₃.
 465. 0,05 л SO₂, 1,95 л O₂.
 473. 0,1 М Na₂S, 0,2 М Na₂S₂; 2,4 г Br₂.
 474. 6,0% NaHSO₃, 21,9% Na₂SO₃; 24 г CaSO₃.
 475. 6,45% SO₂, 35,48% O₂, 58,07% SO₃.
 476. 4,2 мл 96%-ного раствора H₂SO₄.

§ 11

484. 2,4 л.
 497. 49 г H_3PO_4 .
 498. 0,25 моль H_3PO_4 .
 499. 7,1 г P_2O_5 .
 515. 3,63 л NH_3 .
 521. 30,95% H_3PO_4 .
 522. 16% HPO_3 .
 523. 124 мл.
 528. $Cu(NO_3)_2$.
 529. 8,96 л.
 530. 1,6% $NaOH$, 10% $NaNO_3$.
 531. 31,2% $NaNO_3$, 68,8% $Cu(NO_3)_2$; 10% HNO_3 .
 532. 12,5% $NaOH$, 6,48% $NaNO_3$, 5,26% $NaNO_2$.
 533. 0,4 М $Mg(NO_3)_2$, 1,6 М HCl ; 0,448 л NO .
 534. 22,2% N_2 , 66,7% H_2 , 11,1% NH_3 .
 535. Исходная смесь: $0,0649 < \omega(N_2) < 0,0769$; конечная смесь: $0,0282 < \omega(N_2) < 0,0339$.
 538. 0,1 моль KH_2PO_4 , 0,1 моль K_2HPO_4 .
 539. $n(HPO_3)/n(H_4P_2O_7) = 8:1$.
 540. 1,47% $(NH_4)_2HPO_4$.
 541. 0,2 моль P (6,2 г) и 0,167 моль $KClO_3$ (20,3 г).
 542. 25,3 мл 60%-ного раствора HNO_3 ; 7,47 л NO .
 543. 5,55% KNO_3 , 4,68% KNO_2 ; 49,2% P , 50,8% S .
 544. 26,4% $(NH_4)_2HPO_4$, 7% NH_4OH .
 545. 0,254% K_2HPO_4 , 0,209% KH_2PO_4 .

§ 12

554. 0,55% C .
 555. 94,6% C .
 569. 0,03% CO_2 .
 570. 54,9% CO_2 , 45,1% CO .
 571. 39,2 г H_2SO_4 .
 576. 0,147 моль Na_2SiO_3 .
 577. 5,6 л H_2 .
 578. 65% C .
 583. 9% $NaHCO_3$.
 584. 12,9% CaC_2 , 87,1% Al_4C_3 .
 585. 47,1% CaC_2 , 52,9% Al_4C_3 .
 586. 71,6% $MgCO_3$, 28,4% $CaCO_3$; 2,55 л CO_2 .
 587. 1,85 моль O_2 ; 60% CO , 40% CO_2 .
 588. 89,6% C_3H_8 .
 589. 4,48 л CO ; 15 г $CaCO_3$.
 590. 1,7 г $CaCO_3$.

§ 13

600. 3,7 г $Ca(OH)_2$.
 601. MgO .

608. 7,31% Na_2CO_3 .
 609. LiH .
 610. 1,12 г Fe .
 611. 62% Na_2O , 38% $NaCl$.
 612. 0,152% $Ca(OH)_2$.
 613. 3,48 г $MgCO_3 \cdot 5H_2O$.
 614. 0,057 М $Ba(OH)_2$, 0,057 М $Ba(NO_3)_2$.
 615. 50% Mg .
 616. Барий.
 621. 8,4 г $NaHCO_3$ (0,1 моль), 8,5 г $NaNO_3$ (0,1 моль), 7,1 г Na_2SO_4 (0,05 моль).
 622. 17,65 мл H_2O .
 623. 25% CO , 75% CO_2 ; 4 г $CaCO_3$.
 624. 131,7 л.
 625. 63,3% $CaCO_3$, 36,7% $Ca(OH)_2$; 8,89% $NaOH$.
 626. Подсказка: $E - Cs_2CO_3$.
 627. 62,2% KNO_3 , 37,8% $KClO_3$; 1,12 л O_2 .
 628. 0,745 г KCl (10,2%), 1,755 г $NaCl$ (24%), 4,8 г $NaHSO_4$ (65,8%).
 629. 156,8 л смеси SO_2 и N_2 .
 630. 15,6%.
 631. 27,2 г $CaSO_4$, 32,8 г $Ca(NO_3)_2$, 20 г $CaCO_3$.
 632. 57,1% Mg , 42,9% Al ; 1,344 л H_2 .
 633. RbO_2 .

§ 14

638. 45,33 г Al_2O_3 .
 641. 15 мл раствора KOH .
 642. 15 г $Ba(OH)_2$.
 643. 3,36 л H_2 .
 644. 75,7% Fe , 24,3% Al ; 11,0 мл HCl .
 650. 0,51 г Al_2O_3 .
 651. 42,6% Ca , 57,4% Al .
 652. 2,8 г Si , 5,4 г Al , 5,6 г Fe .
 653. 11,7% Al_2O_3 , 88,3% $NaAlO_2$.
 654. 472 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 33,5 л CO_2 .
 655. 52 г H_2SO_4 , 20,5 г $Al_2(SO_4)_3$, 7,8 г $Cr_2(SO_4)_3$, 3,5 г K_2SO_4 , 24,0 г $Fe_2(SO_4)_3$.

§ 15

664. 2,8 г.
 665. Недостаточно.
 671. 62,5 мл.
 672. 17 мл.
 673. 112 мл Cl_2 .
 679. 1,08 г Fe_3C .
 680. 2,38 г Fe_2O_3 .
 681. 40,8 кг Fe_2O_3 .
 682. Железо.
 683. 33,3% SiO_2 , 66,7% Fe .
 693. 8 г CuO .

694. 5,08 г.
 695. 64% Cu, 36% Ag.
 696. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
 697. 9,2% HNO_3 , 9,2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
 698. Na 0,8%.
 699. 29,4 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 700. 1 : 1,5.
 705. 10 г раствора H_2SO_4 , 1 г раствора HCl ; 9,33% Fe, 90,67% Cu.
 706. 29,8% FeCl_2 .
 707. FeO; 66,7% H_2 , 33,3% CO.
 708. 0,5 л Cl_2 .
 709. Fe_3O_4 .
 710. 77,7% Zn, 22,3% Fe; 0,896 л H_2 .
 711. 10 г.
 719. 4,4 мл раствора H_2SO_4 .
 720. 6,72 л O_2 ; 114,3 мл раствора NaOH.
 721. 5,91% K_2SO_4 , 6,69% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
 722. 7,3% HCl , 25,2% HNO_3 .
 723. 23,9 г PbO_2 .
 724. 3,1% H_2SO_4 , 1,12% CuSO_4 ; 8 г Cu, 2 г O_2 .
 725. 9,6 мл 40%-ного раствора NaOH; 32% Cu, 68% Al.
 726. 28,1% HNO_3 , 1,3% NaNO_3 , 0,1% NaCl .
 727. 7,55% AgNO_3 , 5,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
 728. 0,987 г NaCl , 3,213 г KCl .
 729. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgO , HgF_2 . Масса смеси — 77,95 г.
 730. 2,72% AgNO_3 .

§ 18

802. 10,4 г $\text{Al}(\text{OH})_3$.
 803. 83,33% C, 16,67% H.
 804. 44 г/моль, пропан.
 805. 2,83 л CH_4 .
 806. C_4H_6 .
 814. 25,2 л H_2 .
 815. 5,4 г H_2O .
 816. C_6H_{14} .
 817. 3 изомера C_5H_{12} .
 818. 2-метилпропан.
 819. C_4H_6 , C_3H_{10} .
 820. C_3H_8 .
 821. C_6H_{14} ; 2,2-диметилбутан.
 822. 33,3% CH_3COONa , 66,7% NaOH.
 823. 2,2-диметилпропан.
 824. 2,24 л C_2H_6 , 4,48 л C_3H_8 .
 828. 7,69% C_3H_8 , 92,31% CO_2 .
 829. C_3H_8 .
 830. 20% CH_4 , 40% CO_2 , 40% CO.
 831. 4 атома H.
 832. 43,8% C_3H_8 .
 833. 30,5 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

834. CH_3Cl .
 835. 66,7% CH_4 , 33,3% C_3H_8 ; 10,08 л воздуха.
 836. CH_4 .
 837. Метилциклопропан.
 838. C_4H_8 — 6 изомеров (бутен-1, бутен-2 (*цис*- и *транс*-), 2-метилпропен, циклобутан, метилциклопропан) и C_3H_4 — 3 изомера (пропин, циклопропен, аллен ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)).

§ 19

852. 85,72% C, 14,28% H.
 853. 40 г Br_2 .
 854. 45 л воздуха.
 855. 90%.
 856. 20 л C_2H_4 .
 857. 70 г/моль; *цис*-пентен-2.
 858. C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} .
 869. C_4H_8 .
 870. $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_3$.
 871. 1,5 моль Cl_2 .
 872. 40% C_2H_4 , 60% C_3H_8 .
 873. C_6H_{12} , гексен-1.
 874. Бутен-2.
 879. $\text{C}_7\text{H}_5\text{OH}$.
 880. 7,14% C_6H_{12} , 10,71% C_6H_{10} , 82,15% H_2 .
 881. 0,5 моль $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.
 882. 40% пропена, 60% циклопропана.
 883. 1,68% $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$, 1,66% Br_2 , 96,6% C_6H_6 .
 884. 1,57 л O_2 .
 885. 50%.
 886. 2,24 л C_3H_6 .
 887. C_9H_{10} , $\text{C}_8\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.
 888. 33,3% C_3H_6 , 66,7% H_2 .
 889. C_5H_{10} .
 890. 60,8% циклогексана, 39,2% циклогексена.
 891. 4 изомера $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$; 1485 мл раствора AgNO_3 .
 892. 2-иодбутан; бутен-1; бутен-2.
 893. C_2H_4 , C_4H_8 .
 894. Этилен.

§ 20

902. $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$.
 903. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.
 904. 88,88% C, 11,12% H; бутин-1 и бутин-2.
 905. 16 г CaC_2 .
 906. 112 л воздуха.
 921. 400 мл.
 922. 2,6 г C_2H_2 , 3,0 г CH_2O .
 923. 85,8% C_2H_6 .

924. Поливинилхлорид; 70%.
 925. 4,4-диметилпентин-2.
 926. C_nH_{2n-14} , $3n - 7$ связей.
 929. 16% C_2H_2 , 84% C_2H_6 .
 930. 75% C_3H_6 , 25% C_2H_2 .
 931. В 2 раза.
 932. 25% C_2H_6 , 50% C_3H_6 , 25% C_2H_2 .
 933. 20% C_2H_6 , 20% C_2H_4 , 60% C_2H_2 .
 934. 41,65% пропина, 58,35% пропена.
 935. 0,19 моль Br_2 ; 33,3% C_2H_6 , 33,3% C_2H_4 , 33,3% C_2H_2 .
 936. 63,6% пропина, 36,4% O_2 .
 937. $4,82 \text{ л} < V(O_2) < 5,49 \text{ л}$.
 938. C_9H_8 , $C_6H_5-C\equiv C-CH_3$.
 939. C_8H_6 , $C_6H_5-C\equiv CH$.
 940. C_4H_2 , например $C\equiv C-C\equiv C$.

§ 21

966. 25 г *n*-гептана; 23 г толуола.
 967. 56% бензола, 44% циклогексена.
 974. 50,6% C_6H_{12} , 49,4% C_6H_{10} .
 975. 8,34% C_6H_{12} , 66,7% превращения C_6H_6 .
 976. 31,95% циклогексана, 34,45% циклогексена, 33,60% бензола.
 977. 60% бензола, 20% циклогексана, 20% циклогексена.
 978. 63% C_6H_6 , 37% $C_6H_5CH_3$.
 979. C_9H_{10} .
 980. $C_6H_5-CH=CH_2$.

§ 22

1000. 14,4 г $(CH_3)_2O$.
 1001. 40,5%.
 1002. 303,9 г C_6H_5OH .
 1016. C_3H_7OH .
 1017. 12,46 л $(CH_3)_2O$.
 1018. 6 г $CH_3CH_2CH_2OH$.
 1019. C_2H_5OH .
 1020. 6 г $CH_3CH_2CH_2OH$.
 1021. 3,80% $CH_3-C_6H_4-OK$.
 1022. 0,1 моль C_2H_4 , 0,2 моль $(C_2H_5)_2O$.
 1023. C_4H_9OH . Два изомера способны окисляться до кислот.
 1024. C_4H_9OH .
 1025. $(CH_3)_2C=CH_2$, $(CH_3)_3COH$.
 1026. $CH_3CH_2CH_2OH$.
 1027. 12 г $CH_3CH_2CH_2OH$.
 1028. $(CH_3)_3COH$.
 1029. 2-метилбутанол-2.
 1030. 4,7 г C_6H_5OH , 3 г CH_3COOH .
 1031. C_8H_{10} .
 1032. 40,4% C_2H_5OH , 59,6% C_6H_5OH .

1039. $CH_3CH=CHCH_3$.
 1040. 53,87% C_6H_5OH , 46,13% $ClCH_2CH_2OH$.
 1041. 19,2 г CH_3OH , 9,2 г C_2H_5OH .
 1042. 88,52% C_2H_5OH , 8,39% $NaOH$, 3,09% C_2H_5ONa .
 1043. 24,4 мл.
 1044. 22,37% $C_6H_5NH_2$, 15,08% C_6H_5OH , 62,55% C_6H_6 .
 1045. 27,7% C_2H_5OH , 72,3% C_3H_7OH .
 1046. 6,18 г CH_3COOH .
 1047. 1,24 л H_2 .
 1048. 5,9 л H_2 .
 1049. C_4H_9OH .
 1050. 0,229 моль Na .
 1051. CH_3OH , C_2H_5OH .
 1052. 18,4% C_2H_4 , 73,6% $(C_2H_5)_2O$.
 1053. 5,26% C_2H_5OH , 20% превращения C_2H_4 .
 1054. а) 0,1 моль (3,2 г) CH_3OH , 0,2 моль (12,0 г) $CH_3CH_2CH_2OH$; б) 0,2 моль (6,4 г) CH_3OH , 0,1 моль (8,8 г) любого из трех вторичных спиртов формулы $C_5H_{11}OH$.
 1055. Выход метанола — больше 70%.
 1056. 0,92 л паров этанола.

§ 23

1068. 22 г CH_3CHO .
 1085. 11,36 кг CaC_2 .
 1086. 50,6% CH_2O , 49,4% CH_3CHO .
 1093. $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$.
 1094. C_2H_5CHO .
 1095. 51,2% CH_3OH .
 1096. 60%.
 1097. Формальдегид.
 1098. 2000 г/моль.
 1099. C_2H_5OH ; выход 50%; этилацетат.
 1100. 5,1 г $C_5H_{11}CH_2OH$, 10 г $C_5H_{11}CHO$, 17,4 г $C_5H_{11}COOH$.

§ 24

1119. 160,2 мл.
 1120. 5,6 м³ бутана.
 1121. 56,8 г стеариновой кислоты.
 1135. 5,68 г стеариновой кислоты.
 1136. Не будет.
 1137. 19,7 мл раствора KOH .
 1138. 0,46% $HCOOH$.
 1139. C_2H_5COOH ; 11,2 л CO_2 .
 1140. 55 г C_3H_7COONa ; C_3H_8 .
 1141. $C_{17}H_{33}COOH$.
 1142. C_2H_5COOH , $CH_3CH_2CH_2OH$.
 1148. 12% CH_3COOH , 8,05% $HCOOH$.
 1149. 83,3% C_2H_5OH , 16,7% $HCOOH$.

1150. 18,8% C₆H₅OH, 4,50% CH₃COOH.
 1151. C₃H₇COOH.
 1152. ClCH₂COONa.
 1153. 45,1% CH₃COOH, 37,6% CH₃CHO, 17,3% C₂H₅OH.
 1154. 2,74 · 10⁻³ моль/л.
 1155. 19,8% C₂H₅COOH, 80,2% C₃H₇OH.
 1156. 10,6 г этилбензола; бензойная кислота.
 1157. 53,5% C₂H₅OH, 46,5% CH₃COOH; выход 80%.
 1158. 56,15 кг раствора Ca(OH)₂.
 1159. C₂H₅COONa.
 1168. HCOOCH₃.
 1175. C₂H₅COOCH₃.
 1176. CH₃COOC₂H₅.
 1177. В 3 раза.
 1182. 31 мл.
 1183. 0,4 моль HCOOCH₃.
 1184. 15,3 г.
 1185. C₂H₅COOC₂H₅.
 1186. C₂H₅COOC(CH₃)₃.
 1187. 53 мл.
 1188. C₂H₅COOCH(CH₃)₂.
 1189. Пальмитиновая кислота; 0,05 моль глицерина и 0,15 моль C₁₅H₃₁COONa.
 1190.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$$

 1191.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$$

 1192.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{31} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{31} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{31} \end{array}$$

 1193.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{31} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{29} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{31} \end{array}$$

 1194. HO-CH₂-CH₂-O-CO-CH₃.
 1195. 0,7 моль HCOOCH₃.
 1196. 15% HCOOCH₃, 85% CH₃COOCH₃.

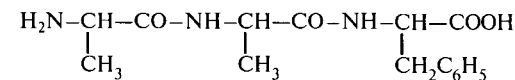
§ 25

1204. 270 кг глюкозы.
 1205. 256,5 г сахарозы.
 1214. Из крахмала.

1222. 1095,6 г.
 1223. 74,8 л CO₂.
 1226. Глюкоза.
 1227. 32,8% CH₃CHO, 67,2% C₆H₁₂O₆.

§ 26

1246. 6,75 г (CH₃)₂NH.
 1247. 11,2 л N₂.
 1263. 50,8 г C₆H₅NH₂.
 1264. 70,3 г.
 1265. 20,9% C₂H₅NH₂.
 1266. 0,32% C₂NCH₂COOH, 4,04% H₂NCH₂COOK.
 1267. 4,5 г C₂H₅NH₂.
 1268. 44,7% CH₃NH₂.
 1269. 65,2% C₂H₅NH₂, 34,8% CH₄.
 1270. Метилвый эфир аминокислоты.
 1271. PH₃-NH-CH₃.
 1278. 13,35 г α-аминопропионовой кислоты, 2,95 г амина (состава C₃H₇NH₂ (n-пропиламин или изопропиламин).
 1279. 6,60 л.
 1280. 37,2% C₆H₅NH₂, 5,64% C₆H₅OH, 57,16% C₆H₆.
 1281. 50% C₆H₆, 30% C₆H₅NH₂, 20% C₆H₅OH.
 1282. 34,8%.
 1283. 15,5% CH₃NH₂, 45% H₂NCH₂COOH, 39,5% CH₃COOC₂H₅.
 1284. 76,2%.
 1285. 30,8% C₆H₅NH₂, 31,7% C₆H₅OH, 37,5% C₆H₅CH₃.
 1286. 4,59% C₆H₅OH, 6,50% C₆H₅NH₂, 88,91% (C₂H₅)₂O.
 1287. 41,44% C₆H₅NH₃Cl, 58,56% C₆H₅COOH.
 1288. [C₃H₇NH₃]HSO₄.
 1289. 60% H₂NCH₂COOH, 24% CH₃COOH, 16% CH₃CHO.
 1290. 77,5% C₆H₅NH₂, 15,7% C₆H₅OH, 6,8% C₆H₆.
 1291. 65,5% C₆H₅NH₂, 34,5% C₆H₅OH.
 1292. C₆H₅-CH₃.
 1293. 0,112 л; 91,2% CH₃NH₂, 8,8% H₂.
 1294. 34,4% C₆H₆, 47% C₆H₅OH, 18,6% C₆H₅NH₂.
 1295. Возможная формула пептида:



1296. 57,1% CO₂, 42,9% CH₃NH₂.

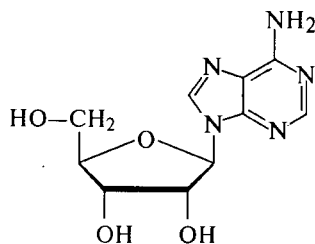
§ 27

1303. 31,7%.
 1304. 5,8% пиррола, 94,2% бензола.
 1315. Уменьшится на 2 г.
 1316. 18,15% C₃H₅NHCl, 6,79% C₆H₅NH₃Cl, 10,66% (C₂H₅)₃NHCl.

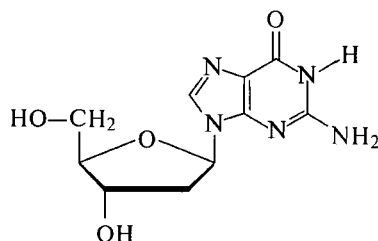
§ 28

1346. $C_3H_6O_2$ с одной группой OH.

1347. Изомерные нуклеозиды — аденозин и дезоксигуанозин (оба описываются формулой $C_{10}H_{13}N_5O_4$):



Аденозин

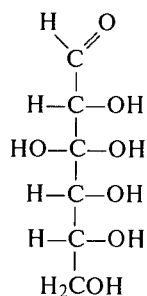


Дезоксигуанозин

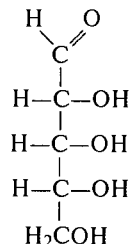
$v(\text{аденозин}) : v(\text{дезоксигуанозин}) = 1 : 1.$

1348. 54,7 г.

1349. Молекулярная формула дисахарида $C_{11}H_{20}O_{10}$. Продукты гидролиза — глюкоза и рибоза:



глюкоза



рибоза

1350. Бутаналь $CH_3-CH_2-CH_2-COH.$

1. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Дроздов А.А., Лунин В.В. **Химия. 8 класс: Учебник для общеобразовательных учреждений** / Под ред. В.В. Лунина, Н.Е. Кузьменко. — М.: ОНИКС 21 век: Мир и Образование, 2003–2006.

Это первый из новой серии школьных учебников по химии. Главное внимание в нем уделяется формированию у школьников элементарных химических навыков, «химического языка» и химического мышления. Стиль изложения материала позволяет вводить и обсуждать химические понятия и термины в живой и наглядной форме. В этой связи постоянно подчеркиваются междисциплинарные связи химии с естественными и гуманитарными науками.

2. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Дроздов А.А., Лунин В.В. **Химия. 9 класс: Учебник для общеобразовательных учреждений** / Под ред. В.В. Лунина, Н.Е. Кузьменко. — М.: ОНИКС 21 век: Мир и Образование, 2005.

Вторая книга из новой серии школьных учебников по химии. Отличительными особенностями книги являются простота и наглядность изложения материала, высокий научный уровень, большое количество иллюстраций, экспериментов и занимательных опытов.

3. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. **Сборник задач и упражнений по химии: Школьный курс.** — М.: ОНИКС 21 век: Мир и Образование, 2005.

Задачник, который служит дополнением к школьным учебникам [1,2]. Он предназначен в первую очередь для рядовых учащихся средней школы, а также для абитуриентов тех вузов, где химия не является профильным предметом. В книге охвачены все основные разделы школьной программы.

4. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. **2500 задач по химии с решениями для поступающих в вузы.** — М.: Экзамен, 2005.

Данный задачник может использоваться для подготовки к вступительным экзаменам в вузы химического профиля. В нем можно найти задачи на любой вкус: школьные, экзаменационные, олимпиадные. Ко всем задачам даны ответы и указания.

5. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Чуранов С.С. **Сборник конкурсных задач по химии.** — М.: Экзамен, 2001–2003.

Книга рассказывает о письменных вступительных экзаменах в МГУ за период с 1990 по 2000 г. В ней представлены все экзаменационные варианты, которые предлагались абитуриентам Московского университета за этот период.

6. Олейников Н.Н., Муравьева Г.П. **Химия. Основные алгоритмы решения задач** / Под ред. акад. Ю.Д. Третьякова. — М.: Издательский отдел УНЦДО ФИЗМАТЛИТ, 2003.

Пособие представляет собой нетрадиционный сборник задач по химии. Рассмотрение алгоритмов решений задач авторы проводят на основе хорошо логически выстроенного анализа рассматриваемой темы. Каждой главе предшествует оригинально написанное теоретическое введение. Приведены примеры с подробными решениями, а также задачи (с ответами) для самостоятельной проработки.

7. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. **Начала химии: Современный курс для поступающих в вузы.** — М.: Экзамен, 2000–2006.

Самое подробное и универсальное пособие по химии для поступающих в вузы, выдержавшее более 10 изданий. Содержит обширный теоретический материал, изложенный на современном уровне, а также большое количество задач, вопросов и упражнений.

8. Еремина Е.А., Рыжова О.Н. **Справочник школьника по химии. 8–11 классы /** Под ред. Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремина. — М.: ОНИКС 21 век: Мир и Образование, 2003–2006.

Хороший школьный справочник по химии. Книга содержит более 90% всех уравнений реакций, предлагаемых на экзаменах по химии в школах и на вступительных экзаменах в вузах. Незаменима как справочное пособие для тех, кто не очень уверенно знает химию, а также для всех, кто хочет самостоятельно получить дополнительные знания по этому предмету.

9. Пузаков С.А., Попков В.А. **Пособие по химии для поступающих в вузы.** — М.: Высшая школа, 1999, 2005.

Пособие содержит программы по химии для поступающих в вузы, образцы экзаменационных билетов, а также около 3700 вопросов, оригинальных ситуационных и расчетных задач. В него включен дополнительный материал для учащихся специализированных медико-биологических классов.

10. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. **Химия. Тесты для школьников и поступающих в вузы.** — М.: Экзамен, 2005, 2006.

В сборник включены вопросы и упражнения по всем разделам школьного курса химии. Они представлены в форме *тестов* различной степени сложности и соответствуют программе для поступающих в вузы.

Химия — очень увлекательная наука, однако ее изучение — это кропотливый труд (иногда увлекательный, иногда изнуряющий, а иногда и скучный!). Именно поэтому авторы наравне со строгим научно-методическим изложением материала используют и научно-популярные подходы. Такое построение книги помогает читателю не только отличать альдегиды от ацетиленидов, но и Аристотеля от Мефистофеля, а реакцию Фриделя–Крафтса не ассоциировать с именем кубинского лидера Фиделя Кастро.

11. **Энциклопедия для детей: Т. 17. Химия /** Глав. ред. В.А. Володин. — М.: Аванта+, 2000–2004.

Одна из лучших научно-популярных книг по химии, знакомящая читателя с разнообразным, таинственным и причудливым миром химических веществ и явлений. Содержит много статей по всем основным разделам химии, а также массу интереснейших химических историй, фактов, занимательных случаев. Энциклопедия написана прекрасным литературным языком, отлично и с большим юмором проиллюстрирована. Книга предназначена для всех, имеющих отношение к химии: от школьников, только приступающих к ее изучению, до маститых академиков.

12. Фримантл М. **Химия в действии.** — М.: Мир, 1998.

Одна из лучших книг для всех, кто увлекается химией, и относится к тем книгам, которые читают «для души». Автор умеет показать читателю, что химия — интересная наука, с которой так или иначе связаны все стороны нашей

жизни. Книга изобилует выразительными иллюстрациями. Очень удачно освещены экологические аспекты современной химии.

13. Бучаченко А.Л. **Химия как музыка.** — Тамбов; М.; СПб.; Баку; Вена: Изд-во Нобелистика, 2004.

Автор — один из крупнейших отечественных ученых-химиков академик А.Л. Бучаченко — увлекательно рассматривает химию как центральную естественную науку, как науку гуманистическую и созидательную, в которой есть логика и гармония, внутреннее очарование и торжественная красота. Цель книги — раскрыть логику и красоту химии, показать ее вечную ценность.

Книга адресована широкому кругу читателей — от школьников до академиков.

14. Лунин В.В., Ненайденко В.Г., Рыжова О.Н., Кузьменко Н.Е. **Химия XXI века в задачах Международных Менделеевских олимпиад.** — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006.

В книге представлены все задания — теоретические и экспериментальные — последних пяти Международных Менделеевских олимпиад школьников по химии. Читателю предоставляется возможность не только охватить в целом всю систему заданий Менделеевских олимпиад, но и получить информацию о направлениях развития современной химической науки и о том, как складываются судьбы людей, посвятивших ей свою жизнь.

Уникальный материал, представленный в этой книге, будет полезен всем, кто интересуется химией: школьникам, студентам, учителям школ и преподавателям вузов.

15. **Химия: Большой справочник для школьников и поступающих в вузы /** Е.А. Алферова, Н.С. Ахметов, Н.В. Богомолова и др. — М.: Дрофа, 1999, 2002.

Справочник является уникальным учебным пособием по химии, содержащим как теоретический материал, так и практические задания, контрольные и проверочные работы, тесты, разнообразные справочные материалы, а также примерные билеты и ответы для подготовки к выпускным экзаменам в 9 и 11 классах. Его своеобразие в том, что, охватывая все разделы школьного курса, он предоставляет возможность быстро найти основные сведения по теоретической, неорганической и органической химии.

Книга поможет старшеклассникам и абитуриентам успешно подготовиться к выпускным экзаменам в общеобразовательной школе, а также к вступительным экзаменам в вуз. Преподаватели найдут в ней задания различной сложности, позволяющие определить степень усвоения знаний учащимися.

- Абсолютная масса
 атома 8
 молекулы 8
 Агрегатное состояние 57
 Аденин 373
 Азот 171
 оксиды 173
 Азотистая кислота 173, 352
 Азотная кислота 44, 112, 173
 Акриловая кислота 319
 Акцептор электронов 43
 Аланин 354
 Алифатические
 соединения 246
 углеводороды 246
 Алкадиены 256, 260
 Алканы 246
 Алкены 256
 Алкилирование аренов 282, 283
 Алкины 269
 Алкоголяты 294
 Аллотропия 6, 160
 Алмаз 187
 Альдегиды 271, 308
 Альдозы 338
 Альфа-частицы 28
 Алюминаты 206
 Алюминий 149, 205
 соединения 205, 206
 Алюмотермия 205
 Амиды кислот 322
 Амилаза 345
 Амилопектин 345
 Аминокислоты 353
 внутренние соли 355
 Амины 350
 вторичные 350
 первичные 350
 третичные 350
- Аммиак 46, 171
 Аммония гидроксид 172
 Аммония соли 172
 Аммофос 172, 173
 Амфотерные гидроксиды 44, 206, 207,
 212, 215, 217
 оксиды 206, 213, 216
 Амфотерность 140, 294
 аминокислот
 воды 140
 оксидов 206, 213, 216
 Ангидриды 139, 163, 164, 178
 Анилин 351, 353
 Анионы 89
 Анод 121
 инертный 121
 растворимый 121
 Апатиты 176
 Арены 278
 Ароматические углеводороды 235, 278
 Асимметрический атом углерода 239,
 338, 354
 Атом 6
 Атомная единица массы 8
 Атомная орбиталь 20, 21
 Атомно-молекулярная теория 11
 Ацетали 310
 Ацетальдегид 270, 309, 312
 Ацетилен 49
 Ацетилениды 271, 390
 Ацетон 271, 309
- Баланс 112
 электронно-ионный 112
 электронный 114
 Барий 198
 Белки 350, 357
 глобулярные 358
 фибриллярные 358
- Бензил 236
 Бензойная кислота 235, 320
 Бензол 235, 278, 281
 Бериллий 38, 196
 Бертолетова соль 145, 154
 Биуретовая проба 358
 Благородные газы 36, 150
 Бор 38
 Брожение 341
 спиртовое 341
 молочнокислородное 341
 маслянокислородное 341
 Бром 149
 Бромная вода 151
 Бромоводород 152
 Бутадиен 1–3, 237
 Бутан 238, 249, 320
- Валентность 35, 37
 Валентные электроны 36, 37
 Валентный угол 46
 Вещество
 простое 6, 135
 сложное 6, 135
 Винилацетилен 272
 Вода 45
 Водород 147
 Водородная связь 50
 Водородный показатель 95
 Водородный электрод 117
 Воздух 160, 171
 Восстанавливающие сахара 343
 Восстановление 111
 Восстановитель 111
 Вторичная структура белков 358
 Вторичные амины 350
 Вторичный атом углерода 232, 247
 Высокомолекулярные соединения 260
 Выход реакции 81
- Газ 57
 идеальный 57, 61
 реальный 57
 Газовые законы 8, 60
 Галогенирование 249, 259, 282, 283
 Галогены 149
 Гашеная известь 154
 Гексахлоран 283
 Гелий 36
 Германий 186
 Гетероциклические соединения 367
- Гибридизация атомных орбиталей 43,
 46, 48, 49
 Гидратация
 алкенов 258
 алкинов 270, 309
 Гидриды металлов 148, 198
 Гидрирование
 алкенов 248, 259
 аренов 251
 Гидрокарбонаты 190
 Гидролиз
 нуклеиновых кислот 373
 пептидов и белков 354, 357
 сложных эфиров 320, 324
 солей 96
 Гидросульфаты 147
 Гидросульфиды 163
 Гидросульфиты 163
 Гидрофосфаты 178
 Гидрохинон 298
 Гипохлориты 145
 Гликозидный гидроксил 339, 340
 Глицерин 295
 Глицин 354
 Глутаминовая кислота 354
 Глюкоза 338, 340
 Глюконовая кислота 341
 Гомологический ряд 232
 Горение 161
 Графит 187
 Группа периодической системы 32
 Гуанин 373
- Давление паров 59
 Двойной суперфосфат 179
 Двойственная природа электрона 19
 Дегидратация спиртов 257, 294
 Дегидрирование 258, 262, 280
 Дезоксирибоза 342, 373
 Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)
 374
 Денатурация 358
 Диаграмма состояния 58
 Дигидрофосфаты 178
 Диены 256, 260
 Диметиламин 353
 Дипептиды 356
 Дипольный момент
 молекулы 40, 41
 связи 40
 Дисахариды 343

- Диспропорционирование 151, 173
 Дихроматы 146, 160, 213
 Диэтиловый эфир 294
 Доломит 145
 Донор 43
 Донорно-акцепторный механизм 243
- Енолы 270
 Естественные радиоизотопы 28, 29
- Железный колчедан (пирит) 112**
 Железо 211, 214
 гидроксиды 214, 215
 оксиды 214
 Желтая кровяная соль 215
 Жидкость 57
 Жиры 324
- Заряд ядра 6
 Закон
 Авогадро 8, 62
 Гесса 70, 71
 действующих масс 75, 80
 объединенный газовый 63
 периодический 30, 31
 постоянства состава 8
 сохранения массы и энергии 7
 электролиза Фарадея 123
 Заместители 285
 электроноакцепторные 285
 электронодонорные 285
 Золото 175
- Идеальный газ 57, 61
 Известняк 190
 Известь
 белильная 153, 154
 гашеная 154
 негашеная 139, 227
 хлорная 153, 154
 Изомасляная кислота 318
 Изомеризация 249, 270
 Изомерия 237
 геометрическая 238
 межклассовая 250, 319
 оптическая 239
 положения 237, 318
 пространственная 237, 238
 структурная 237, 238
 углеродного скелета 246, 318
 цис- — транс- 238, 250, 318
- Изопрен 260, 262
 Изотопы 18, 62
 Имидазол 368
 Индуктивный эффект 240
 Инертные газы см. благородные газы 36, 150
 Инертный электрод 121
 Иод 149
 Иодиды 152, 161
 Иодоводород 79, 152
 Ионное произведение воды 94
 Искусственные ядерные превращения 29, 30
 Калий 197, 294
 супероксид 197
 Кальций 197, 198
 карбид 188, 199, 270
 Карбанион 309
 Карбиды 188, 198, 248, 270
 Карбин 187
 Карбокатион 281
 Карбоксильная группа 233, 317
 Карболовая кислота 298
 Карбонаты 190
 Карбонилы 189
 Карбонильная группа 308
 Карбонильные соединения 308
 Карбоновые кислоты 317
 амиды 322
 ангидриды 320
 хлорангидриды 298, 322
 Карборунд 190
 Катализ 78
 гетерогенный 78
 гомогенный 78
 Катализатор 78
 Катион 89
 Катод 121
 Каучук
 бутадиеновый 261, 262
 дивиниловый 261, 262
 изопреновый 261, 262
 натуральный 261, 262
 синтетический 261, 262
 Квантовая механика 20
 Квантовое число 20
 главное 20
 магнитное 21
 орбитальное (побочное) 20
 спиновое 22
 Кварц 191
 Квасцы 145, 210

- Кетоны 338
 Кетоны 271, 308
 Кинетическое уравнение 73
 Кислород 159
 Кислоты 95, 142
 бескислородные 136, 143
 двухосновные 162, 163
 кислородсодержащие 136, 144, 153
 Льюиса 142
 одноосновные 152, 153, 173
 трехосновные 178
 Количество вещества 9
 Комплексные соединения 207, 215, 216
 Конденсация 58
 Конденсированные ароматические углеводороды 279
 Константа
 диссоциации 91
 равновесия 80
 скорости 75
 Красная кровяная соль 215
 Крахмал 345, 346
 Крекинг 257, 269
 Кремнезем 193
 Кремниевые кислоты 191
 Кремний 187, 190
 оксид 191
 Криптон 31
 Кристаллогидраты 99, 100, 190
 Ксантопротеиновая реакция 357, 359
 Ксенон 31, 150
- Лактоза 343, 344
 Лизин 354
 Линолевая кислота 325
 Линоленовая кислота 325
 Литий 171, 196
- Магний 198
 силицид 190
 Малоновая кислота 319
 Мальтоза 343, 345
 Манганат калия 214
 Марганец 211, 213
 оксиды 214
 Масла 324
 Масляная кислота 325, 341
 Массовая доля 89
 Медный купорос 99
 Медь 215
 соединения 216, 271, 312
- Мел 201
 Метан 47, 248
 Метанол 249
 Мета-ориентанты 286
 Метафосфорная кислота 178
 Метиламин 350
 Многоатомные спирты 295
 Модель атома 16
 Бора 18
 квантовая 19
 Резерфорда 17
 Молекула 6
 Молекулярность реакции 73
 Молочная кислота 341
 Моль 9
 Молярная концентрация 89
 Молярная масса 10
 средняя 63
 Молярный объем газа 8
 Мономер 260
 Моносахариды 338
 Муравьиная кислота 319, 320, 323
 Мыла 326
- Натрий 197, 248
 пероксид 197
 супероксид 197
 Нафталин 279
 Невосстанавливающие сахара 344
 Нейтрон 17
 Нингидрин 357
 Нитраты, разложение 175
 Нитриды металлов 171, 198
 Нитриты 176
 Нитробензол 282, 351
 Нитроглицерин 296
 Нитрующая смесь 282
 Нормальные условия 8
 Нуклеиновые кислоты 373
 Нуклеозиды 374
 Нуклеотиды 373
 Нуклеофил 241
 Нуклеофильные реакции 242
 замещение 242, 293, 369
 присоединение 311
 Нуклиды 17
- Озон 159, 161
 Окисление 111
 Окислитель 111

- Оксиды 137
 амфотерные 140
 кислотные 139
 несолеобразующие 138
 основные 138
 солеобразующие 138
 Олеиновая кислота 325
 Олеум 164
 Олигосахариды 337, 343
 Омыление жиров 326
 Оптические изомеры 239, 319
 Орто-пара-ориентанты 286
 Ортофосфорная кислота 178
 Основания 95, 140
 Бренстеда 143
 Льюиса 143
 нерастворимые 141
 растворимые 141
 Основное состояние атома 26
 Относительная атомная масса 8
 Относительная молекулярная масса 8
 Относительная плотность 10
- Пальмитиновая кислота 325
 Пассивирование 174
 алюминия 174, 206
 железа 174, 215
 хрома 174, 212
 Пептидная связь 356
 Пептиды 356
 Первичная структура белков 357
 Первичные амины 350
 Первичный атом углерода 232, 247
 Переходные металлы 210
 Период 31
 Период полураспада 28
 Периодическая таблица 30
 Периодические свойства элементов 31
 Периодический закон 30
 Переходные элементы 32, 210
 Перманганат калия 115, 160, 214
 Пероксид водорода 160
 Перхлораты 145
 Пиперидин 370
 Пиранозный цикл 339
 Пиридин 368
 Пиримидин 368, 370
 Пиримидиновые основания 370
 Пирит (железный колчедан) 112
 Пирофосфорная кислота 178
 Пиррол 368, 371
- Пирролидин 372
 Плавиковая кислота 152, 153, 175
 Плазма 57
 Подгруппа
 главная 32
 побочная 32
 Полимер 259
 Полимеризация 259, 262, 272
 Полиэтилен 260
 Полуацетали 310, 339
 Полуреакции 112
 Полярность связи 40
 Постоянная
 Авогадро 9
 универсальная газовая 10, 61
 Поташ 190
 Правила ориентации при электрофильном замещении 285
 Правило
 Вант-Гоффа 76
 Гунда 25
 Марковникова 258, 271
 октета 35
 Преципитат 179
 Принцип
 Ле Шателье 81
 наименьшей энергии 25
 неопределенности Гейзенберга 20
 Паули 23
 Производство растворимости 92
 Простое вещество 6, 135
 Протон 17
 Пурин 368, 372
 Пуриновые основания 373
- Радикал 247
 Радиоактивность 17, 26
 Радиоактивные ряды 29
 Растворимость 88
 Растворы 87
 Реактив Гриньяра 293, 311, 321
 Реакция
 бимолекулярная 73
 биуретовая 358
 Вюрца 248
 замещения 109, 242, 249, 285
 Коновалова 249
 ксантопротеиновая 357, 359
 Кучерова 270
 Лебедева 262
 мономолекулярная 73

- нейтрализации 141, 199
 необратимая 79, 110
 нуклеофильная 242, 293, 310
 обмена 109
 обратимая 79, 110
 окислительно-восстановительная 110, 111, 259
 разложения 109
 «серебряного зеркала» 217, 312
 соединения 109
 тримолекулярная 73
 Фриделя-Крафтса 282
 экзотермическая 69, 110
 электрофильная 258, 281
 элиминирования 257, 294
 эндотермическая 69, 110
 Регенерация кислорода 160
 Рибоза 338, 342, 373
 Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 374
 Родональные структуры 232
 Рубидий 31
 Ряд напряжений металлов 115, 118
- Сахароза 343, 344
 Сера 162
 галогениды 162
 оксиды 163, 164
 Серебро 217
 комплексные соединения 217, 271, 312
 оксид 217, 312
 Серин 354
 Серная кислота 164
 Сернистая кислота 163
 Сероводород 161, 162
 Силан 191
 Силикаты 187, 191
 Силициды 190
 Скорость
 радиоактивного распада 28
 химической реакции 74
 Сложное вещество 7, 135
 Сложные эфиры 294, 298, 322, 323
 Сода
 кальцинированная 190
 кристаллическая 190
 питьевая 190
 Соли 95, 145
 двойные 145
 кислые 95, 145, 146
 основные 95, 145, 146
- смешанные 145
 средние 95, 145
 Сорбит 340
 Спин 22
 Спирты 292
 ароматические 292
 алифатические 292
 многоатомные 292, 295
 одноатомные 292
 Стандартное состояние 70
 Стандартный водородный электрод 117
 Стандартный окислительно-восстановительный потенциал 115, 119
 Стандартный электродный потенциал 115, 118
 Стеариновая кислота 319, 325
 Стекла жидкие 191
 Степень диссоциации 90
 Степень окисления 42
 Стехиометрические коэффициенты 7, 109, 112
 Сублимация 58
 Сульфаты 164, 165
 Сульфиды 163
 Сульфиты 163
 Суперфосфат 179
 Сухой лед 59
- Твердое состояние 60
 Температурный коэффициент скорости 76
 Теория
 строения органических соединений 231
 электролитической диссоциации 90, 95
 Тепловой эффект химических реакций 68
 Теплота образования 69
 Тимин 370
 Тиофен 368
 Тирозин 354
 Тoluол 235
 Третичная структура белков 358
 Третичные амины 350
 Третичный атом углерода 232, 247
 Тройная точка 58
- Угарный газ 188
 Углеводороды 232
 Углеводы 337
 Углерод 36, 186, 188

- оксиды 188, 189
 Углеродный скелет 231
 алифатический 246
 гетероциклический 231
 карбоциклический 231, 246
 неразветвленный 295, 296
 разветвленный 295, 296
 Углекислый газ 189
 Угольная кислота 189
 Удобрения
 азотные 179
 фосфорные 179
 Уксусная кислота 53, 319, 320
 Уравнение
 Аррениуса 77
 Клапейрона–Менделеева 10, 62
 радиоактивного распада 29
 Урацил 370
- Фенил** 236, 280
Фенилаланин 354
Фениламмония соли 352
Фенол 235, 296
Фенолоформальдегидная смола 297
Феноляты 297
Ферменты 357, 359
Формалин 309
Формальдегид 309
Фосген 189
Фосфаты 177, 178
Фосфида 177
Фосфин 178
Фосфор 176
 оксиды 177
Фосфорные кислоты 178
Фосфорные удобрения 179
Фруктоза 338, 342
Фталевая кислота 319
Фтор 149
 оксид
Фтороводород 152
Фуллерен 187
Функциональная группа 231, 232, 233
Фуран 368, 371
Фуранозный цикл 339
- Халькогены** 159
Химическая реакция 5, 7, 109, 241
Химическая связь 35
 π-связь 49
 σ-связь 49
 водородная 35, 50
- донорно-акцепторная 43
 ионная 38, 42
 ковалентная 39, 40
 металллическая 35, 53
Химическая формула 6
 структурная 45, 231
Химический элемент 6
Химическое равновесие 79, 81
Химическое соединение 6
Химическое уравнение 7
 ионное 93, 408
Химия
 неорганическая 135
 органическая 230
Хинон 298
Хлор 149, 151
Хлорангидриды 298, 322
Хлораты 145
Хлориды 152
Хлористая кислота 153
Хлориты 145
Хлорная вода 151
Хлорная известь 153, 154
Хлорная кислота 153
Хлорноватая кислота 153
Хлорноватистая кислота 153
Хлороводород 152
Хлороформ 249
Хром 211, 212
 гидроксиды 212, 213
 оксиды 212, 213
Хроматы 213
- Царская водка** 175
Цезий 31, 32
Целлобиоза 343, 344
Целлюлоза 345
Циклические соединения 231
Циклоалканы 246, 250
Циклогексан 283
Циклопропан 250
Цинк 216
 соединения 217
Цистеин 354
Цитозин 371
- Четвертичная структура белков** 358
Четвертичный атом углерода 232, 247
Число Авогадро 9
- Шкала электроотрицательности Полинга** 41

- Щавелевая кислота** 319
Щелочи 141, 199
Щелочноземельные металлы 196
 гидроксиды 141, 199
 оксиды 197
Щелочные металлы 196
 гидроксиды 141, 199
 оксиды 197
 пероксиды 197
 супероксиды 197
- Электролиз** 120, 199
Электролит 89
 сильный 90
 слабый 90
Электролитическая диссоциация 89
Электрон 17, 18, 19
Электронная конфигурация атома 22
Электронно-ионный баланс 112
Электронные эффекты 239
 индуктивный 240, 285
 мезомерный 240, 285
Электронный баланс 112, 114
Электроотрицательность 41
- Электрофил** 242
Электрофильные реакции 242
 замещение 281, 283, 369
 присоединение 242, 258, 262
Электрохимический ряд напряжений металлов 118
Элиминирование 242, 257, 294
Энергетический подуровень 20
Энергетический уровень 20
Энергия
 активации 77
 ионизации см. Потенциал ионизации 117
 химической связи 54
Энтальпия 69
Этан 247, 249
Этанол 293, 294, 341
Этилен 50, 260
Этиленгликоль 115
Этерификация 322
- Ядерные реакции** 26
Ядро атома 17, 26
Янтарная кислота 319

Предисловие	3
Глава I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ	
§ 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии	5
§ 2. Строение атома. Электронные конфигурации атомов. Атомное ядро. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева	16
§ 3. Строение молекул. Химическая связь. Валентность элементов	35
§ 4. Агрегатные состояния вещества	57
§ 5. Закономерности протекания химических реакций (тепловой эффект реакций, скорость реакций, химическое равновесие)	68
§ 6. Растворы. Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей	87
§ 7. Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные процессы. Электролиз	109
Глава II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
§ 8. Номенклатура, классификация неорганических веществ. Свойства и способы получения	135
§ 9. Водород. Галогены и их соединения	147
§ 10. Подгруппа кислорода	159
§ 11. Подгруппа азота	171
§ 12. Подгруппа углерода	186
§ 13. Свойства <i>s</i> -элементов (щелочных и щелочноземельных металлов) и их соединений	196
§ 14. Алюминий — типичный <i>p</i> -металл	205
§ 15. Главные переходные металлы (<i>d</i> -элементы) и их соединения	210
§ 16. Задачи для повторения по неорганической химии	227
Глава III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
§ 17. Основные понятия и закономерности в органической химии. Предмет органической химии	230
§ 18. Предельные (насыщенные) углеводороды	246
§ 19. Алкены. Диеновые углеводороды	256
§ 20. Алкины	269
§ 21. Ароматические углеводороды (арены)	278
§ 22. Спирты и фенолы	292

§ 23. Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны	308
§ 24. Карбоновые кислоты. Сложные эфиры. Жиры	317
§ 25. Углеводы (сахара)	337
§ 26. Амины. Аминокислоты. Белки	350
§ 27. Азотсодержащие гетероциклические соединения	367
§ 28. Задачи для повторения по органической химии	380

Глава IV. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

§ 29. Введение	385
§ 30. Определение молекулярной формулы вещества	386
§ 31. Определение состава и разделение смесей	393
§ 32. Задачи на газовые законы	402
§ 33. Способы выражения концентрации растворов	407
§ 34. Ионные реакции в растворах	408
§ 35. Задачи на окислительно-восстановительные реакции	416
§ 36. Разные задачи (изомерия, угадки, цепочки, теоретическая химия)	422
<i>Программа по химии для поступающих в университеты</i>	437
<i>Ответы</i>	444
<i>Рекомендуемая литература</i>	459
<i>Предметный указатель</i>	462

Учебное издание

**Кузьменко Николай Егорович
Еремин Вадим Владимирович
Попков Владимир Андреевич**

ХИМИЯ

Для школьников старших классов и поступающих в вузы

Зав. редакцией *Г.С. Савельева*

Переплет художника *В.А. Чернецова*

Художественный редактор *Ю.М. Добрянская*

Технический редактор *З.С. Кондрашова*

Корректор *Г.Л. Семенова*

Компьютерная верстка *О.А. Пелипенко*

Подписано в печать 28.01.2008.

Формат 60 × 90 ¹/₁₆. Бумага офс. № 1.

Офсетная печать. Усл. печ. л. 30,0. Уч.-изд. л. 24,79.

Тираж 2000 экз. Заказ № 155. Изд. № 8326

Ордена “Знак Почета” Издательство Московского университета.

125009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7.

Тел.: 629-50-91. Факс: 203-66-71. Тел.: 939-33-23 (отдел реализации)

E-mail: kd_mgu@gambler.ru

В Издательстве МГУ работает служба «КНИГА—ПОЧТОЙ».

Тел.: 629-75-41

ООО «Печатные традиции».

105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11, стр. 2.

Тел./факс (495)580-37-84. E-mail: ooo-pt@mail/ru

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»

428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15.