

Принципиальным отличием неорганических веществ от органических является отсутствие в их составе атомов углерода (для большинства веществ), но ряд углеродсодержащих веществ относится к неорганическим (углерод в разных модификациях простого вещества, его оксиды, гидроксид, карбонаты и гидрокарбонаты и несколько других веществ); большинство углеродсодержащих веществ являются *органическими*.

## Глава 9. Краткий обзор химии неметаллов и их соединений.

### 9.1. Общие сведения о неметаллах

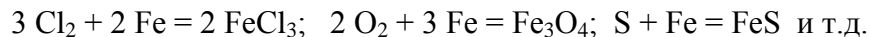
#### 9.1.1. Общая характеристика и физические свойства неметаллов.

**Неметаллы** – химические элементы, атомы которых на внешнем слое электронной оболочки содержат 4–7 электронов; в свободном состоянии атомы неметаллов окислители (принимают электроны), проявляют отрицательную степень окисления от «–4» «–1»; они могут быть и восстановителями, так как проявляют положительную степень окисления от «+1» до «+7», так как способны образовывать общие электронные пары, смещенные от их атомов к атомам более электроотрицательных неметаллов. Неметаллам соответствуют оксиды и гидроксиды, проявляющие кислотные свойства.

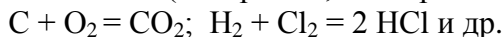
Простые вещества, образованные неметаллами, не имеют единого, общего для всех агрегатного состояния (могут быть газами, жидкостями и твердыми веществами). Типичные неметаллы: галогены, кислород, халькогены (сера, селен, теллур, полоний), пниктогены (азот, фосфор и др.), углерод, кремний, бор.

#### 9.1.2. Общие химические свойства простых веществ, образованных неметаллами.

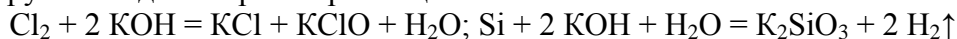
1. Реагируют с металлами:



2. Взаимодействуют с неметаллами (водородом, кислородом, и др.):



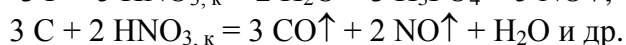
3. Реагируют с водными растворами щелочей:



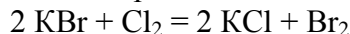
4. Взаимодействуют с оксидами:



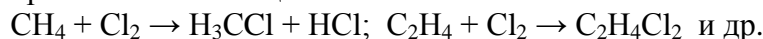
5. Окисляются окислительными кислотами:



6. Взаимодействуют с солями бескислородных кислот:



7. Реагируют с органическими веществами:

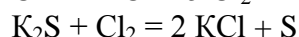
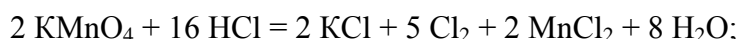


Неметаллы сильно отличаются друг от друга по свойствам, поэтому необходимо знать индивидуальные особенности каждого неметалла.

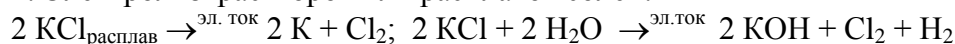
#### 9.1.3. Способы получения неметаллов (простых веществ)

Способы получения простых веществ, образованных неметаллическими химическими элементами многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

1. Действие окислителей на вещества, содержащие восстановленные формы атомов неметаллов:



2. Электролиз растворов или расплавов солей:



Эти способы применяют и в лаборатории, и в промышленности; способы получения неметаллов весьма многообразны, часто специфичны и требуют отдельного рассмотрения для каждого неметалла.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Какие признаки, характеризуют строение атомов неметаллов, С.О. степеней их окисления и способность к ОВР?
2. Охарактеризуйте главные особенности водородных соединений, оксидов и гидроксидов металлов.
3. Охарактеризуйте особенности общих физических свойств неметаллов.
4. Приведите обоснованные примеры, иллюстрирующие общие химические свойства неметаллов.

## 9.2. План характеристики простого вещества (химического элемента в свободном состоянии).

Для рациональной характеристики вещества необходимо знание общего плана её осуществления. Рассмотрим основные этапы характеристики простого вещества, применимого для всех веществ как металлического, так и неметаллического характера.

### **I. Общая характеристика, местонахождение в природе**

I.1. Место химического элемента в периодической системе; I.2. Сведения об элементе в периодической системе (химический знак,  $A_r$ , порядковый номер – с раскрытием физического смысла); I.3.  $M_{эл\_та}$ ; I.4. Строение атома (схема, электронная и графическая формулы); I.5. Обоснование валентных возможностей атома исходя из его графической формулы; I.6. Формулы возможных простых веществ, образуемых химическим элементом в свободном состоянии (эмпирические, структурные и электронные); I.7.  $M_{в\_ва}$ ; I.8. Нахождение в природе.

### **II. Физические свойства:**

II.1. Агрегатное состояние (газ, жидкость или твердое вещество);  
II.2. Цвет, запах, вкус; II.3. Отношение к растворителям;  
II.4. Плотность (для газов масса  $дм^3$  (литра); для жидких и твердых веществ –  $1\text{ см}^3$ (мл));  
II.5. Температура кипения и плавления; II.6. Для металлических элементов указывается наличие тепло- и электропроводности, ковкости, пластичности, металлического блеска.

### **III. Химические свойства:**

III.1. Для металлов: 1\*. С неметаллами (галогенами, кислородом, халькогенами, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, водородом); 2\*. С водой;  
3\*. С кислотами, (с окислительными; с неокислительными); 4\*. С солями.  
III.2. Для неметаллов: 1\*. С металлами; 2\*. С неметаллами (водородом, кислородом); 3\*. С водными растворами солей бескислородных кислот;  
4\*. С водой; 5\*. Со щелочами; 6\*. Специфическое (ие) свойство (а).  
III.3. Для промежуточных элементов: (к ним относятся алюминий, цинк, свинец, олово, бериллий). 1\*. С неметаллами; 2\*. С водными растворами солей; 3\*. С кислотами; 4\*. Со щелочами.

### **IV. Способы получения.**

### **V. Применение.**

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Перечислите основные этапы характеристики простого вещества (не менее пяти).
2. Перечислите компоненты характеристики физических свойств простого вещества.
3. Перечислите основные компоненты характеристики химических свойств для неметаллов (а), для металлов (б).

### 9.3 План характеристики сложного неорганического вещества

Сложные вещества, как и простые, можно охарактеризовать, пользуясь определенным планом. Этот план базируется на знании общих свойств сложных веществ, относящихся к разным классам неорганических веществ. Аналогично характеризуют и **органические** соединения с учетом специфики их химических свойств.

#### **I. Общая характеристика, нахождение в природе.**

Эмпирическая, графическая (структурная – для веществ с ковалентной связью); электронная (если приводится структурная) формулы,  $M_r$ ,  $M_{\text{вещества}}$ ; нахождение в природе

#### **II. Физические свойства.**

Характеризуются аналогично таковым для простого вещества.

#### **III. Химические свойства.**

##### **III.1. Для оксидов:**

- 1\*. Для основных оксидов: 1\*.1. С кислотами; 1\*.2. С водой;
- 1\*.3. С кислотными и амфотерными оксидами; 1\*.4. Специфические свойства.
- 2\*. Для амфотерных оксидов: 2\*.1. Со щелочами; 2\*.2. С кислотами;
- 2\*.3. С основными оксидами; 2\*.4. С кислотными оксидами;
- 2\*.5. Специфические свойства.
- 3\*. Для кислотных оксидов: 3\*.1. Со щелочами; 3\*.2. С водой;
- 3\*.3. С амфотерными и основными оксидами; 3\*.4. Специфические свойства.

##### **III.2. Для гидроксидов:**

- 1\*. Для оснований:
  - 1\*.1. Диссоциация (для многокислотных оснований по ступеням);
  - 1\*.2. Изменение окраски индикаторов, 1\*.3. С кислотами; 1\*.4. С амфотерными гидроксидами; 1\*.5. с кислотными оксидами; 1\*.6. с амфотерными оксидами; 1\*.7. С растворами солей; 1\*.8. С неметаллами; 1\*.9. С промежуточными элементами (алюминий, цинк); 1\*.10. нерастворимые основания разлагаются при нагревании).
- 2\*. Для кислот:
  - 2\*.1. Диссоциация (многоосновные кислоты диссоциируют по ступеням);
  - 2\*.2. Изменяют окраску индикаторов; 2\*.3. С основными и амфотерными оксидами;
  - 2\*.4. С основными и амфотерными гидроксидами; 2\*.5. С солями более слабых кислот;
  - 2\*.6. Многоосновные кислоты взаимодействуют с собственными средними солями, образуя кислые соли; 2\*.7. С металлами;
  - 2\*.8. С неметаллами (только бескислородные кислоты), 2\*.9. Разлагаются при нагревании; 2\*.10. Специфические свойства.
- 3\*. Для амфотерных гидроксидов:
  - 3\*.1. Равновесие в системе амфотерный гидроксид – вода;
  - 3\*.2. С кислотами; 3\*.3. Со щелочами; 3\*.4. Разлагаются при нагревании;
  - 3\*. Специфические свойства.

##### **III.3. Для солей:**

- 1\*. Диссоциируют; 2\*. С кислотами; 3\*. С собственными кислотами;
- 4\*. С водными растворами кислотных оксидов; 5\*. Со щелочами;
- 6\*. С металлами; 7\*. С неметаллами; 8\*. Разлагаются при нагревании;
- 9\*. Подвергаются гидролизу; 10\*. Специфические свойства.

#### **IV. Способы получения.**

#### **V. Применение.**

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Перечислите основные этапы характеристики сложного вещества (не менее пяти).
2. Перечислите основные компоненты характеристики физических свойств сложного вещества.

3. Назовите классы сложных неорганических веществ, приведенных в плане характеристики химических свойств, поясните на двух примерах отличия в их характеристике, поясните причину.

#### 9.4. Общий план характеристики главных подгрупп элементов

Характеризуя главные (А) подгруппы периодической системы химических элементов, составляют таблицу, в которой для каждого элемента (по горизонтали) указывается химический знак элемента, схему его атома, максимальные величины положительной и отрицательной величин степени окисления, формулы высшего оксида, гидроксида и водородного соединения. После составления таблицы дается анализ характера изменения свойств элементов в пределах главных подгрупп (опираясь на общие закономерности изменения свойств элементов в главных подгруппах периодической системы). Далее объясняют причину такого изменения свойств. Указывают самый активный металл (неметалл) и характер изменения свойств соединений элементов данной подгруппы.

В разделе 9.5 приведены характеристики главной подгруппы VII группы периодической системы. Аналогично составляются характеристики главных подгрупп элементов I–VII групп периодической системы.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Найдите этапы общей характеристики химических элементов А подгруппы, соответствующие ее основным этапам; распределите их в порядке выполнения: а) химические свойства; б) нахождение химических элементов, образующих подгруппу; в) проведение анализа изменения свойств оксидов и гидроксидов; г) составление сводной таблицы, в которой элементы определенным образом охарактеризованы; д) объяснение закономерностей изменения свойств элементов и их соединений.

2. Назовите основные параметры, применяемые при составлении сводной таблицы свойств и особенностей элемента для общей характеристики главных подгрупп химических элементов.

3. Поясните необходимость обобщенной характеристики свойств элементов главных подгрупп периодической системы для понимания проблем неорганической химии.

### 9.5. Характеристика элементов VII группы главной (A) подгруппы (галогенов)

Характеристика главной (A) подгруппы VII группы периодической системы выполнена по рекомендациям, изложенным в разделе 9.4. VII группа главная (A) подгруппа образована фтором (F), хлором (Cl), бромом (Br), иодом (I) и астатом (At). Они называются галогенами. О целом ряде их свойств можно судить из таблицы 9.1. Исходя из общих закономерностей периодической системы следует, что с ростом заряда ядра неметаллические свойства галогенов ослабевают, т.е. самым активным галогеном является фтор, а наименее активным – астат. Анализ таблицы показывает, что внешний слой электронной оболочки атомов галогенов содержит семь электронов ( $\bar{e}$ ) и до завершения октета (структуры из  $8 \bar{e}$ ) недостает одного электрона.

Галогены в свободном состоянии, вступая в реакции, принимают один электрон и проявляют окислительные свойства (проявляют степень окисления «-1»). Это самые активные (в периодах) неметаллы. Образую соединения с другими, более активными, чем сами, неметаллами, галогены (кроме фтора) могут проявлять высшую положительную степень окисления «+7». Взаимодействуя с водородом, галогены образуют галогеноводороды, водные растворы которых проявляют кислотные свойства.

Таблица 6.1. Общая характеристика главной (A) подгруппы VII группы (галогенов)

Химический знак	Схема атома	С.О. «+» и «-»	Высший оксид	Высший гидроксид	Водородные соединения
F	(+9) $2\bar{e} 7\bar{e}$	---; -1	нет	нет	H F
Cl	(+17) $2\bar{e} 8\bar{e} 7\bar{e}$	+7; -1	$Cl_2O_7$	$HClO_4$	HCl
Br	(+35) $2\bar{e} 8\bar{e} 18\bar{e} 7\bar{e}$	+7; -1	$Br_2O_7$	$HBrO_4$	HBr
I	(+53) $2\bar{e} 8\bar{e} 18\bar{e} 18\bar{e} 7\bar{e}$	+7; -1	$I_2O_7$	$HIO_4$	HI
At	(+85) $2\bar{e} 8\bar{e} 18\bar{e} 32\bar{e} 18\bar{e} 7\bar{e}$	+7; -1	$At_2O_7$	$HAtO_4$	HAt

Оксиды и гидроксиды галогенов (фтор не образует таковых, а соединение  $OF_2$  является фторидом кислорода) отличаются друг от друга своей химической активностью: с ростом заряда ядра активность галогенов уменьшается; таким образом фтор – самый активный галоген (он – самый активный среди известных неметаллов). Уменьшение химической активности галогенов с увеличением заряда ядра связано с увеличением числа энергетических уровней в электронной оболочке атомов галогенов, вследствие чего *закономерно и значительно* увеличивается радиус атомов, т.е. расстояние от ядра до валентных электронов. Это приводит к ослаблению сил взаимодействия ядра и валентных электронов. Как известно, чем слабее неметалл принимает электроны, тем менее активен он как неметалл, поэтому с ростом величины заряда ядра химическая неметаллическая активность галогенов уменьшается. Сила гидроксидов галогенов с ростом заряда ядра снижается по той же причине. Следовательно, самой сильной среди кислородных кислот галогенов является хлорная кислота.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Какие химические элементы, образуют А подгруппу VII группы периодической системы; почему они объединены в эту подгруппу?
2. Назовите самый активный галоген (обоснуйте).
3. Возможны ли существования оксида и гидроксида фтора; почему?
4. Запишите формулы высших оксида и гидроксида иода, объясните, почему они проявляют такие свойства (какие?).
5. Как изменяется металлическая активность галогенов с уменьшением величины заряда их ядра (обоснуйте)?
6. Аналогично охарактеризуйте главные (А) подгруппы элементов I – VII групп периодической системы.



## 9.6. Хлор.

Хлор характеризуем, по плану (см. раздел 9.2.).

### **Общая характеристика, нахождение в природе.**

Хлор находится в VII группе главной подгруппе периодической системы, в 3 ряду, в 3 периоде. О хлоре в периодической системе имеются сведения: химический знак Cl – две буквы латинского названия, показывающие, что элемент называется хлор, один его атом и 35,5 мас.ч.  $A_{Cl} = 35,5$  аем (масса атома Cl, выраженная в аем), показывающие, что масса его атома в 35,5 раз больше массы 1 аем; номер Cl = 17, т.е. в ядре его атома содержится 17 протонов.

Схема атома:  $(+17) 2\bar{e} 8\bar{e} 7\bar{e}$ ; электронная формула:  
полная:  $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^5$ ; краткая:  $... 3S^2 3p^5$ .

Графическая формула и обоснование валентных состояний хлора см. раздел 3.9. Для хлора характерны С.О. «+1», «+2», «+3», «+5», «7» и «-1».

Природный хлор состоит из двух изотопов с  $A_r$  35 и 37 аем.  $M_{Cl} = 35,5$  г/моль.

Хлор образует одно простое вещество:  $Cl_2$ , (эмпирическая формула);

$Cl - Cl$  (структурная формула). Электронная формула – самостоятельно.

В этом веществе реализуется неполярная ковалентная связь по обменному механизму, сигма, р-р.  $M(Cl_2) = 71$  г/моль.

В природе хлор содержится в виде хлоридов, из которых наиболее распространены хлорид натрия (NaCl) – каменная или поваренная соль; сильвинит  $KCl \cdot NaCl$ ; карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  и другие хлориды. Содержится хлор в морской воде и в организмах.

### **Физические свойства.**

Хлор представляет собой газ светло-желтого цвета, с резким удушливым запахом, плохо растворяется в воде, раствор в воде называют хлорной водой, тяжелее воздуха (доказать расчетом);  $t_{кип}^0 = -34^0$  C; легко сжижается при обычных условиях. Сильно ядовит.

### **Химические свойства.**

1. Реагирует с металлами:  $2 Fe + 3 Cl_2 = 2 FeCl_3$ ;  $2 K + Cl_2 = 2 KCl$

2. Взаимодействует с неметаллами: с водородом реакция протекает на свету по цепному механизму:  $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$  (суммарно); по стадиям:

1-ая стадия:  $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2 Cl^*$  [радикалы] – стадия начала цепи;

2-ая стадия:  $Cl^* + H_2 \rightarrow HCl + H^*$ ;

3-ая стадия:  $H^* + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$  (2 и 3 – стадии развития цепи);

4-ая стадия:  $2 H^* \rightarrow H_2$ ; 5-ая стадия:  $2 Cl^* = Cl_2$ ;

6-ая стадия:  $H^* + Cl^* \rightarrow HCl$  (4, 5, 6 – стадии обрыва цепи). Хлор реагирует и с другими неметаллами.

3. Взаимодействует с солями бескислородных кислот, вытесняя из них менее активные неметаллы:  $2 KBr + Cl_2 = 2 KCl + Br_2$ ;  $K_2S + Cl_2 = 2 KCl + S \downarrow$

4. Реагирует водой:  $HOH + Cl - Cl = HCl + HClO$  (хлорноватистая кислота). Раствор хлора в воде называют *хлорной водой*.

На свету  $HClO$  (хлорноватистая кислота) разлагается:

$HClO = HCl + O$  (атомарный);  $2 O = O_2$ ;

суммарно:  $2 H_2O + 2 Cl_2 = 4 HCl + O_2$  (на свету протекает с небольшой скоростью).

*Атомный кислород* – очень активный окислитель, поэтому хлорную воду используют для отбеливания тканей, обеззараживания воды и т.д.

5. Хлор взаимодействует со щелочами при этом состав продуктов реакции зависит от температуры: а) при комнатной температуре:  $Cl_2 + 2 KOH = KCl + KClO + H_2O$ ;  
(раствор щелочи, насыщенный хлором называют *жавелевой водой*).

$Ca(OH)_2 + Cl_2 = H_2O + Ca(OCl)Cl$  – или  $CaOCl_2$  (хлорная известь);

б) при повышенных температурах:  $6 KOH + 3 Cl_2 = 5 KCl + 3 H_2O + KClO_3$  – *бертолева соли* (кристаллизуется при охлаждении раствора).

7. Хлор реагирует с различными органическими веществами, образуя разные классы хлоропроизводных (см. соответствующие разделы органической химии)

#### IV. Получение и применение

В лаборатории хлор получают действием окислителей на концентрированную соляную кислоту. В качестве окислителей используют  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; составьте уравнения реакций по приведенным схемам:  $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ ;  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow$ .

В промышленности хлор получают электролизом расплавов или растворов:

1. Электролиз расплавов хлоридов (уравнение – самостоятельно).
2. Электролиз растворов хлоридов (на примере водного раствора хлорида натрия на угольных электродах; процессы протекают аналогично таковым для хлорида калия; см. 8.4.2, пример 2\*). *Охарактеризуйте эти процессы самостоятельно.*

Суммарное уравнение:  $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$

Хлор находит широкое применение. Так, его используют для отбеливания бумаги, тканей (*почему?*), для синтеза соляной кислоты (*на основании какого свойства?*) для обеззараживания питьевой воды, в органическом синтезе (производство растворителей, ядохимикатов, хлорорганических реагентов) и в других областях народного хозяйства.

#### Задания для самостоятельной работы.

1. Почему хлор может проявлять переменную валентность (обоснуйте)?
2. Составьте краткие электронные формулы невозбужденного и возбужденного состояний атома хлора.
3. Как, имея весы, отличить колбы, наполненные углекислым газом и хлором; ответ подтвердите расчетом.
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия хлора с серой (а), гидроксидом кальция при комнатной температуре (б), иодидом железа(II), метаном в избытке хлора при полном замещении атомов водорода.
5. Рассчитайте объем (н.у.) и массу хлора, который можно получить при электролизе раствора, содержащего 10 моль хлорида натрия, если превращению подверглось 50% соли, а выход составил 90% (50,4 л; 159,75 г.)

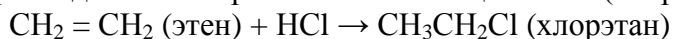
## 9.7. Хлороводород. Соляная кислота.

### 9.7.1. Хлороводород.

$\text{HCl}$ ;  $\text{H} - \text{Cl}$ ;  $\text{H}:\text{Cl}$ :  $M_{(\text{HCl})} = 36,5$  г/моль

Газ, без цвета, с резким удушливым запахом, тяжелее воздуха в 1,26 раза, хорошо растворяется в воде (1 объем воды растворяет 500 объемов  $\text{HCl}$ ),  $t_{\text{конд}} = -84^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{крист}} = -112^{\circ}\text{C}$ . В свободном виде в природе хлороводород входит в состав желудочного сока животных (способствует перевариванию пищи).

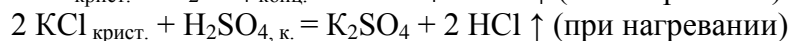
**Химические свойства.** Хлороводород довольно инертный газ: в отсутствие воды он не взаимодействует ни с металлами, ни с оксидами, ни с солями. Вступает в реакции присоединения с органическими веществами (хлоргидрирование, галогенирование).



Хлороводород получают следующими способами:

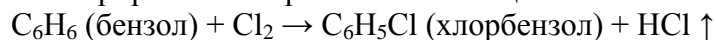
1. Из водорода и хлора:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$  (идет на свету; цепной фотохимический процесс);

2. Действием на хлориды концентрированной серной кислотой:



Из хлоридов без нагревания получают хлороводород в лаборатории, используя нагревание можно получать  $\text{HCl}$  в промышленности.

3. Хлорированием органических веществ:



**Применение.** Главной областью применения хлороводорода является использование его для получения соляной кислоты (см.9.7.2) Его используют и в синтезе хлорорганических соединений.

*Примечание:* аналогично характеризуют и другие галогеноводороды: фтороводород, бромоводород, иодоводород.

### 9.7.2. Соляная кислота.

#### Общая характеристика.

**Соляная** или **хлороводородная** кислота является *водным раствором* газа хлороводорода ( $\text{HCl}$ ), т.е. *смесью* двух веществ – воды и хлороводорода. Её формулы см. 9.7.1.

$M_{\text{HCl}} = 36,5$  г/моль.

Все свойства этой смеси определяются наличием в ней хлороводорода. Под воздействие полярных молекул воды  $\text{HCl}$  электролитически диссоциирует, с чем и связаны её кислотные свойства.

#### Физические свойства.

Хлороводородная (соляная) кислота – жидкость с различным содержанием хлороводорода. Товарная соляная кислота содержит до 36...38% (по массе) хлороводорода. Химически чистая кислота бесцветна, имеет резкий специфический запах, «дымит» на воздухе за счет испарения газообразного  $\text{HCl}$ , который соединяется с парами воды в воздухе и образует туманообразную соляную кислоту. Пары кислоты могут реагировать с газообразным аммиаком, всегда имеющимся в помещении, поэтому на стеклах окон, шкафов образуется белый налет хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), если в помещении хранится соляная кислота. Плотность товарной соляной кислоты 1,19 при концентрации 36...37% (по массе). Загрязненная кислота (техническая) желтого цвета за счет наличия в ней примесей (в т.ч. и солей железа). Запах концентрированной кислоты объясняется запахом хлороводорода.

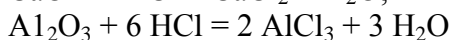
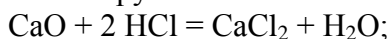
#### Химические свойства.

Соляная кислота – сильный электролит; она является типичной неокислительной кислотой и характеризуется всеми общими свойствами кислот:

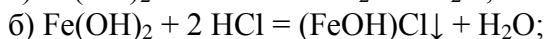
1. Диссоциирует:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;

2. Изменяет окраску индикаторов;

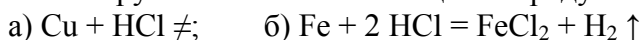
3. Реагирует с осно́вными и амфотерными оксидами:



4. Взаимодействует с основаниями и амфотерными гидроксидами: состав продуктов зависит от соотношения компонентов для многокислотных оснований:

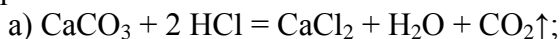


5. Реагирует с металлами стоящими в ряду напряжений до водорода:



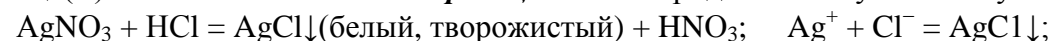
6. Взаимодействует с большинством металлов, если в реакцию дополнительно вводится кислород или другой окислитель:  $2 \text{Cu} + 4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

7. Реагирует с солями более слабых, чем сама, кислот; в определенных условиях могут образовываться кислые соли:

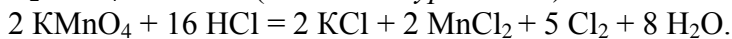


б)  $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{HCl} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KCl}$  (*напишите уравнения еще двух возможных реакций между фосфатом калия и соляной кислотой*) и др.

8. Соляная кислота взаимодействует с солями металлов, хлориды которых нерастворимы, а взаимодействие соляной кислоты и ее солей с нитратом серебра или свинца(II) является **качественной реакцией** на хлориды и соляную кислоту:



9. Концентрированная соляная кислота взаимодействует как восстановитель с сильными окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и т.д.).



Соляная кислота может проявлять и другие свойства.

**Получение и применение.** Соляную кислоту получают растворением хлороводорода в воде. В промышленности соляную кислоту получают поглощением хлороводорода в особых башнях – поглотительных колоннах (скрубберах) за счет того, что газообразный HCl хорошо растворяется в воде. Ток воды и газа противоположно направлены, что обеспечивает максимально полное поглощение хлороводорода. Полученная кислота собирается в сборники, а затем – в тару.

Соляная кислота широко используется человеком. Ее применяют при травлении металлов для удаления окалины (используется способность кислоты взаимодействовать с оксидами и металлами). Взаимодействие кислоты с металлами является нежелательным, поэтому при травлении применяют ингибиторы (уротропин + KI и другие добавки) которые сильно уменьшают потери металла и снижают расход соляной кислоты. Используют её и как реактив в химических лабораториях. Из нее можно получать разные соли. Используют соляную кислоту и в медицине – из нее готовят искусственный желудочный сок, так как хлороводородная кислота вырабатывается в железах желудка. Возможны и другие сферы применения соляной кислоты.

Соляная кислота требует осторожного обращения, так как отрицательно воздействует на живые организмы, (включая человека) на различные минералы, почву, ткани, различные сооружения и т.д.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите известные вам галогеноводороды и поясните, чем формула фтороводорода отличается от формул других галогеноводородов.
2. Поясните, чем восстановительная активность фтороводорода отличается от таковой для других галогеноводородов.
3. Поясните принципиальное отличие химических свойств иодоводорода от других галогеноводородов.
4. Кратко охарактеризуйте экологическую роль и применение галогеноводородов.
1. Чем соляная кислота отличается от хлороводорода; а почему оба этих вещества имеют одинаковые формулы?
2. Какой фактор определяет главные свойства соляной кислоты?
3. Почему концентрированная соляная кислота «дымит»?
4. Можно ли употреблять термина: «раствор соляной кислоты»?
5. Как можно определить химическим путем наличие в склянке соляной кислоты?
6. Охарактеризуйте области применения соляной кислоты (на основе её химических свойств).
7. Кратко охарактеризуйте экологическую роль соляной кислоты.

## 9.8. Вода: свойства и биоэкологическая роль.

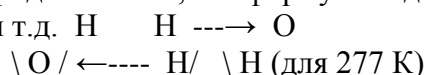
### Общая характеристика.

Вода состоит из водорода и кислорода. Существует более 18 разновидностей молекул воды (так как в природе известны три изотопа водорода и столько же изотопов кислорода). Вода, содержащая дейтерий называется «тяжелой водой».

Противея вода при  $100^{\circ}\text{C}$  имеет молекулярную формулу:  $\text{H}_2\text{O}$ ; её структурная формула:  $\text{O}$  ; валентный угол –  $104,5^{\circ}$ . Электронная формула: ..



В молекулах воды реализуется полярная ковалентная сигма s-p- связь по обменному механизму. В жидком и твердом состоянии между молекулами воды возникают водородные связи, т.е. формула воды при температурах, меньше  $4^{\circ}\text{C}$ :  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 2, 3, 4, \dots$  и т.д.  $\text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H}$  ---->



**Физические свойства.** В условиях планеты Земля вода находится в трех агрегатных состояниях: парообразном (газ), жидком и твердом (кристаллическое, лед). Жидкая вода сильно полярна, поэтому она хорошо растворяет в себе вещества, имеющие полярные молекулы, или являющиеся ионными кристаллами. При  $277 \text{ K}$  ( $4^{\circ}\text{C}$ )  $\rho = 1 (\text{г/см}^3; \text{кг/дм}^3; \text{т/м}^3; \text{в СИ} - 1000 \text{кг/м}^3)$ ; так как  $\text{см}^3 = \text{мл}$ , а  $\text{дм}^3 = \text{л}$ , то плотность воды выражают или в  $\text{г/мл}$ , или в  $\text{кг/л}$ . При понижении температуры ее плотность уменьшается (первая аномалия воды, связанная с тем, что в твердом состоянии структура воды менее компактна из-за того, что ассоциаты воды, образованные тремя и более молекулами образуют «рыхлую», занимающую больший объем, чем ассоциат, состоящий из двух молекул). Второй аномалией воды является то, что вода имеет очень высокую теплоемкость, так как между её молекулами реализуются водородные связи. Температура кипения воды ( $T_{\text{кип}}$ ) составляет  $373 \text{ K}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ), а плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) –  $273 \text{ K}$ . Аномалией (третья) воды является и то, что она – жидкость, тогда как все халькогеноводороды, имеющие молярную массу, большую, чем вода – газы (третья аномалия). Все аномалии воды связаны с одной стороны, с высокой полярностью молекул воды, а с другой – со способностью этих молекул образовывать водородные связи. В кристаллическом состоянии молекулы воды образуют сетчатую структуру, характеризующуюся большой рыхлостью, а поэтому – относительно малой плотностью.

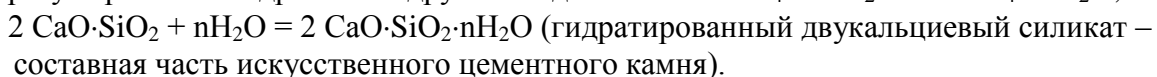
### Химические свойства.

Вода – активнейший реагент, что связано с особенностями строения ее молекул:

1. Она – слабый электролит и диссоциирует по схеме:  $\text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ; она – **амфолит** (амфотерный электролит).

2. Вода взаимодействует с оксидами, образуя растворимые гидроксиды (кислоты или щелочи):  $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$

3. Вступает в реакцию гидратации – взаимодействует с солями и другими веществами, образуя кристаллогидраты или другие соединения:  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ;

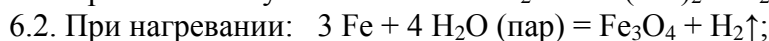
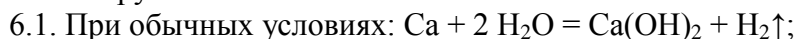


4. Реагирует с органическими непредельными соединениями (реакция гидратации):  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (этанол)

5. Вступает в реакции гидролиза; гидролизуются соли (неорганические и органические), эфиры, углеводы, белки и др.:  $\text{KClO} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{HClO}$ ;

$\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$  (метилацетат) +  $\text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  (метанол) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (уксусная кислота).

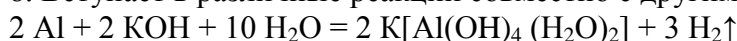
6. Реагирует с металлами:



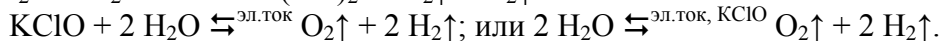
6.3 При обычных условиях взаимодействует с металлами, вызывая коррозию, которая активно протекает в присутствии различных примесей: Железо + вода + примеси → ржавчина и другие вещества

7. Взаимодействует с неметаллами:  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{HClO} + \text{HCl}$  (без нагревания)

8. Вступает в различные реакции совместно с другими веществами:



9. Участвует в реакциях электролиза, при этом вода может и восстанавливаться (на катоде) и окисляться (на аноде)



Для воды характерны и другие свойства.

### Получение.

1\*. В промышленности.

Вода – широко распространенное в природе вещество, поэтому ее, как химическое соединение, не получают из других веществ, а подвергают очистке (в разной степени, в зависимости от областей использования). Для научных целей воду подвергают полному обессоливанию (дистилляции) которую проводят или методом перегонки или ионитным способом. Для технических целей воду очищают от взвешенных частиц, а для получения питьевой воды природную воду подвергают сложной обработке, при которой удаляют грубые взвеси, коллоидные частицы, уничтожают вредные микроорганизмы и т.д. Питьевую воду получают на станциях водоочистки; такая вода называется «водопроводной».

2\*. В лаборатории воду принципиально можно получить следующими способами:

1. Синтезом из водорода и кислорода:  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$

2. Разложением гидроксидов:  $\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

3. Горением органических веществ:  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

4. Реакцией нейтрализации:  $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  и др.

**Применение воды.** Вода – вещество, без которого невозможна жизнь любых организмов, в т.ч. и человека. Её широкое использование связано с комплексом разнообразных свойств. Она – прекрасный растворитель, поэтому ее используют в быту (стирка одежды, гигиенические процедуры и т.д.), в производстве (удаление растворимых загрязнений, приготовление различных растворов и т.д.); в учебных и научных целях (готовят растворы различных веществ и т.д.). Воду применяют как реагент в органическом (получение уксусной кислоты из ацетилена, при гидролизе жиров, белков, углеводов и т.д.) и неорганическом (получение кристаллогидратов и других веществ) синтезе. Вода находит широкое использование в сельском хозяйстве (для полива полей, мытья применяемого оборудования, в животноводстве и т.д.), в строительстве при изготовлении бетона и т.д.

**Вода в Природе. Охрана природных вод.** Самым распространенным веществом на Земле является вода. Она образует одну из её оболочек – гидросферу. Объем воды – 1,4 млрд. км<sup>3</sup>. Вода занимает 71% поверхности Земли. Большая часть природной воды (98%) не пригодна для питья и других нужд человека и наземных животных, так как содержит большое количество солей.

Кроме «свободной» в природе много «связанной» воды: она входит в состав живых организмов, составляя 80-90% от их массы. Входит она и в состав неорганических веществ. Круговорот воды в природе обуславливает многие процессы на Земле. Вода оказывает сильное влияние на климат Земли. Велика биоэкологическая роль воды. Она растворитель, поэтому составляет основу живого вещества. В воде протекают биохимические процессы, характерные для разных организмов, она создает

электропроводность среды, обеспечивает проводимость, является важнейшим реагентом в биохимических процессах (без нее невозможны процессы гидролиза, гидратации и другие процессы).

Большое экологическое воздействие на процессы в биосфере Земли оказывает высокая теплоемкость воды: за счет этого свойства воды Земля и не перегревается (вода, испаряясь, поглощает энергию и не позволяет температуре сильно увеличиваться), и не переохлаждается (при охлаждении вода конденсируется, выделяет теплоту и не позволяет земной поверхности сильно охладиться).

Меньшая плотность льда по сравнению с жидкой водой предохраняет водоем от полного замерзания (лед не оседает на дно, находится на поверхности водоема и за счет низкой теплопроводности предотвращает полное промерзание достаточно глубоких водоемов). Это позволяет живым организмам выжить в суровых зимних условиях. Из-за увеличения объема льда возможно образование трещин, через которые воздух попадает в водоемы и предотвращает замор рыб из-за недостатка кислорода.

Экологическая роль воды огромна и имеет два аспекта: она является как *внешним* (первый аспект), так и *внутренним* (второй аспект) экологическим фактором. Как *внешний* экологический фактор вода входит в состав абиотических факторов (влажность, среда обитания, составная часть климата и микроклимата). Как *внутренний* фактор вода играет большую роль внутри клетки и внутри организма. Рассмотрим роль воды внутри клетки.

В **клетке** вода выполняет следующие функции:

- 1) *среда*, в которой располагаются все органоиды клетки;
- 2) *растворитель*, как для неорганических, так и для органических веществ;
- 3) *среда для протекания различных биохимических процессов*;
- 4) *катализатор* для реакций обмена между неорганическими веществами;
- 5) *реагент* для процессов гидролиза, гидратации, фотолиза и т.д.;
- 6) *создает определенное состояние* клетки – **тургор** [особое состояние клеток, при котором стенки клеток напряжены за счет *внутреннего давления* жидкости, называемого тургорным; он обеспечивает механическую прочность тканей организмов и организма в целом], что делает клетку упругой и механически прочной;
- 7) выполняет *строительную* функцию, состоящую в том, что вода входит в состав различных клеточных структур, например мембран, и т.д.;
- 8) является одним из факторов, *объединяющих* все клеточные структуры в единое целое;
- 9) создает *электрическую проводимость* среды, переводя неорганические и органические соединения в растворенное состояние, вызывая электролитическую диссоциацию ионных и сильнополярных соединений.

В **организме** роль воды состоит в том, что она:

1. Выполняет *транспортную* функцию, так как переводит вещества в растворимое состояние, а полученные растворы за счет различных сил (например, осмотического давления и др.) перемещаются от одного органа к другому;
2. Осуществляет *проводящую* функцию за счет того, что в организме содержатся растворы электролитов, способные проводить *электрохимические* импульсы;
3. *Связывает воедино* отдельные органы и системы органов за счет наличия в воде особых веществ (гормонов), осуществляя при этом гуморальную регуляцию;
4. Является одним из веществ, которые *регулируют температуру* тела организма (вода в виде пота выделяется на поверхность тела, испаряется, за счет чего теплота поглощается и организм охлаждается);
5. Входит в *состав* пищевых продуктов и т.д.

Значение воды вне организма охарактеризовано выше (среда обитания, регулятор температуры внешней среды и т.д.).

Для организмов большую роль играет *пресная* вода (содержание элей менее 0,3 %). В природе химически чистой воды практически не существует, наиболее чистой является *дождевая* вода



сельской местности, удаленной от крупных населенных пунктов. Для организмов пригодна вода, содержащаяся в пресных водоемах — реках, прудах, пресных озерах.

Вода – среда обитания для водных организмов. От чистоты природных вод зависит жизнедеятельность всех организмов, живущих на Земле, в том числе и человека. Нормальная жизнедеятельность человека зависит от наличия пресной воды. Пресная вода составляет 2% от общего количества воды (в общем), доступная человеку пресная вода – 0,07%. Вода относится к неисчерпаемым природным ресурсам, так как за счет природных экологических процессов и постоянного круговорота веществ в Природе её общее количество не изменяется. Но хозяйственная деятельность человека нарушает природные балансы и круговорот веществ в Природе. В воду могут попадать вредные вещества (нефть, ядовитые отходы производства и т.д.). Все это делает необходимым широкое проведение природоохранных мероприятий. Часто эти мероприятия требуют больших экономических затрат. Но они необходимы, ибо преодоление вредного влияния хозяйственной деятельности человека на природные водоемы может потребовать значительно больших затрат, чем те, которые нужны для создания очистных сооружений. Изменение состава вод земного Океана может привести к необратимым нарушениям экологического равновесия, что приведет к гибели человечества.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите особенности строения молекул воды, с которыми связаны аномалии в её физических свойствах.
2. Почему для воды характерна высокая теплоемкость?
3. Почему сероводород является газом, а вода – жидкость при 277 К, несмотря на то, что молярная масса первого вещества больше, чем у второго?
4. Почему вода является амфолитом?
5. Приведите три обоснованных примера использования воды.
6. Какова экологическая роль высокой теплоемкости воды?
7. Почему воду считают самым распространенным неорганическим веществом на Земле?
8. Приведите четыре обоснованных примера, иллюстрирующих биоэкологическую роль воды.
9. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих роль воды в обеспечении нормальной жизнедеятельности человека.
10. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих необходимость охраны природных вод, особенно пресной воды.

## 9.9. Кислород

### Общая характеристика.

Кислород был открыт шведским химиком К.В. Шееле (1769 г.) и английским химиком Д.Ж. Пристли (1774 г.); достаточно подробно изучен А. Лавуазье. Он находится в VI группе, главной (А) подгруппе во 2 ряду, 2 периоде. О нем в периодической системе имеются сведения: химический знак (одна буква латинского названия) «О», показывающая, что это элемент кислород, один атом и 16 мас. ч.; относительная атомная масса (масса атома, выраженная в а.е.м, показывающая, во сколько раз масса атома больше массы 1 аем) – 16, масса атома «О» в 16 раз больше массы 1/12 части атома  $^{12}\text{C}$ ; порядковый номер кислорода – 8, т.е. в ядре атома «О» содержится 8 протонов, в электронной оболочке – 8 электронов, так как атом электронейтрален. Природный кислород содержит изотопы  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ .

Схема атома: (+8)  $2\bar{e} 6\bar{e}$ ; электронная формула  $1s^2 2s^2 2p^4$  (полная);  $\dots 2s^2 2p^4$  (краткая).

Графическая формула – составьте самостоятельно

В свободном состоянии кислород образует два простых вещества:  $\text{O}_2$  – молекулярный кислород;  $\text{O}_3$  – озон.

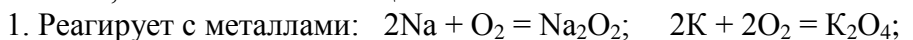
Эти вещества обладают некоторыми свойствами, которые трудно объяснить с позиций классической теории валентностей, например,  $\text{O}_2$  парамагнитен, а кислород в озоне проявляет валентность, большую чем два (IV);  $M(\text{O}_2) = 32$  г/моль;  $M(\text{O}_3) = 48$  г/моль.

**Физические свойства.** Обычный (молекулярный) кислород это газ, без цвета, запаха и вкуса, немного тяжелее воздуха, растворим в воде (в одном объеме  $\text{H}_2\text{O}$  растворяется три объема  $\text{O}_2$ ). При температуре « $-183^\circ\text{C}$ » снижается, а при « $-219^\circ\text{C}$ » превращается в твердое вещество. В твердом и жидком состоянии имеет голубой цвет, парамагнитен.

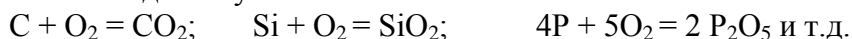
Озон ( $\text{O}_3$ ) газ, значительно тяжелее воздуха (в 1,66 раза), без цвета, со специфическим запахом «свежести» (в лесу после грозы пахнет озоном, кроме того в хвойном лесу запах свежести обусловлен озоном, возникающем при окислении некоторых смолистых веществ содержащихся в листьях хвойных пород).

Озон легче сжижается и кристаллизуется, чем  $\text{O}_2$ .

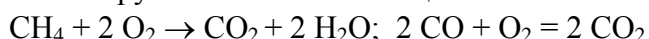
**Химические свойства.** Кислород – сильный окислитель, взаимодействующий и с простыми, и со сложными веществами.



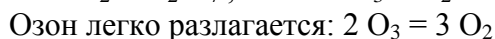
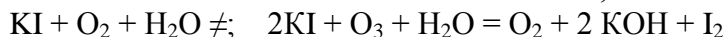
2. Взаимодействует с неметаллами:



3. Реагирует со сложными веществами:



Озон является более сильным окислителем, чем молекулярный кислород, например:



**Вывод:** кислород как простое вещество принимает участие в процессах окисления, проявляя свойства окислителя. Окисление по характеру течения процессов подразделяется на горение и медленное окисление (тление).

**Горение** – окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся выделением большого количества тепла и света за небольшой промежуток времени (пожары, горение топлива в топках печей, горелках и т.д.).

**Медленное окисление** - окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся выделением небольшого количества тепла и света за данный промежуток времени, в чем состоит отличие его от горения; за одинаковый промежуток времени при горении в продукты окисления превращается значительно большее количества вещества, чем при медленном окислении).

К медленному окислению относятся процессы гниения на воздухе и процессы дыхания.

4. Под действием электрических разрядов молекулярный кислород превращается в озон; в лабораториях этот процесс осуществляют в озонаторах; в природных условиях – при грозовых разрядах (молниях):  $3 \text{O}_2 = 2 \text{O}_3$

#### **Получение и применение.**

В *лаборатории* молекулярный кислород получают:

1. Разложением некоторых термически нестойких кислородсодержащих веществ:  $2 \text{HgO} = 2 \text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow(1)$ ;  $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2 \uparrow(2)$

$2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow(3)$

В последнее время оксид ртути(II) в лаборатории для получения  $\text{O}_2$  не применяют, так как ртуть экологически опасна (она – сильный токсин).

2. Разложением воды электрическим током:

$2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток, электролит}} \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$  (так  $\text{O}_2$  получают и в промышленности).

В *промышленности*, кроме электролиза воды, кислород получают ректификационной перегонкой жидкого воздуха: воздух сначала сжижают при сильном охлаждении и высоком давлении, а потом подвергают перегонке в ректификационной колонне.

Озон из кислорода в особых приборах – озонаторах.

Кислород широко используется человеком. Его применяют для интенсификации процессов горения, например, в доменном процессе, при резке и сварке металлов (в ацетиленовых горелках, при автогене и т.д.), при обжиге руд, в горнодобывающей промышленности. Используют кислород в медицине, когда необходимо интенсифицировать дыхание, применяют для изготовления дыхательных смесей для работ в подводных условиях и на больших высотах.

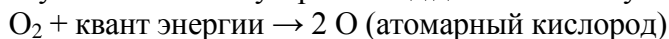
В последнее время ведутся работы по применению озона для обеззараживания воды (используют вместо хлора), но эти работы еще не внедрены в достаточной степени из-за высокой агрессивности озона по отношению к металлам – в присутствии  $\text{O}_3$  коррозия водопроводных труб резко усиливается.

**Кислород в природе; его экологическая роль.** Кислород – наиболее распространенный химический элемент на Земле: в земной коре его содержание составляет 47% (по массе); в воде – 88,9, а атмосфера 23% (по массе). Кислород входит в состав оксидов, солей, гидроксидов, органических веществ.

Роль кислорода в Природе крайне велика. Он входит в состав веществ, образующих как живую, так и неживую Природу. Кислород входит в состав всех веществ (как неорганических, так и органических), образующих все оболочки Земли (атмосферы, гидросферы, литосферы). Большое значение имеет молекулярный ( $\text{O}_2$ ) кислород для живых организмов. Без него невозможна жизнь аэробных организмов (даже в течение нескольких минут). Молекулярный кислород необходим для дыхания, которое освобождает энергию, необходимую для осуществления жизнедеятельности, как животных, так и растений.

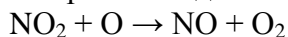
Велика биологическая роль озона, образующегося из атомарного и молекулярного кислорода:  $\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_3$

Атомарный кислород получается из молекулярного под действием излучений:

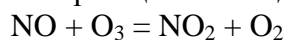


Для образования необходимого количества озона важно такое сочетание условий, при которых температура должна быть относительно невелика, а концентрация атомарного кислорода достаточна для оптимального течения процесса. Содержание озона зависит от наличия в атмосфере различных примесей. Так, наличие паров воды выше критической концентрации приводит к связыванию атомарного кислорода по схеме:  $\text{H}_2\text{O} \text{ (пар)} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\circ$  (радикалы).

Атомарный кислород поглощается и при взаимодействии с оксидом азота(IV):



Содержание озона уменьшается и за счет реакции взаимодействия оксида азота(II) и  $\text{O}_3$ :



Большую роль в разрушении озона играет атомарный хлор ( $\text{Cl}^\circ$ ), который образуется при фотохимическом разложении **фреонов** [фторхлорпроизводных, используемых как хладореагенты и вещества для получения аэрозолей.] (примеры фреонов:  $\text{CFCCl}_3$ ;  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  — фреон-12 и др.).

Фотохимический распад фреонов:  $\text{CFC1}_3 + \text{квант энергии} \rightarrow \text{CFC1}_2^* + \text{Cl}^*$  (атомарный хлор); радикал)

Атомарный хлор реагирует с озоном:  $\text{Cl}^* + \text{O}_3 = \text{ClO} [\text{оксид хлора(II)}] + \text{O}_2$

Оксид хлора(II) реагирует с атомарным кислородом и озоном:



Доказано, что роль фреонов в разрушении велика. Эти вещества, несмотря на высокую молярную массу, могут подниматься с турбулентными потоками воздуха в верхние слои атмосферы и вступать в рассмотренные процессы. Существуют и другие процессы, разрушающие озоновый экран, поэтому необходима специальная деятельность человека, направленная на сохранение природного озонового экрана (замена фреонов веществами, менее вредно влияющими на атмосферу и др.).

Запасы молекулярного кислорода пополняют растения, поэтому необходимо так строить хозяйственную деятельность, чтобы не нарушать экологического равновесия и не изменять содержание свободного кислорода в атмосфере.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему кислород находится во 2-ом периоде, VI группе, в A подгруппе периодической системы?
2. Может ли кислород проявлять валентность VI (обоснуйте).
3. Какое аллотропное видоизменение кислорода обладает большей химической активностью (обоснуйте)?
4. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль кислорода как химического элемента.
5. Какое вещество, молекулярный кислород или озон реагируют с водным раствором иодида натрия; напишите уравнения (е) реакций; ответ обоснуйте.
6. Кратко охарактеризуйте способы получения кислорода в промышленности и лаборатории, напишите уравнения соответствующих реакций.
7. Какова экологическая роль озона?
8. Почему в настоящее время возможно образование озоновых дыр?

## 9.10. Воздух

Природная смесь газов, состоящая из 20,8 % кислорода, 78% азота, 1% благородных газов, 0,03% диоксида углерода (по объему) и некоторых примесей называется **воздухом**. Его постоянными компонентами являются кислород, азот, благородные газы. Водные пары, частицы пыли, диоксид углерода, азотсодержащие, серосодержащие и другие газы являются переменными компонентами как по составу (вода, углекислый газ), так и по наличию их в воздухе (морской воздух содержит частицы солей, в лесном их нет и т.д.). Содержание переменных компонентов и случайных примесей (пары органических соединений, пылеватые частицы – твердые оксиды, соли и т.д.) зависит от наличия в данной местности различных производств, в том числе и химических; от времени года, метеоусловий и т.д. Воздух, очищенный от случайных примесей не имеет цвета и запаха, прозрачен. В больших объемах воздух имеет голубой цвет (голубое, прозрачное небо; ясная погода).

Средняя молярная масса воздуха 29 г/моль. Воздух растворяется в воде, но газы, входящие в его состав, имеют различную растворимость, поэтому состав воздуха, растворенного в воде, иной чем в атмосфере. Воздух образует одну из оболочек Земли – атмосферу и является средой для жизни наземных организмов. Содержится воздух и в верхних слоях гидросферы и литосферы (в почве), что делает возможной жизнь в них аэробных организмов. Химические свойства воздуха определяются кислородом, входящим в его состав.

Изменения состав воздуха изменяют его физико-химические и экологические свойства. Так, при повышении содержания углекислого газа возникает **парниковый эффект** – увеличивается общая температура на поверхности Земли за счет уменьшения теплоотдачи её атмосферой. Повышение содержания пылеватых частиц может привести к **похолоданию**, за счет того, что частицы пыли поглощают инфракрасные лучи, которые не доходят до земной поверхности и её температура уменьшается.

В отличие от чистого молекулярного кислорода ( $O_2$ ) химическая активность воздуха ниже. Так, ацетилен на воздухе горит сильно коптящим пламенем из-за неполного сгорания углерода, в то время как в чистом кислороде он горит бесцветным пламенем. Воздух используется для получения чистых азота, кислорода и благородных газов. Так как воздух – это природная среда, в которой протекает жизнь аэробных организмов, то его необходимо защищать от вредных воздействий хозяйственной деятельности человека. В настоящее время охрана воздушного бассейна является одной из важнейших социально-экономических задач человеческого общества и от того, как эта задача будет решена, зависит будущее всего человечества. Сохранению чистоты воздуха способствует предотвращение выбросов вредных веществ в атмосферу, оптимизация работы автомобильных и других двигателей, создание замкнутых производственных циклов и т.д.

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Чем характеризуется воздух как природная смесь?
2. Назовите постоянные и переменные компоненты воздуха и поясните их экологическую роль.
3. Могут ли аэробные организмы жить в атмосфере кислорода (обоснуйте)?
4. Почему из воздуха можно получать азот и кислород, назовите принцип, на котором основано получение этих газов из воздуха.
5. Назовите последствия, к которым может привести повышение в воздухе содержания углекислого газа (а), пыли (б).

### 9.11. Оксиды серы.

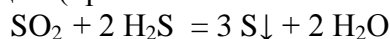
Известны несколько оксидов серы, из которых наибольшее практическое значение имеют диоксид серы [сернистый газ, сернистый ангидрид или оксид серы(IV)] –  $\text{SO}_2$  и триоксид серы [оксид серы (VI), серный ангидрид] –  $\text{SO}_3$ .

Это типичные кислотные оксиды. Составьте уравнения реакций, характеризующие их главные свойства (взаимодействие со щелочами, с водой, основными и амфотерными оксидами). Эти оксиды имеют и особые, специфические свойства. Рассмотрим некоторые из этих свойств.

#### 1\*. Диоксид серы.

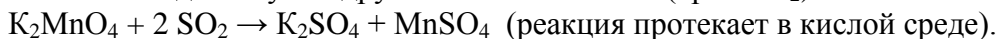
1\*.1. Реагирует с кислородом в присутствии катализатора (платина или полупентаксид ванадия) при  $T = 723 \text{ K}$ ; реакция обратима (сернистый газ проявляет свойства восстановителя):  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$

1\*.2. Реагирует с сероводородом (проявляет свойства окислителя):



1\*.3. Обесцвечивает органические соединения – фуксин, образуя бесцветную фуксинсернистую кислоту – реакция, характерная на сернистый газ.

1\*.4. Взаимодействует с другими окислителями (кроме  $\text{O}_2$ )



Возможны и другие свойства.

#### 2\*. Триоксид серы.

2\*.1. Разлагается при нагревании:  $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$

2\*.2. Растворяется в 100% серной кислоте, образуя олеум:

$n \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n \text{SO}_3$  (олеум) [ $n$  – число моль оксида серы(VI), вступившее в реакцию с 1 моль серной кислоты).

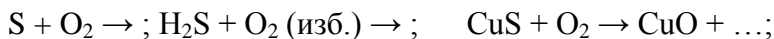
2\*.3. Является сильным водоотнимающим средством

$n \text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{SO}_3$  (гидрат триоксида серы переменного состава, одним из которых может быть серная кислота).

Для этого оксида возможны и другие свойства

#### Получение оксидов серы.

Диоксид серы получают из серы, сероводорода, сульфидов металлов при их взаимодействии с кислородом. Закончите нижеприведенные схемы процессов, уравняйте:

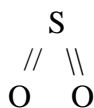


Триоксид серы получают из диоксида серы (см. свойство 1\*.1 диоксида серы).

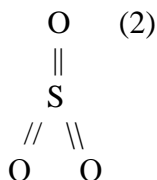
Оксиды серы находят широкое применение. Так из сернистого газа получают серный ангидрид. Кроме того, этот газ используют для борьбы с вредителями сельского хозяйства – этот оксид уничтожает гнилостные бактерии, куколки и личинки насекомых, паразитические грибки и т.д. Применяют его и как реактив в химических лабораториях.

Триоксид серы – важнейшее сырьё для получения серной кислоты; его можно использовать как водоотнимающее средство и сырьё для получения олеума, при разбавлении которого получают товарную серную кислоту.

Строение оксидов серы можно выразить формулами:



(1)



В этих оксидах реализуется полярная ковалентная связь по обменному механизму. В диоксиде серы (1) четыре ковалентных связи. Из них две – сигма и две – пи-связи: сигма связь р-р. Между двойными связями кислорода и серы возникает валентный угол (немного больший  $90^{\circ}$ ), за счет чего молекула этого газа имеет угловую пространственную структуру. Общие электронные пары смещены к атому кислорода

В триоксиде серы (2) реализуются шесть ковалентных связей: три сигма- и три – пи. Три сигма-связи подвергаются  $sp^2$  – гибридизации; сигма-связь: q–p. В пространстве молекула этого оксида имеет форму плоского равностороннего треугольника. Общие электронные пары смещены к атому кислорода.

Экологическая роль оксидов серы состоит в том, что через них осуществляется круговорот серы в природе. Из этих оксидов получают природные сульфаты. При их попадании в атмосферу они вызывают образование кислотных дождей, негативно воздействующих на различные организмы. Диоксид серы ядовит для животных, в чем состоит его отрицательное воздействие на природные экологические процессы.

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите наиболее важные оксиды серы, напишите их эмпирические и структурные формулы.
2. Охарактеризуйте химическую связь в молекулах сернистого и серного ангидридов.
3. Назовите класс химических соединений, к которым относят диоксид и оксид серы, напишите уравнения реакций, доказывающих принадлежность этих веществ к данному классу неорганических соединений.
4. Напишите уравнения реакций, доказывающих, что диоксид серы может быть и окислителем, и восстановителем.
5. Назовите и обоснуйте области применения серного и сернистого ангидридов.
6. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль диоксида серы.

## 9.12. Серная кислота

### Общая характеристика

Эмпирическая формула:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;



графическая формула

$M_r = 98$ ;  $M = 98$  г/моль (0,098 кг/моль). В молекулах серной кислоты реализуется химическая связь: между атомами «Н» и «О» – полярная, ковалентная, по обменному механизму; сигма-, s-p–; общие электронные пары смещены к атому кислорода; в сульфат-ионе между атомами серы и кислорода связь ковалентная, полярная, по обменному механизму, из шести связей две пи- и четыре сигма-, у атома серы происходит  $sp^3$  – гибридизация, поэтому сигма связи являются q-p, а пространственная конфигурация этого иона – тетраэдр; общие электронные пары смещены к атому кислорода.

**Физические свойства.** Безводная серная кислота – тяжелая маслянистая жидкость с  $t_{\text{плавления}} = 10,4$  °С, гигроскопична, т.е. жадно поглощает воду. Смешивается с водой в любых отношениях, при этом выделяется большое количество тепла;  $\rho = 1,84$  для кислоты  $C = 98,3\%$ . Эта кислота перегоняется без разложения (является азеотропной смесью). Хорошо растворяет в себе серный ангидрид, образуя олеум (раствор триоксида серы в серной кислоте).

### Химические свойства

1. Диссоциирует в водных растворах (сильный электролит):



2. Изменяет окраску индикаторов (как, почему?);

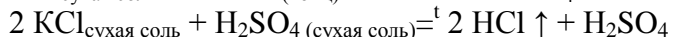
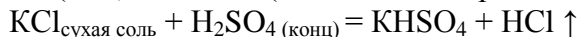
3. Реагирует с осно́вными и амфотерными оксидами (*самостоятельно* напишите по одному уравнению трех форм);

4. Взаимодействуют с основаниями и амфотерными гидроксидами. *Закончите* схемы процессов:  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  средняя соль + ...;

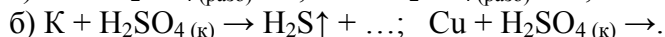
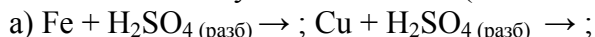


5. Реагируют с солями: (*закончить* схемы реакций):  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;

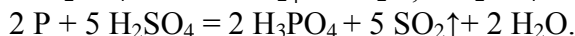
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (возможны 3 варианта продуктов реакции)  $\rightarrow$  (*закончить уравнения*);



6. Взаимодействует с металлами (*составить* уравнения реакций):



7. Концентрированная кислота реагирует с неметаллами:

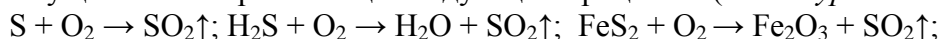


**Получение.** В *лаборатории*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не получают (используют товарную кислоту).

В *промышленности* ее получают несколькими способами, среди которых наиболее важным является контактный способ. Химизм получения четырехстадийен:

#### Стадия 1. Получение диоксида серы.

Осуществляют при помощи следующих процессов (*схемы уравнять*):



Технологически эта стадия реализуется в специальных печах, или аппаратах, особенностью которых является **недопущение** попадания диоксида серы во внешнюю среду, с одной стороны для того, чтобы не было потерь, а, с другой – для предотвращения загрязнения окружающей среды

#### Стадия 2. Спеочистка диоксида серы.

При очистке сернистого газа не происходит химических процессов;



при помощи различных аппаратов сернистый газ освобождается от пылевых частиц и воды, так как каталитическое окисление диоксида серы в триоксид требует высокой чистоты сырья.

Стадия 3. Каталитическое окисление диоксида серы в триоксид:

$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ ; реакция протекает в специальных реакторах при температуре около  $450^\circ\text{C}$ , катализатор – платина или полупятиоксид ванадия.

Стадия 4. Сорбция (поглощение) серного ангидрида:

В производственных условиях серный ангидрид поглощают концентрированной серной кислотой, при этом образуется олеум, который разбавляют водой до получения товарной кислоты ( $\rho = 1,84$ ,  $C = 95...98\%$ ). **Водой** поглощать триоксид серы **нельзя**, так как образуется туманообразная кислота, которую практически невозможно сконденсировать.

В производстве серной кислоты применяют научные принципы:

1. Принцип *противотока* (сорбция триоксида серы серной кислотой и др.).
2. Принцип *теплообмена* (газы, идущие на окисление обогреваются в теплообменниках, через которые для охлаждения пропускают пары триоксида серы и др.).
3. Принцип *комплексного использования сырья и отходов* (образовавшиеся при обжиге серосодержащего сырья оксиды используют для получения металлов и др.).
4. Принцип наибольшего соприкосновения реагентов (сырье измельчают, теплообменники имеют большое число мелких труб и т.д.).
5. Принцип *использования катализаторов*.
6. Принцип *оптимальных температур* и другие принципы.

**Применение.** Серная кислота – важнейший продукт основной химической промышленности. По разнообразию областей её использования она занимает первое место и её образно называют «хлебом химической промышленности». Ее применяют для получения кислот (соляной, фосфорной, азотной и др.), фосфорных и азотных удобрений (простого и двойного суперфосфата, сульфата аммония и др.), при очистке нефтепродуктов, в органическом синтезе при производстве красителей, взрывчатых веществ и в других химических производствах. Используют ее при металлообработке (очистка поверхности металлов), в энергетике при работе аккумуляторов, в сельском хозяйстве как гербицид и др.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему сульфат-ион имеет форму тетраэдра?
2. Что такое олеум и как его получают?
3. Почему серную кислоту относят и к окислительным и к неокислительным кислотам (обоснуйте уравнениями реакций).
4. Почему серную кислоту используют для защиты железа и алюминия от коррозии?
5. Можно ли поглощать триоксид серы водой (обоснуйте)?
6. Приведите три обоснованных примера применения серной кислоты человеком.
7. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль серной кислоты.
8. Охарактеризуйте сероводородную и сернистую кислоты.

### 9.13. Азот

**Общая характеристика.** Азот располагается во втором ряду, втором периода в V группе, в А (главной) подгруппе. О нем в периодической системе имеются сведения: химический знак N – одна буква латинского названия, показывающая, что это азот, один его атом и 14 мас. ч.;  $A_{r,N} = 14$  – относительная атомная масса азота, показывающая, что масса его атома в 14 раз больше массы одной аем;  $N_Z = 7$ , т.е. в ядре атома 7 протонов, а в электронной оболочке – 7 электронов. Схема атома:  $(+7) 2\bar{e} 5\bar{e}$ ; полная электронная формула:  $1s^2 2s^2 2p^3$ ; краткая электронная формула:  $\dots 2s^2 2p^3$ ; графическая формула атома полная (*самостоятельно*).

Из этой формулы следует, что ковалентность азота по обменному механизму – III, а с учетом донорно-акцепторного – IV;

Краткая электронная формула возбужденного состояния:  $N^+ \dots 2S^1 2p^3$ .

Краткая графическая формула этого состояния:  $N^+$  (*самостоятельно*).

Из этой формулы следует, что общая валентность атома азота – V (четыре ковалентности по обменному механизму и одна электровалентность, а в сумме пять). Некоторые ученые считают, что максимальная валентность азота равна IV (это справедливо, если валентность, полностью отождествлять с ковалентностью – см. ч. 1, раздел «Валентность»).

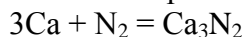
Возможные степени окисления:  $-3; +1; +2; +3; +4; +5$  (С.О.<sub>N</sub> имеет другие значения).

$M_{(N)} = 14$  г/моль. Азот образует простое вещество:  $N_2$  (строение молекулы азота см. рис. 3.10). В молекуле между атомами азота реализуется тройная неполярная ковалентная связь по обменному механизму, одна из них сигма-, две пи- связи. Возникает очень устойчивая электронная конфигурация, за счет которой химическая активность молекулярного азота крайне низка. Азот активно вступает в химические реакции только при сильном нагревании. Название «азот» означает «безжизненный», что связано с его неспособностью поддерживать дыхание. Однако это название не является правильным с той точки зрения, что без азота жизнь была бы принципиально невозможной, так как его атомы являются обязательными в молекулах белков и нуклеиновых кислот, которые являются неотъемлемой частью живого вещества.  $M(N_2) = 28$  г/моль.

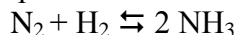
**Физические свойства.** Азот – газ без цвета, запаха и вкуса, трудно сжижается, плохо растворяется в воде, немного легче воздуха (*почему?*). При высоком давлении его растворимость в плазме крови сильно увеличивается (с этим явлением связана «кессонова болезнь»). Температура испарения (сжижения, конденсации) составляет « $-195,8$  °C», температура кристаллизации (плавления): « $-210$  °C».

**Химические свойства.** Азот при обычных условиях химически инертен (*почему?*), но при высоких температурах его химическая активность резко усиливается (*почему?*).

1. Он реагирует с металлами при сильном нагревании, образуя нитриды:



2. В особых условиях (высокое давление,  $450$  °C, катализатор – железо, восстановленное водородом, промотированное метаалюминатом калия); процесс обратим:



3. Взаимодействует с кислородом при  $3000$  °C (в условиях «обычного» горения эта реакция **невозможна**):  $N_2 + O_2 = 2 NO$ .

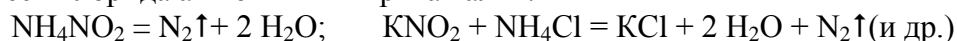
В природе эта реакция происходит при грозовых разрядах и является одним из способов связывания атмосферного азота. Другим путем связывания атмосферного азота является его усвоение клубеньковыми бактериями, живущими в клубеньках на корнях растений семейства бобовых (гороха, клевера и т.д.).

4. При нагревании реагирует с карбидом кальция, образуя цианамид:



#### IV. Получение, применение, нахождение в природе

В *лаборатории* азот получают разложением нитрита аммония или при нагревании смеси хлорида аммония и нитрита калия:



В *промышленности* производство азота осуществляют ректификацией жидкого воздуха, при этом азот, как более легколетучее вещество ( $t_{\text{кип.}}^0 = -195,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) переходит в газообразное состояние, а кислород остается жидким.

Молекулярный азот **применяют** для получения аммиака цианмида кальция, нитридов металлов; для создания инертных сред (им заполняют электролампы) при перекачке горючих жидкостей; для азотирования сталей с целью повышения их устойчивости к коррозии (азотирование – обработка молекулярным азотом раскаленных изделий из черных металлов; образующиеся нитриды в дальнейшем препятствуют коррозии изделий из азотированных черных металлов).

В **природе** азот встречается в свободном состоянии (он составляет 78,16% от объема воздуха). Наличие азота в воздухе делает возможным существование в нем аэробных организмов, так как химическая активность входящего в состав воздуха кислорода снижается и делает скорость окисления приемлемой для организмов. Он входит в состав белков, нуклеиновых кислот и некоторых других природных органических соединений, а также в состав нитрата натрия – чилийской селитры.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему азот был назван «безжизненным»? Соответствует ли это название экологической роли элемента азота?
2. Почему при высоких температурах молекулярный азот становится химически активным?
3. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение простого вещества азота человеком.
4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих роль химического элемента в природных экологических процессах.

## 9.14. Аммиак. Гидроксид аммония.

### 9.14.1. Свойства аммиака.

**Общая характеристика и физические свойства.**  $\text{NH}_3$  – эмпирическая формула. Молекула аммиака имеет форму пирамиды, в ней между атомами водорода и азота реализуется полярная ковалентная связь по обменному механизму; она сигма,  $\text{sp}^3$ ; общие электронные пары смещены к атому азота и на атоме кислорода локализуется положительный заряд, за счет которого один из атомов водорода одной молекулы втягивается в электронную оболочку атома азота другой молекулы, т.е. возникает водородная связь по схеме:  $\text{H}_3\text{N} \leftarrow \dots \text{H}^{\delta+} - \text{N}^{\delta-} \text{H}_2$  ( $\leftarrow \dots$  – схема водородной связи;  $\text{H}^{\delta+} - \text{NH}_2 \rightarrow$  – схема молекулы аммиака).  $M(\text{NH}_3) = 17$  г/моль

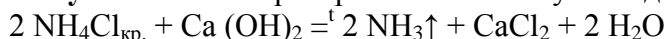
Аммиак – газ, с резким, душливым, специфическим запахом, легче воздуха (*почему?*) хорошо растворяется в воде (700 объемов в 1 объеме воды). Легко сжижается при увеличении давления или уменьшении температуры, превращаясь в твердое вещество. Легкая сжижаемость связана с тем, что между молекулами аммиака возможно образование водородной связи, с этим же связана и хорошая растворимость аммиака в воде, но в этом случае это связано с образованием водородных связей между молекулами аммиака и молекулами воды. Раствор аммиака в воде называют **аммиачной водой** или **нашатырным спиртом**.  $T_{\text{конд.}} = 239,4$  К).

### Химические свойства

1. Аммиак разлагается при нагревании:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  (*уравняйте*)
2. Реагирует с кислородом, при этом возможно образование азота, оксида азота(I) и оксида азота (II), а также воды. Практически важно вести процесс так, чтобы происходило образование NO, так как из этого оксида можно получить азотную кислоту, что имеет большое практическое значение. Это возможно, если реакцию вести в присутствии катализатора (платина, оксид хрома(III), оксиды ванадия); при  $700^\circ\text{C}$ :  
 $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$
3. При растворении в воде образует гидрат аммония и частично гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), т.е. реализуется равновесие:  
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гидрат аммиака)  $\rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ;  
Гидроксид аммония обладает всеми свойствами оснований. Он слабый электролит, реагирует с некоторыми солями, образуя комплексные соединения.
4. Взаимодействует с кислотами, образуя соли аммония:  
 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$  (хлорид аммония, **нашатырь**)
5. Взаимодействует с растворами некоторых солей, образуя комплексные соли:  
 $\text{CuCl}_2 + 4 \text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  [хлорид тетраамминомеди(II)]
6. Реагирует с органическими веществами:  
 $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$  (аминоуксусная кислота)
7. Аммиак взаимодействует с некоторыми металлами, образуя в зависимости от условий протекания реакций амиды или нитриды металлов:  
 $2 \text{Al} + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{H}_2 + 2 \text{AlN}$  (нитрид алюминия);  
 $2 \text{K} + 2 \text{NH}_3 = \text{H}_2 + 2 \text{KNH}_2$  (амид калия)
8. При высоком давлении и  $T = 453$  К реагирует с  $\text{CO}_2$ , образуя **мочевину (карбамид)**:  
 $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_2)_2 \text{CO}$
9. Аммиак – активный восстановитель, поэтому способен восстанавливать металлы из оксидов:  $2 \text{NH}_3 + 3 \text{CuO} = 3 \text{Cu} + \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Аммиак проявляет и другие химические свойства.

**Получение.** В лаборатории аммиак получают действием щелочей на соли аммония:

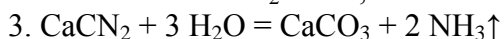
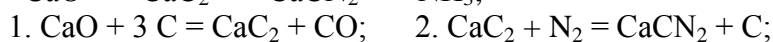
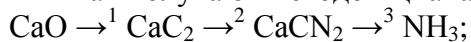


Эта реакция протекает и в растворах при нагревании.

В промышленности аммиак получают синтезом азота и водорода (уравнения и условия протекания см. 9.13, свойство 2).

При производстве аммиака используются следующие принципы, научного химического производства; принцип противотока, теплообмена, наибольшей поверхности соприкосновения реагентов, непрерывности процесса, оптимальных условий (температур, давления), использования катализаторов, циркуляции (состоит в том, что азот и водород, не вступившие в реакцию, отделяются от аммиака и при помощи циркуляционного насоса возвращаются в колонку синтеза).

Аммиак получают методом цианамидного синтеза: Общая схема процесса:



Недостатком этого метода является необходимость использования карбида кальция – довольно дорогого и неудобного в эксплуатации соединения (самопроизвольно разлагается при контакте с атмосферным воздухом за счет взаимодействия с парами воды, содержащимися в нем). Получают аммиак при коксовании угля как побочный продукт.

**Применение аммиака, нахождение в природе.** Аммиак находит широкое применения в деятельности человека. Его используют для получения аммиачной воды или нашатырного спирта, применяемого в медицине. Большая часть аммиака используется для синтеза азотной кислоты. Применяют его для получения солей аммония (хлорида, сульфата, нитрата, карбоната аммония, аммофоса). Жидкий аммиак можно использовать как ценное азотное удобрения и для модификации кормов для крупного рогатого скота. Применяют аммиак в производстве мочевины, а также пищевой соды аммиачным способом. Находит применения в холодильной промышленности и других отраслях народного хозяйства (например, в органическом синтезе и т.д.).

В природе аммиак в свободном виде в больших количествах не встречается. Он получается при разложении мочевины, являющейся продуктом выделения животных и человека и полностью утилизируется в природных условиях (поглощается природным почвенным поглощающим комплексом или разлагается на азот и водород).

В больших количествах аммиак токсичен для человека и животных, в чем состоит его негативная экологическая роль. Аммиак является источником связанного азота в аммонийной форме, легко усваивается растениями, в чем состоит его позитивная экологическая роль.

#### 9.14.2. Гидроксид аммония.

**Общая характеристика и физические свойства.** Продукт взаимодействия аммиака с водой называется *гидроксидом аммония*. Молекула аммиака соединяется с молекулой воды за счет донорно-акцепторной связи и формулу этого вещества можно записать или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , или  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Эти формулы отражают два состояния аммиака в водном растворе и между этими состояниями реализуется химическое равновесие. Это слабый электролит, но хорошо растворимое в воде вещество. Существует только в водном растворе. Разбавленные водные растворы аммиака называют «*нашатырным спиртом*». Так как из этих растворов легко выделяется аммиак, то «нашатырный спирт» имеет запах аммиака (никакого отношения к классу спиртов это вещество *не имеет*). Плотность этого вещества *меньше* 1 и она тем меньше, чем больше концентрация аммиака в растворе.

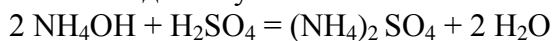
#### **Химические свойства**

1. В растворе реализуется равновесие (см. 9.14,2, свойство 3).

2. Изменяет окраску индикаторов (фенолфталеин – малиновый, метилоранж – желтый, лакмус – синий) – *почему?*

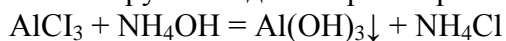


2. Взаимодействует с кислотами:

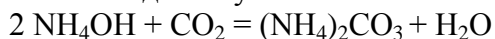


3  $\text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$  (аммофос – смесь гидро- и дигидрофосфатов аммония в отношении 1:1)

3. Реагирует с водными растворами солей



4. Взаимодействует с кислотными оксидами:



5. Взаимодействует с некоторыми солями (подобно аммиаку), образуя комплексные соли:  $4 \text{NH}_4\text{OH} + \text{CuCl}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Гидроксид аммония проявляет и другие свойства.

**Получение, применение.** Гидроксид аммония получают при растворении аммиака в воде. Его используют в медицине (при обмороках), как реактив в химических лабораториях, как удобрение и др.

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему молекула аммиака имеет форму пирамиды?
2. Почему аммиак очень хорошо растворяется в воде и легко сжижается?
3. Окислителем или восстановителем является аммиак (обоснуйте, проиллюстрировав его уравнением химической реакции)?
4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих использование аммиака в практической деятельности (в бытовой и в вашей будущей профессиональной деятельности).
5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль аммиака.
6. Что общего в химических свойствах гидроксида аммония и аммиака, почему?
7. Что такое «нашатырный спирт» (приведите два обоснованных примера его применения)?
8. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида аммония и аммиака с фосфорной и серной кислотами (для каждой кислоты по два уравнения); поясните, можно ли получить фосфат аммония, обоснуйте свое мнение.

## 9.15. Оксиды азота.

### 9.15.1. Номенклатура оксидов азота.

Азот образует несколько оксидов:  $N_2O$  – оксид азота(I), веселящий газ, монооксид диазота, закись азота;  $NO$  – монооксид, оксид азота(II), окись азота;  $NO_2$  – двуокись, диоксид, оксид азота (IV);  $N_2O_4$  – димер диоксида азота, тетраоксид диазота;  $N_2O_3$  – оксид азота(III), полутриоксид азота, триоксид диазота, азотистый ангидрид;  $N_2O_5$  – оксид азота(V), азотный ангидрид, полупентаксид азота, пентаоксид диазота.

В практическом отношении наибольшее значение имеют оксид азота(II) и оксид азота(IV).

### 9.15.2. Оксид азота(II).

Монооксид азота – газ, без цвета и запаха, немного тяжелее воздуха, ядовит.

Это несолеобразующий оксид. Его главное химическое свойство – взаимодействие с кислородом при обычных условиях:  $2 NO + O_2 = 2 NO_2$

Он реагирует с диоксидом азота, образуя оксид азота (III):



Монооксид азота окисляет металлы:  $2NO + 2Cu = 2 CuO + N_2$

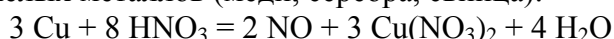
В определенных условиях из монооксида азота можно получить азотную кислоту:



Для этого оксида характерны и другие свойства.

Оксид азота(II) получают различными способами.

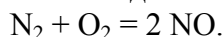
В лаборатории его можно получать действием на разбавленную азотную кислоту тяжелых металлов (меди, серебра, свинца):



В промышленности  $NO$  получают каталитическим окислением аммиака (температура  $800^\circ C$ , катализатор – платина: при определенной скорости движения аммиачно-воздушной смеси через контактный аппарат):

$4 NH_3 + 5 O_2 = 4 NO + 6 H_2O$  [побочными продуктами этой реакции являются азот и оксид азота(I)].

В природе монооксид азота получается при грозовых разрядах, в зоне разряда, при температуре  $3000^\circ C$ . В этих же условиях оксид азота(II) можно получать в лаборатории:



Экономически эта реакция не выгодна, поэтому в промышленности используют окисление аммиака, однако экологическая роль этой реакции очень велика, так как она является источником пополнения связанного азота в почве (*почему?*).

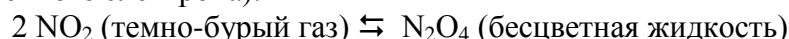
Главная область применения монооксида азота – синтез азотной кислоты. Его используют и как реактив в лабораториях.

### 9.15.3. Диоксид азота.

Оксид азота(IV) – бурый газ с резким специфическим запахом. Ядовит. Тяжелее воздуха (*почему? Докажите расчетом*).

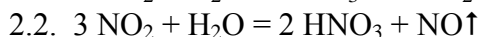
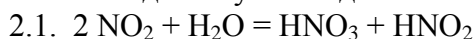
Наиболее важными химическими свойствами этого газа являются:

1. Диоксид подвергается димеризации (взаимодействие двух молекул за счет наличия в диоксиде неспаренного электрона):

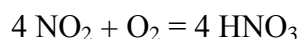


Эту реакцию удобно использовать для изучения смещения равновесия: при нагревании димер превращается в мономер и цвет вещества становится более темным; при охлаждении – наоборот.

2. Взаимодействует с водой



2.3. В присутствии кислорода эта реакция протекает по уравнению:



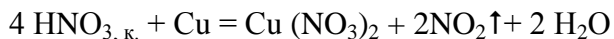
3. Реагирует со щелочами:  $2 \text{NO}_2 + 2 \text{KOH} = \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$  (нитрит-нитратные щелока)

4. Окисляет металлы:  $2 \text{NO}_2 + 4\text{Cu} = 4 \text{CuO} + \text{N}_2$

Диоксид азота проявляет и другие свойства

Получают диоксид азота следующими способами:

1. В лаборатории его можно получить взаимодействием концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами:



2. В промышленности и лаборатории диоксид можно получать взаимодействием монооксида азота с кислородом воздуха (см. выше).

Оксид(IV) применяют в синтезе азотной кислоты, при получении нитрит-нитратных щелоков (смеси солей азотной и азотистой кислот).

Оксиды азота относятся к веществам, отрицательно влияющим на окружающую среду. В небольших количествах оксид азота(II) всегда получается в природе и является естественным источником пополнения связанного азота. Попадание больших количеств этого оксида в атмосферу (что наблюдается при производстве азотной кислоты, при сжигании топлива и т.д.), оказывает вредное воздействие из-за токсичности диоксида азота (а он образуется из монооксида) и, кроме того, потому, что диоксид азота растворяясь в капельно-жидкой воде (в облаках) и реагируя с ней в присутствии кислорода, образует кислоту, которая проливается в виде кислых дождей, которые негативно воздействуют и на почвы, и на жилища, на памятники архитектуры и т.д. Поэтому стоит задача максимального улавливания оксидов азота с целью предотвращения их попадания в атмосферу; кроме этого достигается задача более полного использования сырья.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите известные оксиды азота, запишите их молекулярные формулы.
2. Проявляет ли азот валентность I в монооксиде диазота (веселящем газе; ответ обоснуйте)?
3. Запишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства диоксида азота, поясните, является ли он типичным солеобразующим оксидом(ответ обоснуйте).
4. Приведите обоснованные примеры применения оксидов азота.
5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль оксидов азота.



## 9.16. Азотная кислота.

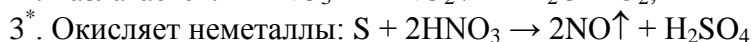
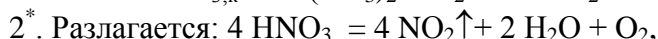
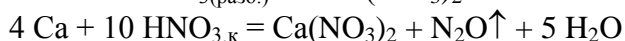
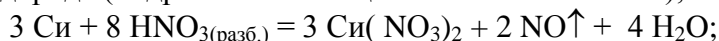
**Общая характеристика:** Эмпирическая формула –  $\text{HNO}_3$ ;  $M(\text{HNO}_3) = 63$  г/моль.

В молекуле азотной кислоты между атомами водорода и кислорода связь ковалентная, полярная по обменному механизму, сигма, s-p-; общие электронные пары смещены к атому кислорода. Между атомами азота и кислорода возникает 5 химических связей. Одна из них ионная – атом кислорода (один из трех) заряжен отрицательно, а атом азота – положительно. Остальные четыре связи – полярные, ковалентные, общие электронные пары смещены к атомам кислорода; из этих четырех связей одна связь пи- и три – сигма-связи, p-q-, так как в атоме азота реализуется  $sp^2$ -гибридизация; все связи образованы по обменному механизму (рассмотрены химические связи для крайних форм молекулы, выраженных формулами II или III).

**Физические свойства.** Азотная кислота – бесцветная жидкость, кислого вкуса, с едким запахом, без цвета. Однако концентрированная кислота имеет желтоватый цвет и резкий запах, что связано с частичным её разложением и образованием диоксида азота; дымит на воздухе, гигроскопична. Для кислоты 63%-ной концентрации  $\rho = 1,43$ . Смешивается с водой в любых отношениях.

**Химические свойства.** Это типичная кислота. Она диссоциирует, взаимодействует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами, с солями (*напишите* соответствующие уравнения реакций в трех формах). Азотная кислота имеет и свои особенности:

1\*. Является окислительной кислотой, т.е. взаимодействуя с металлами, не образует водорода (подробнее см. общие свойства металлов);

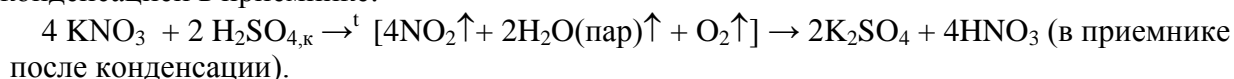


4\*. Реагирует с органическими веществами:



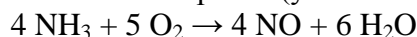
Азотная кислота проявляет и другие химические свойства

**Получение.** В лаборатории азотную кислоту, как правило, не получают, так как используют промышленные препараты. Её можно получить при взаимодействии кристаллических нитратов с концентрированной серной кислотой и последующей её конденсацией в приемнике:



В промышленности её получают при окислении аммиака по стадиям:

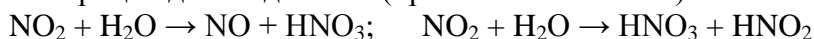
1. Окисление аммиака в контактных аппаратах (условия см. аммиак):



Эту реакцию в промышленных условиях впервые осуществил И.И. Андреев, предложив окислять аммиак воздухом на катализаторе – платиновой сетке.

2. Окисление монооксида в диоксид – протекает самопроизвольно при обычных условиях:  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$

3. Сорбция диоксида азота (протекает по схемам):



Промышленное получение азотной кислоты осуществляется по технологической схеме: очищенные аммиак и воздух смешиваются, поступают в контактный аппарат, где аммиак окисляется и полученная смесь поступает в серию сорберов (поглотителей), последний из которых орошается раствором щелочей для того, чтобы оксиды азота полностью были поглощены. Азотная кислота собирается в приемники из первых поглотителей.

Полученная кислота является разбавленной (40-60%-ной). Концентрированную азотную

кислоту (96-98%-ную) получают перегонкой смеси азотной и концентрированной серной кислот.

**Применение.** В свободном состоянии азотная кислота в природе не встречается. Она находит применение в производстве азотных удобрений, взрывчатых и лекарственных веществ, красителей, пластмасс, искусственных волокон и других химических соединений, в осуществлении процессов органического синтеза, как реактив в химической лаборатории и т.д.

**Задания для самостоятельной работы.**

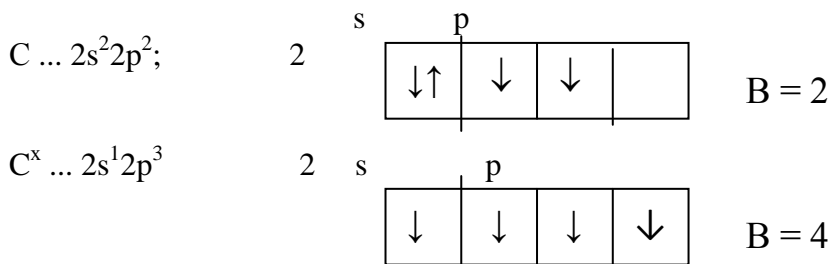
1. Почему концентрированная азотная кислота имеет бурый цвет и резкий удушливый запах?
2. Почему азотная кислота является окислительной кислотой?
3. Напишите уравнения, лежащие в основе получения азотной кислоты из аммиака.
4. Кратко охарактеризуйте экологическую роль производства азотной кислоты.
5. Охарактеризуйте азотистую кислоту.

### 9.17. Углерод как химический элемент и простое вещество

Углерод находится в IV группе, главной (A) подгруппе втором ряду, 2-ом периоде. Об углероде в периодической системе имеются сведения: химический знак – C (одна буква латинского названия углерода, показывающая, что элемент называется углерод, один его атом и 12 мас. ч);  $A_{r,C} = 12$  (относительная атомная масса, т.е. масса атома «C», выраженная в аем, показывающая, что масса его атома в 12 раз больше массы одной аем, или наличие в ядре атома 12-ти нуклонов); порядковый № (C) = 6 (в ядре атома «C» содержится 6 протонов, а в электронной оболочке – 6 электронов).  $M_{(C)} = 12$  г/моль. (схему, электронную, и полную электронно-графическую формулы изобразите самостоятельно).

Углерод проявляет валентность II и IV, и бесконечное множество степеней окисления.

Краткие электронные и графические формулы:



В атомах углерода реализуется  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизация, поэтому в свободном состоянии углерод образует несколько аллотропных видоизменений: алмаз ( $sp^3$ -), графит ( $sp^2$ -), карбин ( $sp$ -)

**Физические свойства** (зависят от аллотропного видоизменения).

*Алмаз* – самое твердое из всех природных веществ, кристаллическое, прозрачное, способное преломлять лучи света (вызывает «игру света») за что очень ценится. Алмаз – эталон твердости по шкале твердости его твердость равна 10. Он плохо проводит тепло и электрический ток. Эти свойства связаны с его кристаллической структурой (см. рис. 9.), так называемый «кубический алмаз». Существует и «гексагональный алмаз», который отличается от «кубического» формой кристаллической решетки.

*Графит* – темно-серое, мягкое вещество с металлическим блеском хорошо проводит электрический ток, очень тугоплавко (схема кристаллической решетки см. рис. 9.).

*Карбин* – черные твердые вещества; существует две модификации карбина: *альфа*-карбин («...-C≡C-C≡C-...») и *бета*-карбин («...=C=C=C=C=...»), состоящие из линейных полимеров.

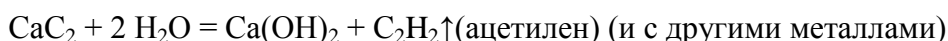
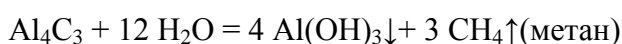
*Черный* (аморфный) углерод – пористое вещество черного цвета, например сажа, кокс, древесный уголь. В природе встречается бурый и каменный уголь, наиболее ценной модификацией, которого является антрацит. Модификации углерода способны превращаться друг в друга (см. получение углерода).

**Химические свойства.**

1\*. Углерод реагирует с металлами:



Из карбидов металлов при действии на них кислот или воды образуются либо метан, либо ацетилен:



2\*. Реагирует с неметаллами:

2\*.1. С водородом, образуя метан:  $C + 2 H_2 \rightarrow {}^{t, Ni} CH_4$  (метан)

2\*.2. С кислородом:  $C + O_{2, \text{избыток}} = CO_2 \uparrow$ ;  $2C_{\text{избыток}} + O_2 = 2CO \uparrow$

2\*.3 С хлором  $C + 2 Cl_2 = CCl_4$  (и с другими неметаллами)

3. Взаимодействует с оксидами:

3\*.1. С оксидом кальция:  $CaO + 3 C = CaC_2$  (карбид кальция) +  $CO \uparrow$ ;

3\*.2. С диоксидом кремния:  $2 C + SiO_{2, \text{избыток}} = 2 CO \uparrow + Si$ ;

$SiO_2 + 3C_{\text{избыток}} = 2 CO \uparrow + SiC$  (карбид кремния, карборунд – вещество, по твердости напоминающее алмаз);

3\*.3. С диоксидом углерода:  $CO_2 + C = 2 CO \uparrow$

3\*.4. С водой:  $C + H_2O = CO \uparrow + H_2 \uparrow$  (*водяной газ*: смесь CO и H<sub>2</sub> в отношении 1:1). [и с другими оксидами].

4\*. Окисляется окислительными кислотами:

4\*.1. Концентрированной азотной кислотой:



4\*.2. Концентрированной серной кислотой:

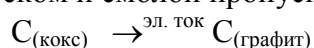


Углерод проявляет и другие химические свойства.

**Получение.** Углерод (графит, алмаз) можно получать из природных источников. В настоящее время их получают и искусственным путем: алмаз получают из графита по схеме:  $C_{\text{(графит)}} \rightarrow C_{\text{алмаз}}$

Синтетические алмазы (*фианиты*) с успехом заменяют природные алмазы как в технике, так и в ювелирном деле. При нагревании алмаза, происходит образование графита.

Графит превращается в алмаз при 3000 °С и давлении от 7000 до 10000 мПа. без доступа воздуха Его можно получить из кокса, для чего через смесь зерненного кокса с песком и смолой пропускают переменный ток большой силы в течение 24-36 часов:



Углерод в виде сажи получают при термическом разложении углеводородов:  $C_2H_2 \rightarrow C \downarrow + H_2$  или  $C_3H_8 \rightarrow 3 C \downarrow + 4 H_2$  и т.д.

Аморфный углерод в форме древесного угля получают при термическом разложении древесины. После соответствующей обработки из древесного угля получают активированный уголь, являющийся прекрасным адсорбентом.

Природными смесями углерода с другими веществами (как с органическими, так и неорганическим) являются торф, бурый и каменный угли. Из этих смесей, в частности из каменных углей, путем их переработки получают чистый углерод в форме кокса.

**Применение.** Алмаз применяют в буровой технике для изготовления приборов для резания стекла, для изготовления шлифовальных порошков, применяется в ювелирном деле (шлифуя алмазы получают бриллианты). *Графит* используют в электротехнике, при электролизе, в технике для изготовления карандашей и т.д. *Сажу* применяют для изготовления типографской краски; при вулканизации резины. Кокс применяют как топливо и как восстановитель в доменном производстве. *Уголь* (бурый, каменный и антрацит) является топливом и сырьем в коксохимическом производстве. Из *древесины* получают древесный уголь, из, которого после соответствующей обработки получают активированный уголь, применяемый в качестве адсорбента.

*Примечания.*

1. **Адсорбенты** – вещества, способные адсорбировать растворенные и газообразные вещества

2. **Адсорбция** – поглощение поверхностью твердого или жидкого вещества газообразных или растворенных веществ. Она широко применяется для очистки веществ, для защиты дыхательных путей от ядовитых соединений (противогазы), в медицине для поглощения вредных продуктов обмена и т.д.

**Нахождение в природе.** Углерод в природе встречается как в свободном состоянии (графит, алмаз) так и в виде химических соединений, как органических, так и неорганических. Все органические соединения содержат углерод. Наиболее важными углеродосодержащими неорганическими веществами являются карбонаты: карбонат кальция – мрамор, мел, известняк, исландский шпат; магнезит – карбонат магния, содержит карбонат железа(II) и другие карбонаты. Кроме того, углерод образует залежи каменного, бурого угля, входит в состав торфа, нефти, природных и попутных газов. Процент углерода в земной коре – 0,02% по массе.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Чем различается строение и свойства графита и алмаза? Почему их считают аллотропными видоизменениями углерода?

2. Почему углерод проявляет валентность два и четыре, но большое число степеней окисления (обоснуйте).

3. Напишите уравнения реакций, характеризующие его взаимодействие с разными металлами и неметаллами.

4. Приведите три обоснованных примера использования углерода человеком.

5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль химического элемента углерода.

## 9.18. Оксиды и гидроксид (угольная кислота) углерода.

### 9.18.1. Моноксид углерода (угарный газ).

#### Общая характеристика и физические свойства.

Углерод образует два оксида, одним из которых является оксид углерода(II) [моноксид углерода, угарный газ] – CO (эмпирическая); C = O – структурная (формальная, если принять расчетную валентность, которая в этом веществе у «С» равна двум, а так же то обстоятельство, что в невозбужденном состоянии атома «С» два неспаренных электрона; реально в «CO» ковалентность «С» равна «III», при этом 2 связи реализуются по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму и условно структурная формула монооксида углерода: C ≡ O, а электронная: «:C::: O:», при этом нужно помнить, что одна из связей – донорно-акцепторная (донор электронов – кислород, акцептор – углерод).

$M_{CO} = 28$  г/моль.

Угарный газ – вещество, без цвета, запаха и вкуса, плохо растворяется в воде. Сжижается при  $-192^{\circ}\text{C}$ , а при  $-205^{\circ}\text{C}$  затвердевает. Ядовит, что связано с его способностью взаимодействовать с гемоглобином крови (следует отметить, что CO легче реагирует с гемоглобином, чем O<sub>2</sub>, с чем и связано его отравляющее действие), поэтому в тканях возникает «кислородное голодание».

**Химические свойства.** Угарный газ является восстановителем (в реакциях с окислителями).

1. Реагирует с кислородом:  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ;  $\Delta H = -283$  КДж (взяты молярные соотношения; термохимическое уравнение)

2. Взаимодействует с оксидами:  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 \uparrow$

3. Реагирует с хлором:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$  (фосген).

Оксид углерода(II) может быть окислителем (реагируя с восстановителями)

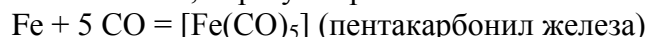
4. При  $400^{\circ}\text{C}$  и давлении 300 мПа взаимодействует с водородом:



5. Реагирует с аммиаком:  $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$  (циановодород; его раствор – это сильнейшим яд – синильная кислота).

6. При нагревании взаимодействует со щелочами, образуя формиаты (соли муравьиной кислоты):  $\text{CO} + \text{KOH} = \text{KCOOK}$  (формиат калия)

7. Взаимодействует с металлами, образуя карбонилы:



Угарный газ реагирует и с другими веществами.

**Получение, применение, экологическая роль.** Угарный газ является самым дешевым восстановителем, поэтому его применяют в доменном процессе как восстановитель. Его используют для изготовления искусственного газообразного топлива; как сырье в органическом синтезе. Однако следует отметить, что CO является экологически вредным веществом, поэтому в настоящее время ведутся работы по замене его в доменном процессе на водород, но эти работы находятся в стадии исследования.

Моноксид углерода образуется при неполном сгорании топлива и особенно много при нарушениях работы автомобильного двигателя, за счет чего происходит сильное загрязнение атмосферы.

В лаборатории CO получают при разложении муравьиной и щавелевой кислот:



В промышленности оксид углерода (II) получают взаимодействием углекислого газа с углеродом:  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$

### 9.18.2. Диоксид углерода

#### Общая характеристика, физические свойства и значение для организма.

Диоксид углерода, [оксид углерода (IV), двуокись углерода, углекислый газ]:  $\text{CO}_2$  (эмпирическая);  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  (структурная);  $:\text{O}::\text{C}::\text{O}:$

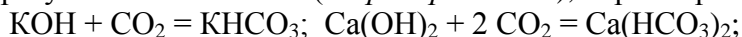
.. .. (электронная) формулы. Молекула диоксида линейна, так как у атома углерода реализуется sp-гибридизация. Между атомами «С» и «О» связь ковалентная, полярная, образована по обменному механизму, связей – 4, из них 2 две пи- и 2-сигма, q-p-связи.  $M(\text{CO}_2) = 44$  г/моль

Диоксид углерода – газ, без цвета, запаха и вкуса, тяжелее воздуха, поэтому его можно собирать в сосудах вытеснением воздуха; его можно «переливать» из одного сосуда в другой. Этот газ не поддерживает горения, что может служить качественным доказательством того, что этот газ – углекислый. При комнатной температуре, под давлением в 6,8 мПа сжижается, при охлаждении довольно легко твердеет и из него получается «сухой лед». Твердый углекислый газ (сухой лед) при обычных условиях *сублимирует* – переходит из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое, что используется для быстрого охлаждения продуктов питания.

### Химические свойства

1. Диоксид углерода – типичный кислотный оксид [*самостоятельно* напишите уравнения реакций взаимодействия оксида углерода(IV) с гидроксидом натрия (избыток), кальция (избыток), водой, оксидом кальция].

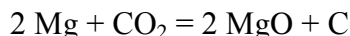
Представляет интерес взаимодействие  $\text{CO}_2$  в двойном избытке со щелочами, так как образуются кислые соли (*гидрокарбонаты*), хорошо растворимые в воде):



2. Углекислый газ взаимодействует с карбонатами в присутствии воды, образуя гидрокарбонаты:



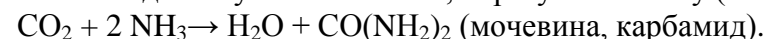
3. Оксид углерода (IV) может окислять активные металлы, например:



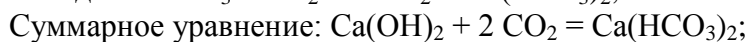
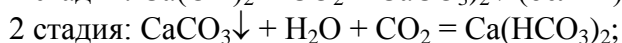
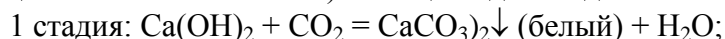
4. Вместе с водой  $\text{CO}_2$  принимает участие в фотосинтезе (суммарное уравнение фотосинтеза):

$6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{свет, хлорофилл}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$ ;  $\Delta H = 2843$  кДж (термохимическое уравнение; энергия Солнца поглощается)

5. Взаимодействует с аммиаком, образуя мочевины ( $180-200$  °С,  $p = 180-200$  мПа):



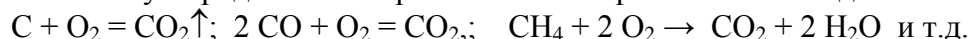
6. Взаимодействие углекислого газа с гидроксидом кальция, при котором сначала образуется осадок, растворяющийся при дальнейшем поглощении этого газа является *характерной реакцией* и на углекислый газ (если газ не известен; взята известковая вода) и на гидроксид кальция (если известно, что взят углекислый газ, а предполагаемое вещество гашеная известь). Реакция идет стадийно:



Углекислый газ проявляет и другие химические свойства.

**Получение, применение, экологическая роль.** В природных условиях и промышленности углекислый газ получают:

1. При сжигании углерода и его неорганических и органических соединений:



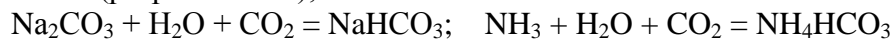
2. При разложении карбонатов:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$  и т.д.

3. При биологическом разложении останков организмов, при медленном окислении органических веществ, при дыхании и т.д.

В лаборатории углекислый газ получают в приборах для получения газов (в аппарате Киппа и других) из мрамора и соляной кислоты (концентрированная  $\text{HCl}$ : вода в отношении 1:3):  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

Углекислый газ широко используется для приготовления различных напитков (минеральные и фруктовые воды, шипучие вина, например, шампанское и т.д.), для охлаждения пищевых продуктов (сухой лед), для создания инертной атмосферы в целях предотвращения гниения (консервация продуктов питания).

Его применяют как реактив в химической лаборатории и при промышленном получении некоторых солей: питьевой и кальцинированной соды, гидрокарбоната аммония (разрыхлитель);



Оксид углерода(IV) – важнейший реагент в процессе получения кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) аммиачным способом:

$\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3\downarrow$  (в холодной воде, в присутствии хлорида аммония)

$2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (кальцинация; отсюда и название карбоната натрия – кальцинированная сода).

Экологическая роль углекислого газа состоит в его воздействии на органический мир Земли. В небольших количествах он безвреден для животных (и даже необходим для оптимальной реализации процессов газообмена), однако повышенные его концентрации оказывают отрицательное воздействие на организм животных и человека: 3%-ное содержание приводит к учащенному дыханию у человека; 10%-ное – вызывает потерю сознания и смерть, а 20%-ное – мгновенный паралич. Растения без углекислого газа существовать не могут, так как он – важнейшее вещество, без которого невозможен фотосинтез.

Велика роль диоксида углерода и в неорганической природе Земли. Под его воздействием происходит химическое выветривание. Углекислый газ в присутствии воды взаимодействует с природными и искусственными карбонатами, переводя их в растворимые гидрокарбонаты. Природные воды обогащаются гидрокарбонатами кальция и магния (двухвалентного железа и т.д.), становятся жесткими и это определенным образом влияет на качество природных вод и обеспечивает круговорот углерода в природе.

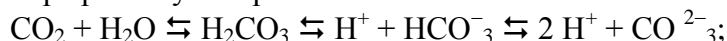
### 9.18.3. Гидроксид углерода (IV) – угольная кислота.

Угольная кислота, слабая, легколетучая, двухосновная в существе только в виде разбавленных растворов.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – молекулярная формула;  $\text{H} - \text{O} - \text{C} = \text{O}$

$\backslash \text{O} - \text{H}$  – графическая формула; электронную формулу напишите *самостоятельно*. Между атомами «Н» и «О» связь полярная, ковалентная, образована по обменному механизму, сигма, s-p-; между атомами «О» и «С» – полярная, ковалентная, по обменному механизму; из четырех связей одна является пи-, а три – сигма-связи; у атома «С» реализуется  $sp^2$ -гибридизация, поэтому анион  $\text{CO}_3^{2-}$  является плоской треугольной структурой.  $M(\text{H}_2\text{CO}_3) = 62$  г/моль.

Угольная кислота существует только в разбавленных водных растворах, а в более концентрированных растворах разлагается. Обладает химическими свойствами неокислительных кислот с тем отличием, что практически не взаимодействует с оксидами, нерастворимыми основаниями, большинством солей (кроме силикатов). Рассмотрим некоторые химические свойства этой кислоты.

1. В водном растворе реализуется равновесие:



2. Вытесняет кремниевую кислоту из силикатов:



3. Взаимодействует со щелочными металлами:  $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{K} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\uparrow$

Угольную кислоту получают взаимодействием углекислого газа с водой:





Как самостоятельное вещество угольная кислота не применяется, но она содержится в водных растворах углекислого газа и придает кислый вкус разным продуктам питания. Большое практическое значение имеют соли угольной кислоты (карбонаты и гидрокарбонаты, которые будут рассмотрены в обзоре химии металлов).

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Приведите различные названия оксида углерода, в котором валентность и степень окисления углерода равна двум.
2. Окислителем или восстановителем является угарный газ (обоснуйте уравнениями реакций).
3. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль монооксида углерода.
4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение угарного газа.
5. Поясните, почему углекислый газ можно переливать из одного сосуда в другой.
6. Поясните, почему углекислый газ относительно легко конденсируется (сжижается и становится твердым).
7. Докажите кислотный характер диоксида углерода.
8. Охарактеризуйте экологическую роль углекислого газа (на трех обоснованных примерах).
9. Почему сухой лед (что это такое) применяют для охлаждения и консервации пищевых продуктов?
10. В чем проявляется специфика свойств угольной кислоты и как это отражается на её свойствах?

## 9.19. Обзор химии кремния и его важнейших соединений.

### 9.19.1. *Кремний как химический элемент и простое вещество.*

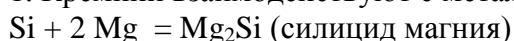
**Общая характеристика и физические свойства.** Кремний располагается в IV группе, главной (A) подгруппе, в 3 периоде, 3 ряду периодической системы. О нем в периодической системе имеются сведения: Si – химический знак (две буквы латинского названия, показывающие, что это кремний, один его атом и 28 мас. ч.);  $A_{r, Si} = 28$ , показывает, что масса атома кремния в 28 раз больше массы 1 аем, а в ядре атома содержится 28 нуклонов; № кремния – 14, т.е. в ядре атома содержится 14 протонов, а в электронной оболочке 14 электронов.  $M_{Si} = 28$  г/моль.

*Самостоятельно изобразите* схему, электронную (полную и краткую) и электронно-графическую (полную и краткую) формулы атома. Кремний проявляет С.О. = –4; 0; +4.

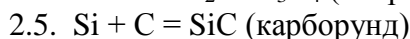
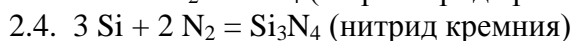
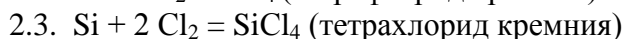
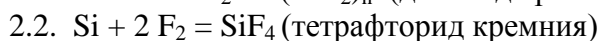
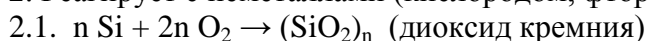
Кремний – твердое вещество, которое может находиться в кристаллическом ( $Si_{\text{крист}}$ ) или аморфном состояниях;  $\rho(Si_{\text{аморфн}}) = 2,33$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho(Si_{\text{крист}}) = 2,4$  г/см<sup>3</sup>. Кристаллический кремний имеет решетку, подобную таковой для алмаза. Это тугоплавкое вещество ( $t_{\text{пл}}^0 = 1480$  °С) с металлическим блеском и полупроводниковыми свойствами.

### **Химические свойства**

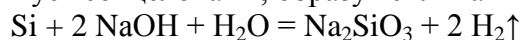
1. Кремний взаимодействует с металлами, образуя силициды:



2. Реагирует с неметаллами (кислородом, фтором и т.д.)



3. Кремний взаимодействует со щелочами, образуя силикаты



4. Реагирует с плавиковой кислотой (с другими кислотами не взаимодействует) при обычных условиях, так как тетрафторид кремния – газ и прочное химическое соединение (принципиальное отличие кремния от других неметаллов).  $Si + 4 HF = SiF_4\uparrow + 2 H_2\uparrow$

*Примечание:* аморфный кремний *реакционноспособнее*, чем кристаллический.

### **Получение, применение, нахождение в природе и экологическая роль**

В лаборатории кремний, как правило, не получают. В промышленности получают как аморфный, так и кристаллический кремний.

1. При действии на кремнезем (диоксид кремния) магнием получают аморфный кремний:



2. При взаимодействии кремнезема с углеродом получается кристаллический кремний:



Кремний применяют в электронике, при производстве электронно-вычислительных машин (ЭВМ), так как он обладает полупроводниковыми свойствами, а также как легирующий компонент при изготовлении особых сортов стали (кислотостойких сталей), для получения некоторых соединений кремния, для изготовления солнечных батарей и др.

Кремний – «царь» неорганической природы. Он занимает второе (после кислорода) место по распространению в литосфере (29,5 % по массе). Встречается в виде соединений. Наиболее распространенное соединение – диоксид кремния ( $SiO_2$ ) в форме различных природных модификаций (кварцевый песок, диатомит, горный хрусталь и т.д.). Кремний входит в состав гранита, каолина, глин, различных видов слюды, силикатных и алюмосиликатных минералов. Кремний также входит в состав живых организмов, например диатомовых водорослей, образуя их скелет; после гибели этих водорослей накапливаются месторождения диатомита или трепела Много кремния содержится в тканях хвощей.

Кремний образует большое разнообразие химических соединений, в том числе и органических, которые называются кремнийорганическими соединениями.

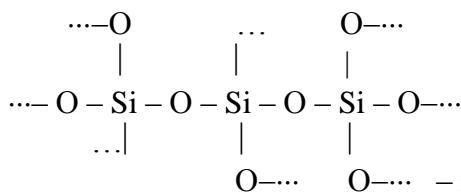
#### Задания для самостоятельной работы.

1. Поясните, чем атом углерода отличается от атома кремния и как это отражается на свойствах последнего.
2. Поясните, почему химическая активность аморфного кремния больше таковой для кристаллического.
3. Приведите три примера, иллюстрирующих химические свойства кремния.
4. Поясните, почему кремний реагирует с плавиковой кислотой.
5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение кремния.
6. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих роль кремния. экологическую роль кремния.

#### 9.19.2. Диоксид кремния.

##### Общая характеристика и физические свойства

Двуокись кремния, оксид кремния(IV), диоксид кремния – неорганический полимер, поэтому его свойства (физические и химические) резко отличаются от таковых для двуокиси углерода.  $(\text{SiO}_2)_n$  – эмпирическая формула.



– графическая формула

полимера диоксида кремния (кварцевого песка, горного хрусталя и т.д.)

Диоксид кремния образует много кристаллических модификаций. Полимерные звенья могут иметь форму тетраэдра, а могут иметь и другие формы. Тетраэдрические элементарные звенья могут объединяться в сложные пространственные структуры полимеров линейного или трехмерного строения. Поэтому существует несколько кристаллических модификаций диоксида кремния, наиболее важным среди которых являются кварц, тридимит, кристобалит, которые в свою очередь разделяются на разные модификации.

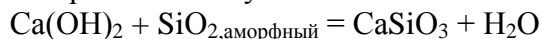
Кроме кристаллических модификаций диоксид кремния может существовать в стеклообразном аморфном состоянии и образовывать порошкообразное аморфное вещество (диатомит или трепел).

Диоксид кремния это кристаллическое, стеклообразное или аморфное вещество, твердое, хрупкое, плавится при  $1713^\circ\text{C}$ , нерастворимое в воде и других растворителях, имеет различную плотность в зависимости от модификации. Не имеет запаха, бесцветно, иногда окрашено, но это связано с наличием различных примесей.

##### Химические свойства

Двуокись кремния – кислотный оксид и для него характерны все химические свойства этих оксидов.

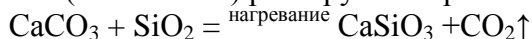
1. Реагирует со щелочами при обычных условиях:



С гидроксидами щелочных металлов эта реакция идет при нагревании, при этом аморфный оксид кремния(IV) более активно вступает в химическую реакцию, чем кристаллический.

2. Взаимодействует с осно'вными и амфотерными оксидами (пример приведите самостоятельно).

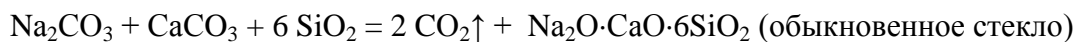
3. При сильном нагревании (сплавление) реагирует с карбонатами, образуя силикаты:



Аналогично реагирует с сульфитами.

4. В отличие от других кислотных оксидов, взаимодействует с плавиковой кислотой:  
 $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4\uparrow$  (тетрафторид кремния); эта реакция называется *«реакцией травления стекла»*,

5. Диоксид кремния, взаимодействуя со смесью различных карбонатов, образует *«обыкновенное стекло»*:



С водой диоксид кремния не реагирует (*кремниевые кислоты нерастворимы*).

### Получение, применение, экологическая роль

В промышленности и лаборатории диоксид кремния химическим путем не получают. Практически чистым диоксидом кремния является кварцевый песок, который можно разделить и выделить оксид кремния(IV) в более чистом виде. В природе этот оксид образует кристаллы горного хрусталя, а также окрашенные формы этого минерала: аметист (кристаллы фиолетового цвета), агат, яшму и другие разновидности. Эти минералы являются полудрагоценными и используются в ювелирном деле и изобразительном искусстве, для изготовления хрустальной посуды и т.д.

Кварцевый песок используют как наполнитель при изготовлении мелкозернистых и других бетонов, применяемых в строительстве. Большие количества кварцевого песка расходуют при изготовлении обыкновенного стекла, силикатного кирпича и т.д.

Кремень можно использовать для добывания огня, когда нет спичек и человек находится в состоянии автономного существования.

Экологическая роль диоксида кремния состоит в том, что он может быть субстратом для живых организмов различного уровня развития. Он индифферентен по отношению к живым организмам, но может механически загрязнять территорию.

### 9.19.3. Гидроксиды кремния.

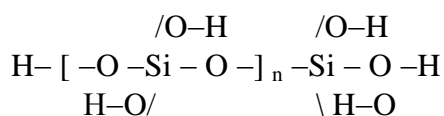
Существует несколько форм гидроксидов:

1.  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  или  $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (ортокремневая кислота)

2.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (метакремниевая кислота)

3.  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  или  $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (двуметакремниевая кислота) и т.д.

Кремниевые кислоты (кроме тех, которые содержат 1 атом кремния) – полимеры, структуру которых можно изобразить схемой:



Кремниевые кислоты нерастворимы в воде и представляют собой коллоидные системы – *гели* (в концентрированных растворах) или *золи* (в разбавленных растворах).

### Химические свойства

1. В системе «вода – метакремниевая кислота» реализуется равновесие:

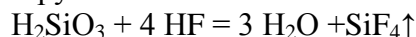


Метакремниевая кислота слабее угольной.

2. Разлагается при нагревании:  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\text{H}}$   $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  (в определенных технологических условиях образуется *силикагель* – аморфный диоксид кремния с большой поверхностью; хороший *адсорбент*).

Другие, типичные для кислот свойства, кремниевая кислота *не проявляет*.

3. Кремниевые кислоты реагируют с плавиковой кислотой:



**Получение и применение кремниевых кислот.** Кремниевые кислоты получают воздействием сильных кислот водные растворы растворимых силикатов:

$K_2SiO_3 + 2 HCl = H_2SiO_3 \downarrow + 2 KCl$  (для мета-кислоты);  
 $(n-1) H_2O + K_2SiO_3 + 2 HCl \rightarrow 2 KCl + SiO_2 \cdot n H_2O \downarrow$  [образуется или гель (студень) смеси кремниевых кислот различного состава].

Гель из кремниевых кислот применяют для приготовления *силикагеля* – обезвоженного геля кремниевых кислот, т.е. диоксида кремния с большой поверхностью. Силикагель является ценным адсорбентом, который используют для очистки различных веществ.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Поясните, почему физические свойства диоксида кремния сильно отличаются от таковых для диоксида углерода.
2. Реагирует ли диоксид кремния с водой, почему?
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия диоксида кремния с карбонатом и сульфатом калия, поясните, почему эти реакции возможны.
4. Напишите уравнение реакции «травления стекла» (почему эта реакция возможна).
5. Приведите два обоснованных примера использования диоксида кремния.
6. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль диоксида кремния
7. Почему гель, образовавшийся в реакции соляной кислоты с метасиликатом натрия, является неорганическим полимером; запишите схему его строения.
8. Можно ли получить кремниевые кислоты реакцией диоксида кремния с водой, почему?
9. Чем различаются свойства угольной и метакремниевой кислот (объясните исходя из их строения).
10. Напишите схемы реакций получения силикагеля из метасиликата натрия; приведите один обоснованный пример использования силикагеля.

## 9.20. Обзор общих свойств металлов и способов их получения

### 9.20.1. *Общие сведения о металлах и их физических свойствах.*

**Металлами** (металлическими химическими элементами) называют такие элементы, атомы которых в свободном состоянии на внешнем слое электронной оболочки атома имеют 1–3 электрона; в химических процессах они отдают электроны, проявляют положительную степень окисления, от «+1» до «+3», являясь восстановителями; типичным металлам соответствуют оксиды и гидроксиды, обладающие основными свойствами. Металлы находятся в начале периодов, занимают левую верхнюю часть периодической системы.

В свободном состоянии металлические химические элементы образуют простые вещества, называемые металлами, которые характеризуются рядом общих физических и химических свойств. Рассмотрим некоторые **общие** физические свойства. Металлы по агрегатному состоянию – твердые вещества (кроме ртути) [их твердость различна; существуют металлы, которые режутся ножом, есть металлы, по твердости близкие к алмазу]. Они имеют металлический блеск, ковкие, пластичны, тепло- и электропроводны, являются кристаллическими телами. Общность физических и ряда химических свойств связана с тем, что металлы имеют металлическую решетку, в которой осуществляется металлическая связь (см. рис. 3.16).

### 9.20.2. *Общие химические свойства металлов.*

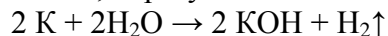
1\*. Металлы взаимодействуют с неметаллами (галогенами, кислородом, халькогенами, азотом, фосфором, углеродом, кремнием).

*Примечания:* 1. Железо и хром, реагируя с галогенами, проявляют  $V = III$ , с кислородом образуют смесь оксидов, валентность в которых равна II и III, при реакции с серой  $V = II$ ;

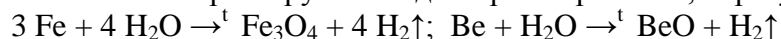
2. Щелочные металлы в реакциях с кислородом, образуют пероксиды типа  $Na_2O_2$  и  $K_2O_4$ .

2\*. Реагируют с водой:

2\*1. Металлы I и II групп, главных (A) подгрупп взаимодействуют с водой при обычных условиях, образуя щелочь и водород (кроме бериллия и магния);



2\*2. Металлы реагируют с водой при нагревании, образуя оксид и водород:



2\*3. Алюминий при обычных условиях с водой не реагирует, так как его поверхность покрыта плотной оксидной пленкой, но в присутствии ртути или щелочей реакция протекает с образованием гидроксида алюминия и (уравнение реакции – *самостоятельно*)

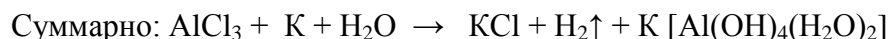
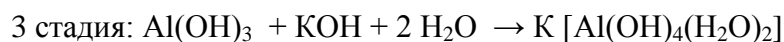
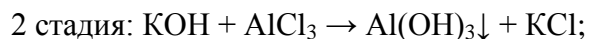
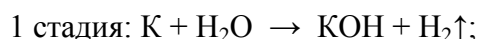
2\*4. Ряд металлов (Ag, Au, Pt, и др.) **не реагирует** с водой.

2\*5. Некоторые металлы корродируют в воде, если она содержит кислород и другие коррозионно-активные примеси (железо, медь и др.).

3\*. Металлы взаимодействуют с водными растворами солей, согласно ряду напряжений:  $Cu + 2AgNO_3 = 2Ag + Cu(NO_3)_2$ ;

*Примечания:* 1. Железо в этих реакциях проявляет  $V=2$ ;

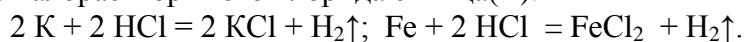
2. Щелочные и щелочноземельные (кроме магния и бериллия) не вытесняют другие металлы из водных растворов солей, так как взаимодействуют с водой; реакция может протекать в несколько стадий. Если взять соль металла, которому соответствует амфотерный гидроксид, то реакция будет протекать в 3 стадии:  $AlCl_3 + K \rightarrow$



(*самостоятельно* уравняйте схемы всех процессов).

4\*. Металлы реагируют с кислотами (необходимо знать, как взаимодействуют металлы с соляной, серной и азотной кислотами – с разбавленными и концентрированными).

4\*.1. Соляная кислота любых концентраций является неокислительной, поэтому взаимодействует только с теми металлами, которые имеют электродный потенциал более отрицательный, чем у водорода; разбавленная соляная кислота не взаимодействует с оловом и свинцом, так как активность этих металлов очень мала, а на поверхности свинца образуется пленка малорастворимого хлорида свинца(II).



4\*2. Серная кислота:

4\*2.1. *Разбавленная* серная кислота является неокислительной, поэтому реагирует с металлами подобно HCl;

4\*2.2. *Концентрированная* серная кислота является окислительной и реагирует с металлами по схемам:

1°. Алюминий, железо, титан, кобальт, никель, марганец, олово, хром не взаимодействуют с концентрированной серной кислотой, так как происходит их пассивация;

2°. Цинк, бериллий образуют с этой кислотой соль, воду, серу, сероводород и диоксид серы;

3°. При действии концентрированной серной кислоты на серебро, медь, ртуть получается соль и диоксид серы, вода;

4°. С металлами I и II групп, главных (A) подгрупп концентрированная серная кислота образует соль, воду и сероводород;

5°. Свинец реагирует с этой кислотой, только тогда, когда её концентрация больше 75%-в, при этом получается кислая соль, диоксид серы, вода.

4\*.3. **Азотная** кислота любых концентраций является **окислительной**:

4\*.3.1. *Разбавленная* азотная кислота реагирует с металлами по схемам:

1°.  $\text{HNO}_{3,\text{p}} + \text{тяжелые металлы (Cu, Ag, Pb, Hg)} \rightarrow \text{соль} + \text{вода} + \text{оксид азота(II)}$ ;

2°.  $\text{HNO}_{3,\text{p}} + \text{Be, Zn, Al, Cr, Fe (Fe и Cr проявляют } V = \text{III)} \rightarrow \text{соль} + \text{вода} + \text{оксид азота (I)}$ ;

3°.  $\text{HNO}_{3,\text{p}} + \text{металлы I и II групп, главных подгрупп} \rightarrow \text{нитрат аммония, соль металла, вода}$

4°.  $\text{HNO}_{3(\text{оч. p})} + \text{металлы I и II групп, главных подгрупп, алюминий, хром, железо, олово, бериллий, цинк} \rightarrow \text{нитрат аммония, соль металла, вода (Fe и Cr проявляют } V = \text{III)}$ .

4\*.3.2. *Концентрированная* азотная кислота реагирует с металлами по схемам:

1°.  $\text{HNO}_{3,\text{оч. к.}} + \text{Be, Zn} \rightarrow \text{соль, диоксид азота, вода}$ ;

2°.  $\text{HNO}_{3,\text{к}} + \text{Be, Zn} \rightarrow \text{соль, вода, оксид азота (II)}$ ;

3°.  $\text{HNO}_{3,\text{к}} + \text{тяжелые металлы} \rightarrow \text{соль, вода, оксид азота(IV)}$ ;

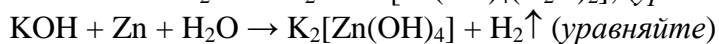
4°.  $\text{HNO}_{3,\text{к}} + \text{металлы I и II групп, главных подгрупп} \rightarrow \text{соль, вода, оксид азота(I)}$ ;

5°. С алюминием, железом, кобальтом, никелем, марганцем, хромом, титаном концентрированная азотная кислота не реагирует (происходит **пассивация**).

*Примечания:* 1. Чем более разбавлена азотная кислота и более активен металл, тем выше степень восстановления азота;

2. Характеризуя свойства металлов нужно записать уравнения реакций с неметаллами (3-4 уравнения с разными неметаллами), с водой, с водными растворами солей и с кислотами (с соляной, разбавленной и концентрированной серной и азотной кислотами), а для металлов, способных реагировать с водными растворами щелочей и это уравнение.

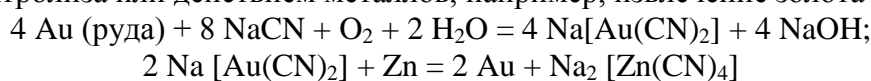
5. Металлы взаимодействуют с водными растворами щелочей (цинк, бериллий, алюминий, олово, свинец):



9.20.3. *Общие способы получения металлов.*

1\* . **Пирометаллургический** состоит в том, что восстанавливают оксиды металлов при высокой температуре соответствующим восстановителем (часто используют CO и H<sub>2</sub>). К пирометаллургическим процессам относят доменный процесс (производство чугуна) и сталеварение.

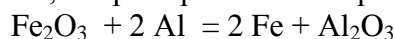
2\* . **Гидрометаллургический** – руду растворяют, металл выделяют из раствора методом электролиза или действием металлов, например, извлечение золота из руд:



3\* . **Электрометаллургический** – для выделения металла из руды применяют электрический ток, который используют или для создания высоких температур (получение стали в электропечах), или как восстановитель (рафинирование меди), или и для создания высоких температур, и как восстановитель одновременно.

Примером электрометаллургического процесса является получение алюминия электролизом расплава оксида алюминия в криолите (см. 10.16).

4\* . **Металлотермические** методы – металл получают действием более активного металла на оксид менее активного, например алюминотермия:



#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Какие химические элементы относят к металлическим; какое место занимают они в периодической системе химических элементов?
2. Почему металлы – пластичные вещества (исходя из свойств металлической связи)?
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия кальция и железа с соляной, серной и азотной кислотами разных концентраций.
4. Как разные металлы взаимодействуют с водой?
5. Каковы способы получения металлов и принципы, на которых они основаны?



## 9.21. Сплавы.

Простые вещества, образованные металлическими элементами, сходны друг с другом и за счет этого способны образовывать твердые гомогенные или микрогетерогенные смеси, которые называются **сплавами**. В ряде случаев в состав сплавов входят и неметаллы.

В технике, как правило, используют не чистые металлы, а их сплавы, так как последние имеют лучшие физико-механические свойства.

По характеру строения кристаллов сплавов их делят на твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения.

Твердые растворы замещения характеризуются тем, что ион-атомы одного металла (например, никеля) чередуются с ион-атомами другого металла (например, меди) в мельхиорах (рис. 2.1а). Такие сплавы образуются тогда, когда радиусы атомов металлов приблизительно одинаковы.

Твердые растворы внедрения образуют металлы с крупными атомами с металлами (неметаллами) размеры атомов которых значительно меньше и эти атомы внедряются между узлами кристаллической решетки основного металла, например низкоуглеродистые стали – сплавы железа с углеродом.

Некоторые сплавы содержат кроме основного металла включения в виде соединений металла с неметаллом (серый чугун – сплав железа и цементита); или интерметаллические соединения – в этом случае получаются микрогетерогенные системы. Такие сплавы образуют магний со свинцом, магний с цинком и т.д.

Иногда при кристаллизации расплавов смесей металлов возникают твердые смеси, состоящие из кристаллов отдельных металлов, например третник (сплав олова

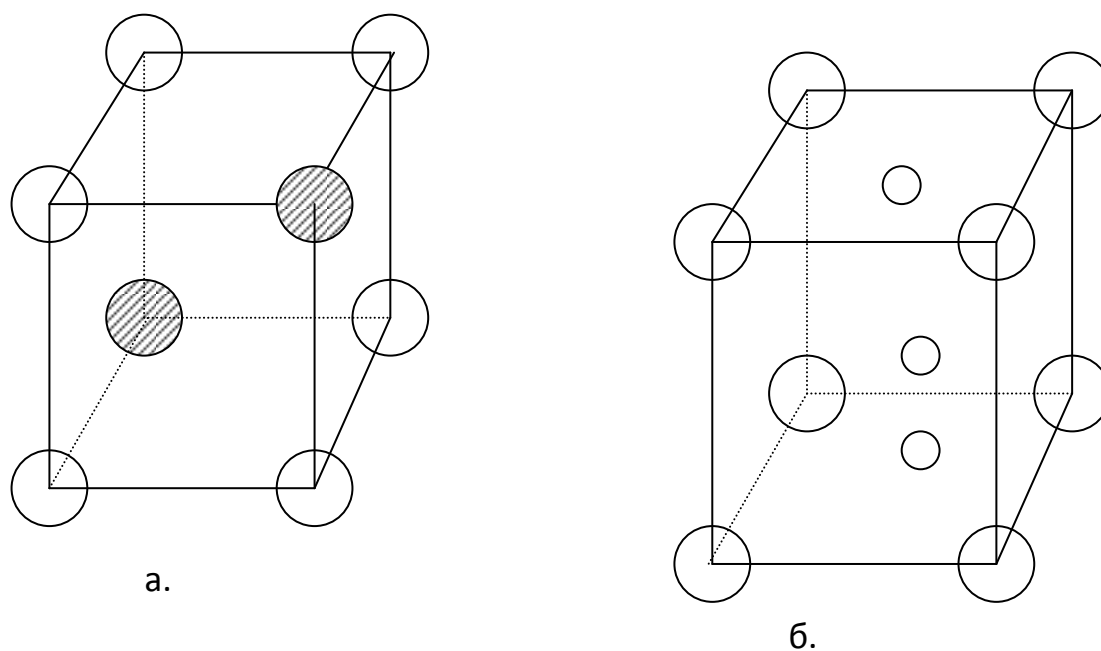


Рис. 10.1. Схема строения сплавов замещения (а) и сплавов внедрения (б).

и свинца). Такие сплавы имеют высокую механическую прочность, но низкую температуру плавления.

Сплавы, применяемые в технике весьма многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

1. Сплавы *железа* – чугуны и стали. Большое значение, имеют легированные стали, обладающие высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью, например хромоникелевые стали. Широкое применение находит сплав феррохром, кислотоупорные стали содержащие кремний. Для получения последних применяют сплав ферросилиций.

2. Сплавы *меди*. Среди сплавов меди наибольшее значение имеют латуни и бронзы. Латуни – сплавы меди с цинком (10-50%-в). Бронзы сплавы меди и олова (до 20%-в). Бронзы широко применяется при изготовлении скульптур (художественное литье) и в машиностроении; латуни – в моторостроении. Ценными сплавами являются **константан** – сплав меди, никеля (до 40%-в) и марганца (до 2%-в) и мельхиор – сплав меди с никелем (до 20%-в): последний применяется в ювелирном деле.

3. Сплавы *алюминия*. Из алюминия получают большое число сплавов, наибольшее значение среди которых имеют **дюралюминий**, включающий в себя кроме алюминия медь (до 5%-в) и магний (до 1%-а), применяемый в самолето- и машиностроении, в строительстве; **силумин** – кроме алюминия содержит кремний (до 14 %); его применяют для изготовления различных деталей машин.

Сплавы металлов весьма разнообразны, широки области их применения, без них невозможна жизнь современного человечества.

Следует отметить, что производство сплавов требует больших затрат энергии и природных ресурсов, и очень часто является экологически небезопасным, поэтому необходимо бережное использование сплавов и разработка методов эффективной их утилизации и экологически безопасных методов добычи сырья для их получения.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Что такое сплавы, чем они отличаются от чистых металлов и с чем связана необходимость их получения?
2. Чем различаются сплавы внедрения от сплавов замещения?
3. Назовите наиболее известные сплавы меди, поясните, чем они отличаются друг от друга и где они применяются.
4. Назовите наиболее известные сплавы железа и алюминия, и области их применения.

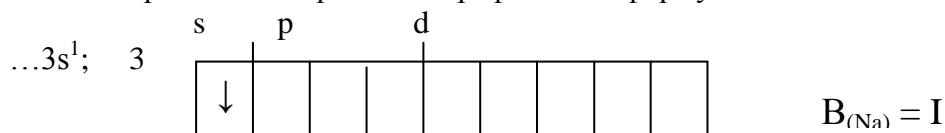
## 9.22. Особенности химии натрия и калия.

### 9.22.1. Натрий.

**Общая характеристика, физические свойства.** Натрий находится в IA– группе, (главной подгруппе первой группы), в 3 ряду, 3 периоде. О натрии в периодической системе имеются сведения: Na – химический знак (две буквы латинского названия, показывающие, что это натрий, один его атом и 23 мас. ч);  $A_{r, Na} = 23$ , т.е. масса атома натрия в 23 раза больше массы 1 аем и в ядре атома содержится 23 нуклона;  $N_{eNa} = 11$ , т.е. ядро его атома содержит 11 протонов, а электронная оболочка – 11 электронов.

Схему, электронную и графическую формулы атома натрия изобразите *самостоятельно*.

Краткие электронная и графическая формулы атома:



$M_{(Na)} = 23$  г/моль

Натрий – твердое (агрегатное состояние) серебристое вещество, легко режется ножом, имеет характерный блеск на свежей поверхности,  $\rho = 97$ ; плавится при  $97,8^{\circ}C$ , кипит при  $900^{\circ}C$ ; растворяется в ртути, образуя амальгаму натрия. Натрий и его соединения окрашивают пламя в желтый цвет, что позволяет установить наличие натрия в составе вещества.

#### Химические свойства

1\*. Натрий взаимодействует с неметаллами:

1\*.1. Реагирует с кислородом:  $4 Na + O_2 = 2 Na_2O$  ( $180^{\circ}C$ , избыток натрия);

При обычных условиях образуется пероксид натрия:  $2 Na + O_2 = Na_2O_2$

1\*.2. С галогенами:  $2 Na + Cl_2 = 2 NaCl$

1\*.3. С серой:  $2 Na + S = Na_2S$

1\*.4. С водородом:  $2 Na + H_2 = 2 NaH$  (NaH – гидрид натрия;  $C.O.H = -1$ )

1\*.5. При нагревании с азотом:  $6 Na + N_2 = 2 Na_3N$  (нитрид натрия); натрий реагирует и с другими неметаллами.

2\*. Взаимодействует с водой:  $2 Na + 2 H_2O = 2 NaOH + H_2 \uparrow$

3\*. Реагирует с пероксидом натрия:  $2 Na + Na_2O_2 = 2 Na_2O$

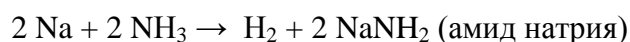
4\*. Восстанавливает металлы из оксидов:  $CuO + 2 Na = Cu + Na_2O$

5\*. Реагирует с кислотами; закончите схемы реакций, уравняйте:

$Na + HCl \rightarrow$ ;  $Na + H_2SO_{4, p} \rightarrow$ ;  $Na + H_2SO_{4, k} \rightarrow$ ;  $Na + HNO_{3, k} \rightarrow$ ;

$Na + HNO_{3, p} \rightarrow$

6\*. Реагирует с жидким аммиаком:



7\*. Реагирует с водными растворами солей; *напишите* уравнения реакций взаимодействия натрия с: а) водным раствором сульфата магния (процесс протекает в две стадии); б) водным раствором нитрата хрома(III) [процесс протекает в три стадии] (см. 9.20.2; необходимо записать суммарное уравнение; для процесса с участием нитрата хрома(III) – с позиций теории комплексных соединений).

Для натрия характерны и другие свойства.

**Получение, применение, нахождение в природе.** В лаборатории натрий не получают – используют товарные образцы. В промышленности его получают электролизом расплавов галогенидов или гидроксида натрия:  $2 \text{NaCl}_{\text{расплав}} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$



Натрий **применяют** для получения амида, пероксида натрия, для изготовления сплава с калием, который применяют в ядерных реакторах как теплоноситель; как реактив в химической лаборатории; в органическом синтезе (как реагент при синтезе металлоорганических соединений, в реакции Вюрца и т.д.); в металлургической промышленности (как восстановитель некоторых редких металлов из их солей).

В природе Na встречается в виде различных соединений, наиболее важным среди которых являются: хлорид натрия – каменная или поваренная соль, глауберова соль (десятиводный сульфат натрия) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ; сода (карбонат натрия); чилийская селитра (нитрат натрия).

### 9.22.2. Калий.

Калий характеризуется подобно натрию. *Самостоятельно* составьте полную характеристику калия. Некоторые особенности калия:  $M_K = 39 \text{ г/моль}$ . Калий плавится при  $62,3^\circ$  и кипит при  $760^\circ\text{C}$ ; его  $\rho = 0,86$ ; он окрашивает пламя в розово-фиолетовый цвет.

**Химические** свойства калия подобны натрию, но он химически более активен. В отличие от натрия, взаимодействуя с кислородом, образует  $\text{K}_2\text{O}_4$  – супероксид или надпероксид калия. Калий, как и натрий, хранят под керосином, так как на воздухе он легко окисляется. *Напишите* уравнения реакций, характеризующие свойства калия.

Получают калий электролизом хлорида и гидроксида калия (напишите соответствующие уравнения *самостоятельно*).

В природе калий встречается в виде, карналлита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); сильвинита ( $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ ); каинита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), который содержится в золе некоторых растений. Соединения калия (как и натрия) входят в состав различных организмов (растительных и животных), оказывая воздействие мембранного равновесия.

Калий применяют для получения супероксида и амида калия, для изготовления сплавов с натрием и др.

### Задания для самостоятельной работы.

1. Почему натрий находится в 3-ем периоде, в I группе A подгруппе?
2. Как доказать наличие натрия в составе вещества если а вас есть горелка?
3. Напишите уравнения реакции взаимодействия натрия с водным раствором хлорида алюминия (по стадиям и суммарное, на основе представлений о комплексных веществах).
4. Приведите два обоснованных примера использования натрия.
5. Чем по свойствам калий отличается от натрия?
6. Напишите уравнения реакций взаимодействия калия с аммиаком, разбавленной и концентрированной азотной и серной кислотами; водным раствором сульфата алюминия.
7. Какой из металлов – калий или натрий находят более широкое применение (обоснуйте и назовите области использования калия исходя из его свойств).

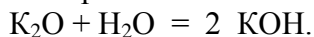
## 9.23. Оксиды и гидроксиды натрия и калия.

### 9.23.1. Оксиды натрия и калия.

Натрий и калий образуют нормальные оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), которые получают при взаимодействии металлов ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) с их пероксидами



Это типичные основные оксиды, они активно взаимодействуют с водой, поэтому их нужно хранить в запаянных ампулах.

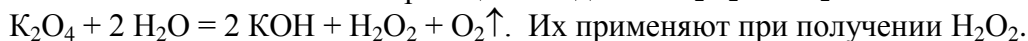
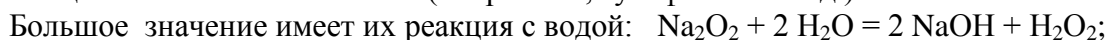


Напишите уравнения реакций, характеризующие свойства нормальных оксидов натрия и калия (с водой, с кислотами, с кислотными и амфотерными оксидами) *самостоятельно*.

Практического значения эти оксиды не имеют.

Пероксиды натрия ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) и супероксид (надпероксид) калия ( $\text{K}_2\text{O}_4$ ). Их графические формулы:  $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$ ;  $\text{K}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{K}$

Их получают при взаимодействии  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  с кислородом воздуха. Они очень активные окислители; могут взаимодействовать с металлами, органическими веществами, солями, являющимися восстановителями (нитритами, сульфитами и т.д.).



Пероксид натрия и надпероксид калия взаимодействуют с диоксидом углерода и эти реакции можно использовать для получения кислорода в лаборатории, в противогазах и в замкнутых объемах пространства для поддержания постоянного содержания кислорода в них.  $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ;  $2 \text{K}_2\text{O}_4 + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{O}_2$

Обычно используют смесь  $[\text{K}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}_2 (1:1)]$  для того, чтобы давление в замкнутой системе не изменялось (*почему?* Что произойдет с давлением в системе, если использовать только  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (а);  $\text{K}_2\text{O}_4$  (б)? Эти оксиды применяют для отбеливания тканей.

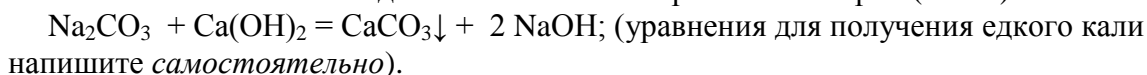
### 9.23.2. Гидроксиды натрия и калия.

Гидроксиды натрия ( $\text{NaOH}$ ) и калия ( $\text{KOH}$ ) – *щелочи*; они гигроскопичны, хорошо растворяются в воде (смешиваются с ней в любых отношениях), сильные электролиты. Это твердые вещества с ионным типом связи, поэтому немолекулярно структурны. Расплываются на воздухе за счет поглощения из него воды. Имеют белый цвет, их растворы мылкие на ощупь. Технические названия  $\text{NaOH}$ : едкий натр, каустик, каустическая сода;  $\text{KOH}$  – едкое кали. Растворимость едкого натра при  $20^\circ\text{C}$  109, а едкого кали – 120 г в 100 г воды.

Для  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  характерны все свойства щелочей. *Напишите уравнения* реакций для них с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами, с амфотерными гидроксидами, солями, неметаллами, переходными элементами ( $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ).

Едкий натр и едкое кали в промышленности получают электрохимическими и химическими (известковый, ферритный) способами.

**Известковый** – взаимодействие извести с карбонатом натрия (калия):



Карбонат кальция отфильтровывают, раствор упаривают до полного отделения воды.

**Ферритное** получение: соду или поташ спекают с оксидом железа(III) при  $1000-1100^\circ\text{C}$ , при этом образуется феррит и углекислый газ:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{KFeO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ .



Оксид железа(III) в водной среде не реагирует со щелочью, он в ней нерастворим. Его отделяют от раствора фильтрованием, затем щелочь выпаривают (*напишите* соответствующие уравнения получения гидроксида натрия).

*Электрохимическое* получение едких щелочей состоит в том, что электролизу подвергают водные растворы  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$ ; проводя его на железных или ртутных катодах и угольных анодах.

Для железных катодов процесс электролиз идет по суммарному уравнению:

$2 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2 \text{KOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$  (Анодное и катодное пространства разделены диафрагмой и  $\text{Cl}_2$  не попадает в катодное пространство и не реагирует со щелочью).

Смесь растворов щелочи и хлорида (если хлорид не подвергся электролизу полностью) выпаривают, хлорид кристаллизуется, жидкую фазу отделяют от кристаллов, окончательно полученный раствор щелочи выпаривают, отделяя щелочь от воды.

На ртутном катоде восстанавливается металл. Суммарное уравнение электролиза:

$2 \text{KCl} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2 \text{K} + \text{Cl}_2$ . На катоде образуется амальгама ( $\text{Hg} \cdot n\text{K}$  или  $\text{Hg} \cdot n\text{Na}$ ), которую обрабатывают водой, получая раствор щелочи; последний отделяют от ртути, а затем и от воды.  $\text{Hg} \cdot n\text{K} + n\text{H}_2\text{O} = n\text{KOH} + n/2 \text{H}_2 + \text{Hg}$ .

Аналогично получают  $\text{NaOH}$  (*самостоятельно* напишите уравнения реакций).

**Применение гидроксидов натрия и калия.** Едкий натр применяют в очистке нефтепродуктов, при получения натриевого мыла, в бумажной и текстильной промышленности, при получения искусственных волокон, изготовлении полупроводников и др.

Едкое кали дороже едкого натра, поэтому области его применения не так широки. Его применяют в щелочных аккумуляторах, для изготовления жидких калиевых мыл, в некоторых областях органического синтеза и как реактив в химических лабораториях.

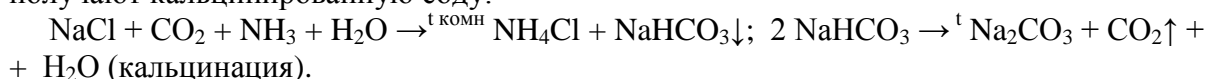
#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Напишите формулы нормальных оксидов натрия и калия, пероксида натрия и надпероксида калия. Какие из этих веществ проявляют сильные окислительные свойства?
2. Напишите уравнения реакций характеризующих химические свойства оксида натрия; к какому классу оксидов он относится?
3. Можно ли применять пероксид натрия и надпероксид калия для отбеливания тканей (обоснуйте)?
4. Почему едкий натр и едкое кали являются щелочами?
5. Напишите уравнения реакций, характеризующих свойства гидроксида натрия.
6. Какой цвет имеют фенолфталеин, лакмус и метилоранж в растворах едких щелочей (обоснуйте)?
7. Напишите уравнения реакций, протекающих при известковом и ферритном способах получения едких щелочей.
8. Приведите примеры использования едких щелочей в промышленности и в быту.
9. Какова экологическая роль едких щелочей (два обоснованных примера)?

#### 9.24. Соли натрия и калия.

Соли натрия и калия многообразны и имеют большое практическое значение. Рассмотрим некоторые из них.

1. Хлориды: а) *хлорид натрия* NaCl – поваренная или каменная соль – твердое, белое кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, её растворимость практически не зависит от температуры. Окрашивает пламя в желтый цвет. Имеет большое значение в процессах обмена в животных организмах, поэтому используется как добавка в корм скоту, в качестве пищевого вещества применяется при приготовлении пищи, используется как консервирующий реагент. При электролизе хлорида натрия (расплава, раствора) получают натрий, хлор, едкий натр, водород. Из хлорида натрия аммиачным способом получают кальцинированную соду:



Накопление хлорида натрия в почвах приводит к их засолению и выводит почвы из сферы сельскохозяйственного производства.

б) *хлорид калия* (KCl). Белое кристаллическое вещество, окрашивает бесцветное пламя в красно-фиолетовый цвет. Растворимо в воде, при этом его растворимость значительно увеличивается при повышении температуры, что применяется для разделения природной смеси хлоридов натрия и калия (сильвинита). Это ценное калийное удобрение. Хлорид калия используют для получения калия, едкого кали, хлора, различных солей калия и др.

в) *сильвинит* (KCl·NaCl) – природный минерал, сырье для получения KCl; применяется и как калийное удобрение.

2. Сульфаты: а) *глауберова соль* (10-ти водный кристаллогидрат *сульфата натрия*): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O; растворим, содержится в морской воде; используется в медицине, лабораторной практике и для получения нерастворимых или малорастворимых сульфатов.

б) сульфат калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ценное калийное удобрение, реактив в лаборатории.

3. Сода. Различают несколько разных видов соды: кальцинированная сода – карбонат натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); кристаллическая сода – кристаллогидрат, имеющий формулу: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O (10-ти водный карбонат натрия); питьевая сода (гидрокарбонат, бикарбонат натрия) – NaHCO<sub>3</sub> (см. карбонаты); каустическая сода (каустик), солью не является (это гидроксид натрия);

4. Растворимые стекла (силикаты натрия и калия) – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

5. Соли натрия и фосфорной кислоты: фосфат натрия (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – используют как водоумягчающее средство, как ингибитор коррозии стали, можно применять и как фосфорное удобрение; гидро- и дигидрофосфат натрия (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); их можно применять как фосфорные удобрения и реактивы в лаборатории.

6. Нитрит натрия – NaNO<sub>2</sub> применяют как ингибитор коррозии стальных изделий и как восстановитель в неорганических и органических процессах; ядовит для человека.

Кроме рассмотренных в данном параграфе солей калия, большое практическое значение имеют и другие калийные соли: фосфат, нитрат калия (см. удобрения); сильвинит (KCl·NaCl) – сырье для получения хлорида калия, KBr – бромид калия, KI – иодид калия (сырье для получения брома, иода, применяются в медицине).

Характеризуя свойства солей калия и натрия необходимо помнить, что их химические свойства определяются природой катиона (натрия или калия) и аниона. Так, хлорид натрия окрашивает бесцветное пламя в желтый цвет (за счет наличия натрия в составе соли), взаимодействует с нитратом серебра, концентрированной серной кислотой (связано с наличием ионов хлора) и т.д.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Докажите, что в состав хлорида калия входит калий и хлор, приведите два обоснованных примера использования этой соли.

2. Докажите, что в состав сульфата натрия входят натрий и сульфат-ион, приведите два обоснованных примера использования этой соли.

3. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль солей натрия и хлора.

4. Поясните, что такое сода, приведите примеры веществ, относящихся к содам, и кратко охарактеризуйте области их применения.



## 9.25. Кальций и его соединения.

9.25.1. Кальций – химический элемент и простое вещество.

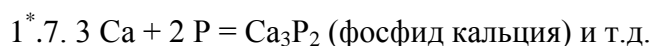
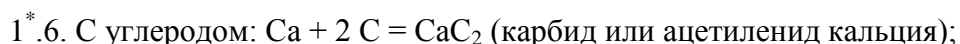
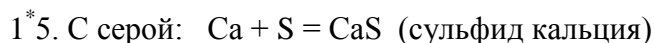
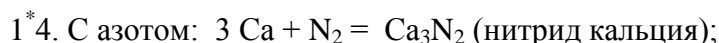
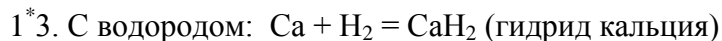
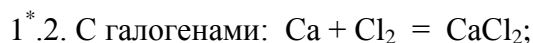
### Общая характеристика и физические свойства.

Кальций находится во IIА–группе, (главной подгруппе второй группы), 4 периоде, 4 ряду периодической системы. О нем в периодической системе имеются сведения: химический знак – Ca (две буквы латинского названия, показывающие, что элемент называется кальций один атом и 40 мас.ч.);  $A_{r, Ca} = 40$  (относительная атомная масса кальция, выраженная в аем, показывающая, что масса атома кальция в 40 раз больше массы 1 аем, и в ядре его атома содержится 40 нуклонов;  $N_{Ca} = 20$  (в ядре атома кальция содержится 20 протонов, а в электронной оболочке – 20 электронов). Изобразите схему, электронные и графические формулы (полные и краткие) атома кальция (самостоятельно).

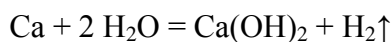
Кальций – серебристо-белый металл, ковкий, плавится при  $850^{\circ}\text{C}$ , кипит при  $1482^{\circ}\text{C}$ , не режется ножом, т.е. значительно тверже щелочных металлов. Кальций и его соединения окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

**Химические свойства.** Кальций – активный металл, его хранят под керосином.

1\*. Реагирует с неметаллами; реакции 1\*1 и 1\*2 протекают при обычных условиях, остальные – при нагревании: 1\*.1. С кислородом:  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$ ;

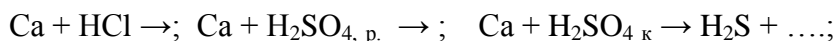


2\*. Взаимодействует с водой, особенно активно с горячей



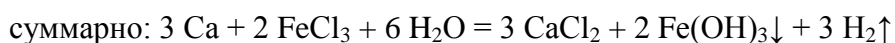
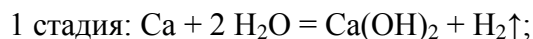
3\*. Восстанавливает металлы из их оксидов:  $\text{Ca} + \text{FeO} = \text{CaO} + \text{Fe}$

4\*. Кальций реагирует с кислотами: (закончите уравнения реакций):



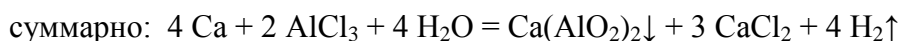
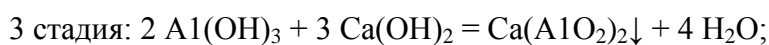
5\*. Взаимодействует с водными растворами солей (рассмотрим два примера).

5\*.1.  $\text{FeCl}_3 + \text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ; процесс протекает по стадиям.



5\*.2.  $\text{Ca} + \text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ; процесс протекает по стадиям.

1 стадия: (реакция с водой; см. 5\*.1, ст. 1);



Кальций проявляет и другие химические свойства.

**Получение, применение, нахождение в природе.** В лабораториях кальций не получают, так как используют товарные образцы. В промышленности его получают

электролизом расплава хлорида кальция. Для понижения температуры плавления в последний добавляют фторид кальция:  $\text{CaCl}_2$  (расплав)  $\xrightarrow{\text{эл. ток}}$   $\text{Ca} + \text{Cl}_2$

Кальций *применяют* в металлургии для получения редких металлов (циркония, гафния, тантала и т.д.), в процессах очистки чугуна и стали от оксидов (как восстановитель); для изготовления сплава со свинцом, использующийся для изготовления подшипников и кабелей; как реактив в лаборатории.

*Содержание* кальция в земной коре около 3,3%-та. Он содержится в виде минералов: кальцита (карбоната кальция –  $\text{CaCO}_3$ ), который является главной составной частью мела, мрамора, известняка; известна прозрачная модификация кальцита – исландский шпат; ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) – доломита; ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – природного гипса – двуводного сульфата кальция; ангидрита – безводного сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ ); фосфорита – фосфата кальция ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ); фторапатита ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ; вместо ионов фтора в состав апатитов могут входить ионы хлора, т.е. существуют хлорапатиты); плавикового шпата или флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), норвежской (шведской, кальциевой селитры, т.е.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ); природных алюмосиликатов, например анортита ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Соединения кальция входят в состав организмов, в частности, они обеспечивают механическую прочность костных тканей (фосфаты и гидрофосфаты кальция); Существуют и другие природные соединения кальция.

#### 9.25.2. Оксид кальция – негашеная известь.

Оксид кальция ( $\text{CaO}$ ; «негашеная известь», «кипелка») – белое твердое кристаллическое или порошкообразное вещество, плавится при  $3000^\circ\text{C}$ . Типичный основной оксид, активно взаимодействующий с водой; реакция экзотермична (выделяется большое количество тепла: реакционная смесь кипит, поэтому  $\text{CaO}$  называют «кипелка»). Реакцию называют «гашение извести»:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\Delta H = -65,3$  кДж.

*Напишите* уравнения взаимодействия  $\text{CaO}$  с азотной кислотой, оксидом кремния(IV), оксидом алюминия; назовите вещества (реакции с оксидами протекают при сплавлении).

Кипелка реагирует с углеродом, образуя карбид кальция (см. 9.25.1 свойство 1\*.6.). Это очень важное свойство, показывающее взаимосвязь неорганических и органических веществ (из карбида кальция получают ацетилен – органическим веществом, из которого можно получить большое число органических соединений).

Получают  $\text{CaO}$  прокаливанием кальция на воздухе (в *лаборатории*), при термическом разложении кальцита:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ . Последняя реакция используется в *промышленности* и является источником получения негашеной извести и углекислого газа.

Главная область применения оксида кальция – получение гашеной извести; её применяют как водоотнимающее средство, а также для получения карбида кальция.

#### 9.25.3. Гидроксид кальция – гашеная известь.

Гидроксид кальция (гашеная известь):  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – твердое белое, порошкообразное вещество; его разновидность – «пушонка» характеризуется очень большим объемом; В воде гашеная известь малорастворима (в 100 г воды растворяется 0,156 г), но это сильный электролит. Смесь воды и гидроксида кальция в отношении 1:1 называется «известковым молоком», а насыщенный водный раствор – «известковой водой».  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – щелочь: 1\*. Она диссоциирует:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

2\*. Изменяет окраску индикаторов (*назовите* цвет лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина);

3\*. Реагирует с кислотными оксидами:

3\*.1. В избытке щелочи:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  (избыток) +  $\text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow_{\text{белый}} + \text{H}_2\text{O}$ ; Эта реакция характерна на углекислый газ. Взаимодействие гидроксида кальция, взятого в избытке с углекислым газом представляет собой карбонизацию бетонов или природных вод, при этом упрочняется искусственный камень на основе цемента или образуются отложения карбонатов.

3\*.2. В более чем двойном избытке  $\text{CO}_2$  относительно гидроксида кальция, образуется растворимый гидрокарбонат: суммарно:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Эта реакция идет в две стадии: 1 стадия – образуется  $\text{CaCO}_3$ ; 2 стадия карбонат кальция взаимодействует с водой и  $\text{CO}_2$ :  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

4\*. С амфотерными оксидами (сплавнение):  $\text{Ca}(\text{OH})_{2;\text{ТВ}} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

5\*. С кислотами (в зависимости от соотношения реагентов получают разные продукты реакции):  $3 \text{Ca}(\text{OH})_2$  (избыток) +  $2 \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6 \text{H}_2\text{O}$  (*напишите уравнение получения дигидрофосфата для этой пары веществ*)

6\*. С амфотерными гидроксидами:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 \downarrow + 4 \text{H}_2\text{O}$

7\*. С растворами солей (в зависимости от соотношения реагентов получают разные продукты реакции):  $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$  (избыток) =  $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3 \text{CaCl}_2$  (*напишите уравнение реакции получения гидроксохлорида для этой пары веществ*)

8\*. С галогенами; с хлором образуется хлорная (белильная) известь; реакция протекает при обычных условиях:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ . И другие свойства.

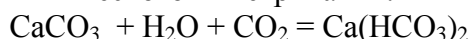
*Получают гашеную известь реакцией «гашения» (напишите уравнение реакции).*

Гидроксид кальция широко используют в строительстве, в производстве сахара для очистки, как реактив в химической лаборатории и др.

#### 9.25.4. Соли кальция.

Соли кальция разнообразны. Их применяют в бытовой и производственной деятельности. Рассмотрим наиболее важные из них.

1\*. Карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) – важнейшее соединение, широко распространено в природе. Образует минерал кальцит, образующий несколько полиморфных модификаций: мрамор, исландский шпат, мел, известняк. Используется для изготовления приборов (исландский шпат), в изобразительном искусстве (мрамор в скульптуре и архитектуре) в строительстве как строительный и отделочный материал, в производстве негашеной извести, для известкования почв. Большое значение в природе и хозяйственной деятельности имеет реакция химического выветривания:



За счет этой реакции формируется жесткость природных вод, рельеф местности, разрушаются жилища, памятники архитектуры и искусства (мраморные скульптуры) и т.д.

2\*. Сульфат кальция. Различают несколько модификаций этой соли.

2\*.1. Ангидрит (безводная соль –  $\text{CaSO}_4$ ) – сырье для производства серной кислоты; вяжущее; одно из веществ, применяемое для гипсования почв.

2\*.2. Природный или двухводный гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – средство для гипсования почв, сырье для производства гипсовых вяжущих.

2\*.3. Полуводный гипс (алебастр, строительный гипс –  $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – важнейший строительный материал.

3\*. Хлорид кальция,  $\text{CaCl}_2$  – добавка в бетон, сырье для электролитического получения кальция, водоотнимающее средство (так как гигроскопичен) и др.

4\*. **Соли кальция и фосфорной кислоты.**

4\*.1. Средний (трехзамещенный) фосфат кальция [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]. В природе существует в нескольких формах. 1°. Фосфорит (практически чистый фосфат кальция) – сырье для получения фосфорных удобрений и фосфорной кислоты; используют и как фосфорное удобрение для кислых почв.

2°. Апатит [ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ] – сырье для получения фосфорных удобрений и соединений фтора.

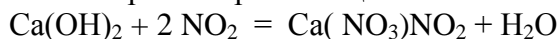
4\* 2. Гидрофосфат кальция (преципитат –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – фосфорное удобрение.

4\* 3. Дигидрофосфат кальция (двойной суперфосфат –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ );

4\* 4. Простой суперфосфат –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaSO}_4$  – (подробнее о фосфатах – см. 9.39).

5\* . Нитрат кальция (шведская, норвежская, кальциевая селитра [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ] – азотное удобрение.

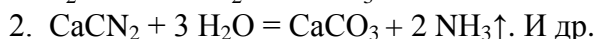
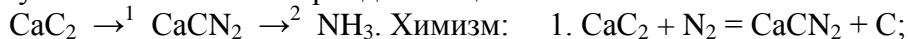
6\* . Нитрит-нитрат кальция [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)\text{NO}_2$ ] применяют как ингибитор коррозии стали; получают при поглощении избытка нитрозных газов при производстве азотной кислоты в виде растворов – «нитрит-нитратные щелока»:



7\* . Фторид кальция (флюорит) –  $\text{CaF}_2$ ; сырье для получения молекулярного фтора, фтороводорода, плавиковой кислоты и ее соединений, применяют как добавку, снижающую  $t_{\text{плавл}}$  при электролитическом получении кальция из хлорида и др.

8\* . Карбид кальция –  $\text{CaC}_2$ ; сырье для получения ацетилена, цианамиды.

9\* . Цианамид кальция –  $\text{CaCN}_2$ . Применяют как сырье для получения аммиака. Схема получения аммиака из карбида кальция:



### **Задания для самостоятельной работы.**

1. В каком месте периодической системы и почему располагается кальций?
2. Напишите уравнения взаимодействия кальция с неметаллами и кислотами.
3. Напишите уравнения взаимодействия кальция с сульфатами меди(II) и хрома(III) (стадийно и суммарно).
4. Где применяют кальций (два обоснованных примера)?
5. Какова экологическая роль химического элемента кальция (два обоснованных примера)?
6. Почему сульфат кальция и его разновидности применяют в строительстве?
7. Назовите соли кальция, применяемые в сельском хозяйстве, объясните, почему.
8. Почему карбид кальция можно использовать для фиксации азота из воздуха; напишите стехиометрическую схему получения азотной кислоты из карбида кальция.
9. Поясните, что такое негашеная, гашеная известь, пушонка, известковое молоко.
10. Напишите уравнение реакции гашения и карбонизации. В каких технологических процессах они применяются и свойства каких веществ характеризуют?
11. Приведите три обоснованных примера, применения негашеной и гашеной извести.

## 9.26. Обзор химии магния и его соединений

### 9.26.1. Магний как химический элемент и простое вещество.

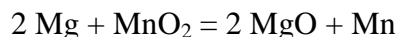
Составьте общую характеристику магния аналогично таковой для кальция. Магний – легкий, серебристо-белый металл, устойчивый на воздухе, так как покрыт плотной защитной пленкой оксида. Его плотность – 1,74. Он плавится при 651<sup>0</sup>С.

Химически активен (химические свойства подобны таковым для кальция):

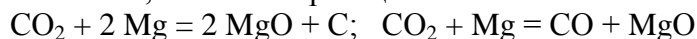
1\* . С неметаллами реагирует только при нагревании.

2\* . С водой (высокая t); образуется оксид:  $Mg + H_2O_{(пар)} = MgO + H_2\uparrow$

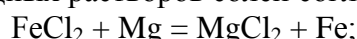
3\* . Активный восстановитель вытесняет металлы из оксидов хлоридов и (кроме Al):



4\* . Горит в углекислом газе, возможны реакции:



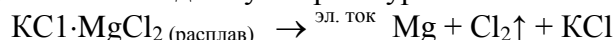
5\* . Вытесняет металлы из водных растворов солей согласно ряда напряжений:



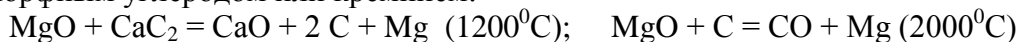
6\* . Активно реагирует с кислотами (подобно кальцию).

$Mg + HCl \rightarrow$ ;  $Mg + H_2SO_4(p) \rightarrow$ ;  $Mg + H_2SO_4(к) \rightarrow H_2S + \dots$ ;  $Mg + HNO_3(к) \rightarrow$   
 $\rightarrow N_2O + \dots$ ;  $Mg + HNO_3(p) \rightarrow NH_4NO_3 + \dots$  (составьте уравнения реакций)

Получают магний электролизом ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) – карналлита, после обезвоживания на железном катоде и угольном аноде. Суммарное уравнение:



В последнее время магний получают восстановлением его оксида карбидом кальция, аморфным углеродом или кремнием:

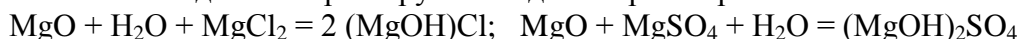


Применяют магний для получения легких сплавов (дюралюминия и др.); для улучшения свойств чугуна; как восстановитель при получении некоторых металлов (ниобий, тантал, молибден, вольфрам, титан, цирконий, гафний и т.д.) и кремния.

### 9.26.2. Оксид магния – жженая магнезия.

Оксид магния ( $MgO$ ); типичный основной оксид; белое мелкокристаллическое вещество, нерастворимое в воде; приготовленное особым образом может взаимодействовать с горячей водой (с холодной – не реагирует). Плавится при 2800<sup>0</sup>С. В технике и строительной химии этот оксид называют жженой магнезией.

Взаимодействует с кислотами, с кислотными и амфотерными оксидами, с карбидом кальция, углеродом (при высокой температуре). *Напишите* уравнения реакций взаимодействия оксида магния с серной кислотой, диоксидом кремния, оксидом алюминия. Оксид магния реагирует с водными растворами солей магния:



Это свойство используется при твердении магнезиальных вяжущих.

Жженую магнезию получают разложением магнезита:  $MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow$

Оксид магния применяют для получения магния, как магнезиальное вяжущее (магнезитовый цемент) и при изготовлении магнезитовых огнеупоров.

### 9.26.3. Гидроксид магния.

Гидроксид магния [ $Mg(OH)_2$ ] – твердое, белое нерастворимое вещество, электролит средней силы. Проявляет осно́вные свойства. Реагирует с кислотами; состав продуктов реакции зависит от соотношения компонентов:  $Mg(OH)_2 + 2 HCl_{изб} = MgCl_2 + 2 H_2O$

Если смешать при интенсивном перемешивании 1 моль основания и 1 моль кислоты, то получается осно́вная соль и вода:  $Mg(OH)_2; 1_{моль} + HCl 1_{моль} = H_2O + (MgOH)Cl\downarrow$

Водная суспензия гидроксида магния реагирует с углекислым газом, при этом в первой стадии образуется карбонат магния, а во второй – гидрокарбонат:

$Mg(OH)_2(\text{водная суспензия}) + CO_2 = MgCO_3\downarrow + H_2O_{\text{ист.}}$ ;  $MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2 \cdot 2 \text{ ст.}$ ;  
вторая стадия характеризует химическое выветривание магнезита и доломита и является источником временной магниевой жесткости. Гидроксид магния разлагается при нагревании. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) доломита с водным раствором углекислого газа; б) разложения гидроксида магния.

Гидроксид магния *получают* при взаимодействии водных растворов солей магния и щелочей либо гидроксида аммония. *Напишите* уравнения реакций взаимодействия сульфата магния с гидроксидом натрия и гидроксидом аммония, взятых в избытке.

#### 9.26.4. Важнейшие соли магния.

Хлорид магния ( $MgCl_2$ ) применяют для электролитического получения магния и хлора, для затворения жженой магнезии или жженого доломита при получении строительных конструкций на основе магнезиальных вяжущих; его используют как микроудобрения, так как магний входит в состав хлорофилла, без которого невозможен фотосинтез.

Карналлит: ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ); природный минерал, после обезвоживания является сырьем для электролитического получения магния; отходом производства является хлорид калия – ценное калийное удобрение; его можно использовать как смешанное удобрение, содержащее калий и магний.

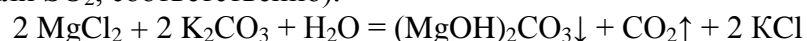
Магнезит (карбонат магния;  $MgCO_3$ ) – сырье для получения жженой магнезии (ценного магнезиального вяжущего).

Доломит (эквимолекулярное соединения карбонатов кальция и магния;  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  – сырье для получения жженого доломита, применяемого как магнезиальное вяжущее (одновременно образуется углекислый газ).

Каинит ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ). Этот минерал является ценным смешанным калийно-магниевым удобрением. Входящий в состав этого вещества сульфат магния вызывает магнезиальную и сульфатную коррозию бетона.

Сульфат магния ( $MgSO_4$ ) используют как магниевое микроудобрение; вызывает магнезиальную и сульфатную коррозию бетона

Соли магния входят в состав морской воды, придавая ей горький вкус. Растворимые соли магния и кальция обуславливают жесткость воды, и, тем самым, ухудшают ее свойства. Представляется интересным взаимодействие растворов магниевых солей с растворимыми карбонатами и сульфатами – в результате реакции получают основные соли, газ ( $CO_2$  или  $SO_2$ , соответственно).



#### Задания для самостоятельной работы.

1. Какой металл, кальций или магний химически более активен (обоснуйте).
2. Как изменится цвет фенолфталеина в водной суспензии гидроксида магния (объясните)?
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия: а) двух моль азотной кислоты с 1 моль гидроксида магния; б) гидроксида магния и азотной кислоты в молярных соотношениях 1:1.
4. Приведите три обоснованных примера использования соединений магния.
5. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль соединений магния.

## 9.27. Жесткость воды и способы ее устранения

### 9.27. 1. Общая характеристика жесткости воды.

**Жесткостью воды** называется содержание в ней растворимых солей кальция и магния. Различают общую ( $J_{\text{общ}}$ ), временную ( $J_{\text{вр}}$ ) и постоянную ( $J_{\text{пост}}$ ) жесткость воды.

**Общая** жесткость является суммой постоянной и временной жесткости.

**Временная** жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), которые при нагревании разлагаются на нерастворимые карбонаты, воду и углекислый газ; жесткость при этом удаляется, почему и называется **временной**.

**Постоянная** жесткость обусловлена содержанием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ).

Жесткость воды формируется за счет растворения в воде солей кальция и магния при контакте её с породой ( $J_{\text{пост}}$ ). Появление  $J_{\text{вр}}$  связано с карбонатным разрушением горных пород (содержащих карбонаты кальция, магния) за счет реакции:

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (доломит) +  $2\text{H}_2\text{O}$  +  $3\text{CO}_2$  =  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  +  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . (напишите уравнения карбонатного разрушения для известняка и магнезита)

Если содержание углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) превысит равновесную концентрацию (**агрессивная углекислота**), то происходит образование гидрокарбонатов кальция и магния.

Избыточное количество диоксида углерода над равновесным количеством называется **агрессивной углекислотой**.

**Количественно** жесткость определяется числом мг-Экв/л. Так,  $J_{\text{общ}} = 8$  мг-Экв/л означает, что в 1 л воды содержится 8 мг-Экв катионов кальция или магния, или соответствующих солей. Вода считается **мягкой**, если жесткость меньше 4 мг-Экв/л и **жесткой**, если больше 6.

Жесткость воды отрицательно влияет на ее потребительские свойства. Так, в котлах и трубах образуется накипь, значительно уменьшающая теплопроводность труб парового отопления. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  реагируют с мылами, образуя нерастворимые соединения, что повышает расход мыла и ухудшает свойства тканей. Жесткость воды ухудшает вкусовые качества пищи и др. Все это делает необходимым устранение жесткости воды, т.е. водоумягчение.

### 9.27.2. Дистилляция воды и водоумягчение.

**Дистилляция воды** – полное удаление из воды различных солей.

**Водоумягчение** – удаление из воды ионов кальция и магния. Дистилляция позволяет одновременно реализовать и водоумягчение, в то время как при водоумягчении удаления солей не происходит.

Сделать воду мягкой можно разными методами: физическими, химическими и физико-химическими.

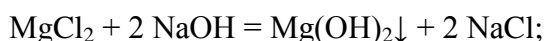
1\* . **Физические** методы – перегонка (дистилляция) воды. Жесткость удаляется полностью; происходит полное обессоливание воды – метод *дорог*.

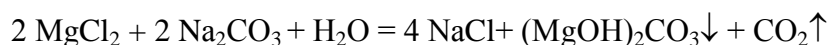
2\* . **Химические** методы основаны на применении реакций, в результате которых ионы, обуславливающие жесткость удаляются из воды. К ним относят:

2\* .1. **Известковый** – метод основан на взаимодействии солей жесткости с гашеной известью; этим методом можно удалить только временную жесткость.



2\* .2. **Натронный** – основан на взаимодействии едкого натра с солями магния и гидрокарбонатом кальция едкого натра (удаляется магниевая и временная жесткость)  
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

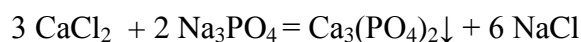




2\*.3. Содовый – универсальный метод: под действием соды (карбоната натрия) удаляются все соли, обуславливающие жесткость.

$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3\downarrow$ ; (уравнение с хлоридом магния см. 2\*.2, натронный метод)

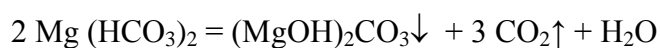
2\*.4. Фосфатный – универсальный метод; под действием фосфата натрия удаляются все соли, обуславливающие жесткость.



Для условно-молекулярных уравнений 2\*1 – 2\*.4 и 3\*1 *напишите* краткие ионные уравнения.

3\*. **Физико-химические методы.** Их особенностью является то, что при осуществлении физического явления происходит химический процесс, удаляющий из воды ионы обуславливающие ее жесткость. К ним относят:

3\*.1. *Термическое* водоумягчение: при кипячении воды происходит термическое разложение гидрокарбонатов, при этом удаляется временная жесткость.



3\*.2. *Ионитный* метод основан на применении ионитов для удаления ионов, обуславливающих жесткость. Этот способ позволяет удалить общую жесткость. Возможно два варианта использования этого метода: удаляются только ионы, обуславливающие жесткость, а содержание солей (моль/л) не меняется (первый вариант). Второй вариант позволяет провести полное обессоливание (физико-химическая дистилляция).

**Иониты** – твердые, нерастворимые в воде вещества, содержащие «подвижные» ионы.

**Подвижным** называется ион, содержащийся в составе твердого нерастворимого вещества, способный обмениваться на ионы, содержащиеся во внешней среде. По виду подвижных ионов, содержащихся в ионитах, их подразделяют на аниониты и катиониты.

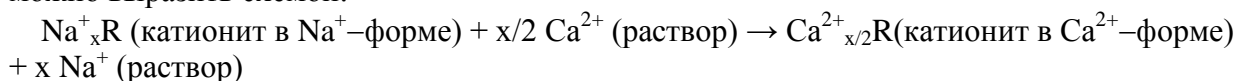
**Анионит** – ионит, содержащий в своем составе подвижные анионы.

Схематически анионит можно обозначить « $\text{R}^*\text{Cl}_x$ » – анионит в  $\text{Cl}^-$ -форме.

**Катионит** – ионит, содержащий в своем составе подвижные катионы.

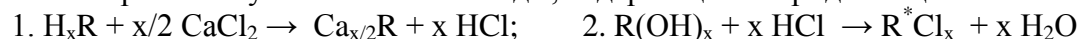
Схематически его можно обозначить:  $\text{H}_x\text{R}$  – катионит в  $\text{H}^+$ -форме.

Иониты являются высокомолекулярными органическими или неорганическими веществами. Процесс водоумягчения (удаления ионов, обуславливающих жесткость) можно выразить схемой:



Используя иониты можно получать дистиллированную воду. В этом случае жесткую воду последовательно пропускают через колонки с катионитом в  $\text{H}^+$ -форме и анионитом в  $\text{HO}^-$ -форме.

Рассмотрим схему обессоливания воды, содержащей хлорид кальция.



Напишите схемы реакций обессоливания растворов сульфата магния, нитрата и гидрокарбоната кальция.

### Задания для самостоятельной работы.

1. Что такое жесткость воды; назовите виды жесткости.
2. Почему жесткость, обусловленную наличием в воде гидрокарбонатов, называют временной?



3. Какую воду называют мягкой, а какую – жесткой?
4. Назовите методы водоумягчения.
5. Что такое дистилляция воды? Назовите известные вам методы дистилляции, приводите обоснованные примеры, проиллюстрировав их схемами процессов.

## 9.28. Алюминий и его соединения.

### 9.28.1. *Алюминий как химический элемент и простое вещество.*

#### **Общая характеристика и физические свойства**

Алюминий находится в IIIА–группе (главной подгруппе III группы) в 3 ряду, 2 периоде. О нем в периодической системе содержатся сведения: химический знак – Al (две буквы латинского названия, показывающие, что элемент – алюминий, один атом и 27 мас. ч.);  $A_{r,Al} = 27$  (масса атома алюминия, выраженная в аем, показывающая, что масса его атома в 27 раз больше массы 1 аем и наличие в ядре атома 27 нуклонов); № (Al) = 13, т.е. в ядре атома содержится 13 протонов, а в электронной оболочке – 13 электронов.

Запишите схему атома, электронные и графические (полные и краткие) формулы атома алюминия.  $V_{Al} = III$ , она постоянна.  $C.O._{Al} = +3$ .  $M_{Al} = 27$  г/моль

Серебристо-белый, легкий металл, ( $\rho = 2,7$ ), ковкий, очень пластичен – из него можно вытягивать проволоку и изготавливать фольгу толщиной менее 0,01 мм; хорошо проводит тепло и электрический ток (по электропроводности уступает только меди).

**Химические свойства.** Алюминий очень активный металл, но на воздухе он довольно устойчив, так как покрыт оксидной пленкой эффективно защищающей его от окисления кислородом воздуха. Но если ее разрушить [нанести ртуть (она с Al образует амальгаму, которая препятствует образованию плотной на поверхности защитной пленки)], то алюминий активно взаимодействует с кислородом воздуха:  $4 Al + 3 O_2 = \overset{Hg}{=} 2 Al_2O_3$

Алюминий взаимодействует с парами воды:  $2 Al + 6 H_2O (\text{пар}) = 2 Al(OH)_3 \downarrow + 3 H_2 \uparrow$ ; водород в момент образования окисляется кислородом воздуха, поэтому суммарная реакция протекает по уравнению:  $4 Al + 3 O_2 + 6 H_2O = 4 Al(OH)_3$  Итак, при контакте алюминиевого изделия с воздухом на его поверхности образуется устойчивая защитная пленка, состоящая из оксида и гидроксида алюминия, его пассивирующая.

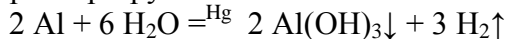
Порошкообразный алюминий реагирует с галогенами. В реакции с иодом катализатором является вода:  $2 Al + 3 I_2 \overset{\text{вода}}{=} 2 AlI_3$

Алюминий реагирует и с другими неметаллами (кроме кислорода):

$2 Al + N_2 = 2 AlN$  (нитрид Al);  $4 Al + 3 C = Al_4C_3$  (карбид Al);

$2 Al + 3 S = Al_2S_3$  (сульфид Al); при взаимодействии алюминия с серой на воздухе под влиянием паров воды сульфид алюминия полностью гидролизует:  $Al_2S_3 + 6 H_2O = 2 Al(OH)_3 \downarrow + 3 H_2S \uparrow$

Попадая в воду, Alc нею не реагирует, так как покрыт защитной оксидной пленкой, но при ее разрушении активно вытесняет водород из воды:

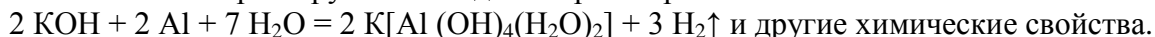


Взаимодействует с кислотами:  $Al + HCl \rightarrow$ ;  $Al + H_2SO_{4,p} \rightarrow$ ;  $Al + HNO_{3,p} \rightarrow N_2O + \dots$ ;  $Al + HNO_{3,оч.p} \rightarrow NH_4NO_3 + \dots$  (Закончите уравнения этих реакций).

В концентрированных растворах серной и азотной пассивируется, т.е. реакция теоретически возможна, не протекает из-за образования плотной защитной пленки.

Алюминий взаимодействует практически со всеми оксидами металлов при нагревании (алюминотермия), так как энергия кристаллической решетки  $Al_2O_3$  велика (больше, чем у других оксидов):  $2 Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2 Fe$

В отличие от типичных металлов, которые **не** взаимодействуют со щелочами, алюминий активно реагирует с их водными растворами:



**Получение. применение, нахождение в природе.** Алюминий можно получить восстановлением его из хлоридов щелочными металлами (натрием, калием), что очень дорого. В настоящее время его получают электролизом расплава оксида алюминия (химизм процесса см. 8.4.2.). Процесс проводят в электролитических ваннах особой конструкции. Расход электроэнергии достаточно велик, поэтому заводы по производству алюминия строят около гидроэлектростанций. При современном уровне организации

производства эти заводы экологически опасны (в среду попадает фторсодержащие вещества) поэтому ставится задача обеспечения экологической безопасности заводов по производству алюминия.

Алюминий образно называют «крылатым металлом» так как на его основе изготавливают сплавы, применяемые в авиации. Он применяется для изготовления сплавов, используемых в самолето- и машиностроении, в электротехнике (из-за высокой электропроводности); его используют для производства фольги (упаковочный материал для пищевых продуктов); при алитировании (покрытие поверхности активного металла, например, железа и его сплавов, алюминием – метод борьбы с коррозией черных металлов); для получения металлов из оксидов (алюминотермия); при сварке (используют алюминотермию), в органическом синтезе, для получения различных соединений, содержащих алюминий; как реактив в химических лабораториях.

В природе алюминий встречается в виде разных соединений [оксида (см. 9.28.), различных минералов: бокситов, глин, каолина, алюмосиликатов, слюды и др.].

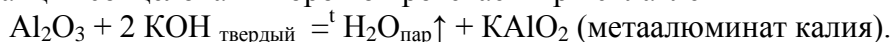
### 9.28.2. Оксид алюминия.

Эмпирическая формула –  $Al_2O_3$ . Это твердое белое вещество, плавящееся при  $2050^{\circ}C$ . Высокая  $t_{\text{плавл}}$  объясняется очень большой энергией кристаллической решетки  $Al_2O_3$ .

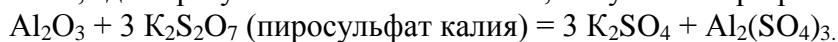
В природе  $Al_2O_3$  встречается в виде корунда и глинозема. Корунд – твердое, кристаллическое вещество. Встречаются прозрачные кристаллы различной окраски; рубин имеет красный цвет за счет наличия в кристаллах соединений хрома. Соединения титана и железа придают кристаллам оксида алюминия синий цвет – эту разновидность прозрачных кристаллов называют сапфирами. Рубины и сапфиры – драгоценные камни. В настоящее время их можно получить искусственным путем.

Оксид алюминия амфотерен. Он может взаимодействовать и с кислотами и со щелочами при нагревании, но в растворах эти реакции протекают с большим трудом.

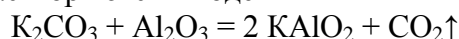
Реакция со щелочами хорошо протекает при сплавлении



Соль, где образуется катион алюминия, получается при реакции:



Оксид алюминия при сплавлении взаимодействует с карбонатами щелочных металлов, и полученные соединения растворяются в воде



Оксид алюминия получают из природных соединений, в частности, из бокситов, которые сплавляют с карбонатами, обрабатывают большим избытком горячей воды, отделяют полученный гидроксид, прокаливают его, и чистый оксид алюминия используют в промышленности, в частности, для получения алюминия электролизом.

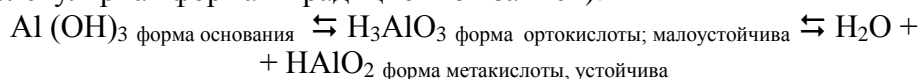
Напишите уравнения соответствующих реакций

Природные модификации оксида алюминия широко применяются человеком.

Природный корунд – очень твердое вещество, поэтому используется для изготовления наждачных кругов и шлифовальных порошков. Рубины применяют для изготовления часов, в ювелирном деле. Тонко измельченный обезвоженный оксид алюминия используется как адсорбент и т.д.

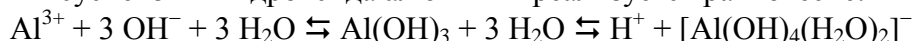
### 9.28.3. Гидроксид алюминия.

Этот гидроксид нельзя получить взаимодействием оксида алюминия с водой, потому что он нерастворим. Свежеприготовленный гидроксид представляет собой аморфный осадок, легко переходящий в коллоидный раствор. Это типичный амфотерный гидроксид. В водных суспензиях или коллоидных растворах реализуется равновесие (условно-молекулярная форма в традиционной записи):



Для гидроксида алюминия характерен ряд свойств.

1<sup>0</sup>. В водных суспензиях гидроксида алюминия реализуется равновесие:

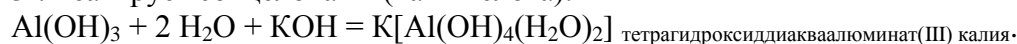


Комплекс  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  является наиболее устойчивым, хотя возможны и другие структуры алюминиевых комплексов, например:  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ;  $[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  и др.

Это равновесие смещают, воздействуя на эту систему кислотой, или щелочью.

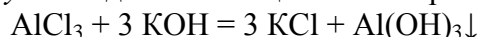
2<sup>0</sup>. Взаимодействует с кислотами (как основание):  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

3<sup>0</sup>. Реагирует со щелочами (как кислота):



4<sup>0</sup>. Разлагается при нагревании:  $2 \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Гидроксид алюминия *получают* действием щелочью на раствор соли:



Гидроксид алюминия *применяют* для очистки воды на водоочистительных станциях, так как  $\text{Al}(\text{OH})_3$  способен поглощать различные загрязняющие вещества или коагулировать их.

#### 9.28.4. Соли алюминия.

Алюминий образует большое число различных солей. Они представляют собой твердые, как правило, белые, вещества. Эти соли или растворимы (хлорид, нитрат, сульфат, квасцы и др.), или нерастворимы (фосфат, алюмосиликат, каолин и др.).

Их химические свойства определяются особенностями аниона и катиона алюминия. Одним из важных свойств является их способность к гидролизу, так как они, как минимум, соли слабого основания (гидроксид алюминия амфотерен и в данном случае выступает в роли слабого основания).

Соли алюминия в определенных количествах ядовиты для человека, в чем состоит их негативная экологическая роль.

Рассмотрим применение наиболее важных солей алюминия.

1\*. Алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  и аммонийно-алюминиевые квасцы,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Их применяют для обработки кож (обладают коагулирующим воздействием); при водоочистке (подвергаются гидролизу, образуя гидроксид алюминия в коллоидном состоянии) и т.д.

2\*. Сульфат алюминия – применяют при водоочистке, как реактив в лаборатории и т.д.

3\*. Алюмосиликаты различного состава, например каолин:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – сырье для получения фаянса и фарфора.

4\*. Трехкальциевый алюминат – компонент цемента:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### Задания для самостоятельной работы.

1. Почему, несмотря на высокую химическую активность, алюминий применяют для изготовления бытовой посуды?

2. Почему Al и его сплавы применяют в электротехнике, часто заменяя им медь?

3. Почему алюминий образно называют «крылатым» металлом (обоснуйте)?

4. Охарактеризуйте химизм получения алюминия из его оксида электролизом, поясните, в чем состоит опасность производства алюминия этим способом.

5. Напишите уравнения реакций алюминия с: а) разбавленной азотной кислотой; б) водным раствором гидроксида калия (на основе теории комплексных соединений).

6. Докажите амфотерный характер оксида алюминия.

7. Почему оксид алюминия относительно инертное вещество, не реагирующее при комнатной температуре ни с кислотами, ни со щелочами.

8. Обоснуйте применение оксида алюминия (три примера).

9. Какова экологическая роль оксида алюминия (два обоснованных примера)?

10. Почему гидроксид алюминия амфотерен (на основании равновесие в коллоидном растворе этого гидроксида в воде).

11. Напишите уравнения реакций между гидроксидом алюминия с едким натром: а) с позиций теории комплексных соединений (3 уравнения в условно-молекулярной и краткой ионной формах); б) в традиционной форме.

12. Напишите уравнения реакций между сульфатом алюминия и гидроксидом калия в зависимости от молярного соотношения соли и щелочи (3 варианта).

13. Приведите три обоснованных примера использования солей алюминия.

## 9.29. Железо и его соединения.

### 9.29.1. Железо как химический элемент и простое вещество.

#### Общая характеристика, физические свойства

Железо находится в 4 ряду, в 4-м периоде в VIII В–группе, (в побочной подгруппе VIII группы), в семействе железа. О нем в периодической системе имеются сведения: Fe – химический знак (две буквы латинского названия, показывающие, что это железо, 1 его атом; 56 мас. ч.);  $A_{r, Fe} = 56$  (относительная атомная масса, выраженная в аем, показывающая, что масса атома железа в 56 раз больше массы 1 аем и в его ядре содержится 56 нуклонов);  $Z_{Fe} = 26$ , т.е. в ядре атома железа содержится 26 протонов, а в электронной оболочке – 26 электронов.

Самостоятельно составьте схему, полную и краткую электронные и графические формулы атома в стационарном и возбужденном состояниях; обоснуйте валентные возможности железа в этих состояниях.

Железо проявляет валентность два и три, из них более характерна  $V = III$ . Его максимальная валентность равна VI. Возможные степени окисления: +2, +3, +6. В последние годы были получены соединения, в которых железо проявляет С.О. +8.  $M_{(Fe)} = 56$  г/моль.

В свободном состоянии железо является твердым кристаллическим веществом серо-белого цвета с металлическим блеском;  $\rho = 7,87$ ;  $t_{пл} = 1589$  °С, ковко, пластично. Существует несколько аллотропных видоизменений ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), которые устойчивы при разных температурах.

#### III. Химические свойства

1. Реагирует с неметаллами:  $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_3$ ;  $Fe + S = FeS$ ;  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$  и др.

2. С водой: а)  $3 Fe_{раскаленное} + 4H_2O_{пар} = Fe_3O_4$ ; железная окалина +  $4 H_2 \uparrow$

б)  $Fe + H_2O + O_2 \rightarrow$  ржавчина (обычные условия);

3. С водными растворами солей (согласно ряда напряжений):  $Fe + CuCl_2 = Cu + FeCl_2$

4. С кислотами:  $Fe + 2 HCl \rightarrow FeCl_2 + \dots$ ;  $Fe + H_2SO_4_{р} \rightarrow FeSO_4 + \dots$ ;

$Fe + H_2SO_{4(конц)} \neq$  (пассивация);  $Fe + HNO_{3, к} \neq$  (пассивация);  $Fe + HNO_{3, оч. р} = Fe(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + \dots$  (Завершите схемы реакций и уравняйте).

**Получение.** В лаборатории железо практически не получают (используют товарные образцы). Но его можно получать восстановлением оксидов (алюминотермия):

$Fe_2O_3 + 2 Al = 2 Fe + Al_2O_3$ ; В промышленности получение железа осуществляют в два этапа на различных производствах.

1<sup>0</sup>. **Доменный процесс** – варка чугуна.

Процесс получения чугуна в домах называется **варкой чугуна**.

Сплав железа с углеродом, содержащий до 4,5%-в углерода; 0,5-2%-а кремния; 1-3%-а марганца; 0,02-2,5%-а фосфора и 0,005-0,08 %-в серы называют **чугуном**. Он хрупок, не ковко и непластичен. Различают серый (литейный) и белый (передельный) чугун. В белом чугуне углерод содержится в виде цементита ( $Fe_3C$ ). Серый чугун применяют для получения различных деталей машин, посуды, белый – полностью переплавляется в сталь.

Чугун получают в домах. Сырьем доменного процесса являются железные руды, лом, кокс, флюсы.

К железным рудам относят:  $FeCO_3$  – сидерит;  $Fe_3O_4$  – магнитный железняк, магнетит;  $Fe_2O_3$  – гематит, красный железняк;  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  – лимонит, бурый железняк. Кроме железных руд источником железа в доменном процессе являются продукты обжига сульфидов железа и железный лом.

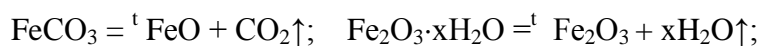
Кокс в доменном процессе многофункционален: он является топливом, сырьем для получения восстановителя и восстановителем. Для интенсификации доменного процесса используют метан (топливо и сырье для получения восстановителей – водорода и угарного газа).

Для удаления примесей из получающегося чугуна используют флюсы. Для кислых руд флюсом является известняк ( $\text{CaCO}_3$ ); для основных руд – диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Кислые руды в качестве примесей содержит диоксид кремния; основные руды – карбонаты кальция и магния,

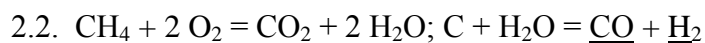
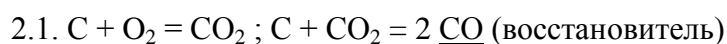
### Химизм доменного процесса:

При протекании доменного процесса реализуется большое число химических процессов. Рассмотрим наиболее важные из них. Эти процесс условно подразделяют на группы.

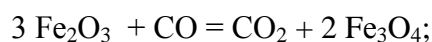
1. Получение оксидов железа:



2. Получение восстановителя:



3. Восстановление оксидов железа:



$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{Fe}$  (сначала – губчатое, потом оно переходит в расплав).

При  $1000^\circ\text{C}$  возможен процесс:  $\text{FeO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Fe}$ .

4. Образование шлака:



Шлак имеет более низкую температуру плавления, чем примеси, кроме того, шлак предотвращает окисление расплавленного железа кислородом воздуха, подступающего в домну.

Доменный процесс завершается образованием чугуна:



Варку чугуна осуществляют в доменных печах (домнах) – вертикальных сооружениях, расширяющихся к низу (*шахта*) до самой широкой части – распара, после чего сужается и самая узкая часть домны – под доменной печи. В районе распара имеются фурмы, при помощи которых в домну подается воздух и небольшое количество метана для оптимизации процесса. В верхнюю часть домны через загрузочное устройство поступает *шихта* – смесь руды, кокса и флюсов в определенных количественных соотношениях, которая постепенно нагреваясь, поступает в низ домны (поэтому домна к низу расширяется). После плавления железа объем смеси уменьшается, поэтому в районе пода доменная печь сужается. Над расплавленным чугуном находится слой шлака. Шлак, с одной стороны, очищает чугун от примесей, а, с другой, предохраняет расплавленный чугун от окисления. В доменном процессе используются следующие принципы научного химического производства; непрерывность процесса, противоток, использование оптимальных температур, утилизация тепла, комплексное использование сырья и отходов (шлак используют для получения строительных материалов и т.д.). Производство чугуна является экологически опасным процессом и в этом смысле требует усовершенствования.

2<sup>0</sup>. **Варка стали** – процесс получения стали из чугуна.

**Стали** – сплавы железа, содержащие 1,7 и менее процентов углерода (по массе).

Различают *твердые* (1,7–0,3%-углерода) и *мягкие* (менее 0,3%-углерода) стали. Кроме

углерода в сталях содержатся и другие компоненты, придающие им особые свойства, позволяющие применять их в различных областях народного хозяйства.

Сущность варки стали состоит в проведении процессов удаления из чугуна избыточного углерода и неметаллических примесей (серы, фосфора и др.). Применяют различные способы варки стали, среди которых наиболее распространены конверторные, мартеновские и электрометаллургические методы.

Конверторные способы подразделяют на бессемеровский, томасовский и конверторный с кислородным дутьем сверху. Последний метод является самым эффективным, так как при небольшом времени на реализацию процесса в его результате, получают стали высокого качества.

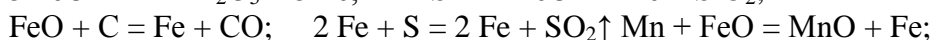
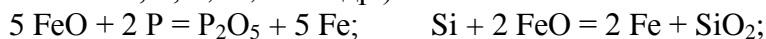
Стали специального назначения, обладающие особыми свойствами, варят в электропечах.

**Химизм варки стали.** Процесс сталеварения сложен, но его условно можно охарактеризовать рядом химических процессов, в результате осуществления которых из сырья (передельного чугуна, железного лома и др.) удаляются неметаллические примеси и вводятся добавки, позволяющие получить стали с различными свойствами. Рассмотрим химизм наиболее важных процессов, протекающих при варке стали. Их условно подразделяют на следующие группы процессов:

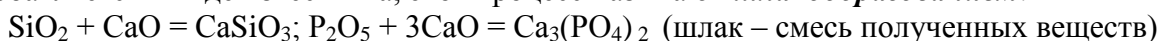
1. *Получение окислителя* (примеси удаляют за счет их окисления и проведения реакций, позволяющих удалить продукты окисления из сплава, если это не газы):



2. *Окисление примесей* (окисляются как неметаллические, так и неметаллические примеси – С, Р, S, Si, Mn и др.)



3. *Шлакообразование*: Оксид фосфора(V) и диоксид кремния удаляются за счет реакции с оксидом кальция, которой или содержится в футеровке аппарата, или добавляется в виде известняка; этот процесс называют **шлакообразованием**.



Получающиеся шлаки можно использовать как *удобрения* (томасшлак) или в производстве строительных материалов

4. *Раскисление* (удаление избытка окислителя):

Избыток оксида железа(II) удаляют, вводя раскислители – металлы, восстанавливающие этот оксид. Наиболее часто применяют марганец или алюминий. Эти металлы одновременно являются и легирующими добавками, т.е. они придают сталям специфические, эксплуатационно полезные свойства. Такими добавками являются хром, титан, ванадий и др. Производство сталей является экологически опасным процессом и в этом смысле требует усовершенствования.

**Применение железа.** Железо и его сплавы (чугуны, стали) широко применяются человеком. Открытие железа и его получения из руд стало поворотным пунктом в развитии человечества. В чистом виде железо используют в качестве катализатора при синтезе аммиака. Основное применение находят чугун и стали, называемые черными металлами. Из них изготавливают машины, агрегаты и различные сооружения, различную технику (транспортную, сельскохозяйственную, военную). Применяют черные металлы и в строительстве (строительные машины, железобетон, детали водопровода и канализации и т.д.). Обработкой металлов занимается металлообрабатывающая отрасль промышленности.

Необходимо отметить, что добыча руд, варка чугуна и стали являются процессами, нарушающими экологическое равновесие. В районах производств железа и его сплавов возникает неблагоприятная экологическая обстановка. Перед учеными и практиками стоит задача такой организации производства и обработки черных металлов, при которой отрицательное воздействие этих производств будет минимальным.



**Железо в природе. Экологическая роль соединений железа.** Земная кора содержит 4,65%-а железа (по массе). В свободном виде встречается только в составе метеоритов. Наиболее важные железосодержащие минералы:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнитный железняк, магнетит;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит, красный железняк;  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – лимонит, бурый железняк.  $\text{FeCO}_3$  – сидерит или шпатовый железняк;  $\text{FeS}_2$  – пирит или железный колчедан. Входит железо и в состав других горных пород, но они как руды для получения железа не используются. Железо является компонентом органических веществ, в частности, гемоглобина, без которого невозможна жизнь аэробных животных, включая человека (он является дыхательным пигментом). Железо является составной частью ядра Земли.

Без соединений железа невозможна жизнь различных организмов, так как оно входит в состав жизненно важных соединений, участвующих в обмене веществ. Из соединений железа формируются горные породы, формирующие природные ландшафты и т.д.

### 9.29.2. Оксиды железа.

Железо образует несколько оксидов, из которых наибольшее значение имеют монооксид железа, триоксид дижелеза, тетраоксид трижелеза.

1. Оксид железа(II) –  $\text{FeO}$ , (закись железа, монооксид железа), черное твердое порошкообразное вещество, типичный основной оксид. С водой не реагирует, так как соответствующий гидроксид нерастворим. Окисляется кислородом или другими окислителями (**восстановитель**):  $3\text{FeO} + 10\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

Восстанавливается восстановителями (**окислитель**):  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ ;

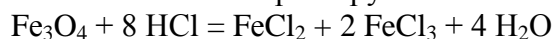
*Напишите уравнения реакций между закисью железа и:* а) с разбавленной серной кислотой; б) оксидом фосфора(V); в) водородом; г) оксидом алюминия.

2. Оксид железа(III) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (триоксид дижелеза, окись железа, полуторный оксид железа). Это красно-коричневое твердое вещество, образующее различные кристаллические модификации. В зависимости от кристаллического строения пленка из этого оксида на поверхности железа и его сплавов может в разной степени защищать последнее от коррозии. В природных условиях существует в виде красного железняка (негидратированная форма или в виде гидратированной формы – бурого железняка или лимонита). По химическим свойствам это амфотерный оксид, у которого преобладают основные свойства, поэтому он взаимодействует при сплавлении с безводными щелочами, карбонатами щелочных металлов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} = \text{H}_2\text{O}\uparrow + 2\text{KFeO}_2$ , метаферрит;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KFeO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$

*Напишите уравнения реакций между оксидом железа(III) и:* серной кислотой; оксидом фосфора(V); оксидом кальция; (реагирует ли оксид железа(III) с водой и почему?).

3. Оксид железа(II,III) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (тетраоксид трижелеза, окись-закись железа, смешанный оксид железа). В природе встречается в виде минерала магнетита. Образуется при окислении железа при высокой температуре (железная окалина). Этот оксид можно представить в форме соли – метаферрита железа(II):  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ ; электропроводен

Окись-закись железа химически активна. Она реагирует с кислотами:



Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, алюминием: *напишите уравнения этих реакций.*

4. Теоретически возможно существование оксида железа(VI) –  $\text{FeO}_3$ , который должен проявлять кислотные свойства (известны соли, в которых  $\text{V}_{\text{Fe}} = \text{VI}$  (ферраты).

### 9.29.3. Гидроксиды железа.

Железо образует несколько гидроксидов.

1. Гидроксид железа(II) –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (гидрат закиси железа). Является нерастворимым основанием. Наряду с типичными свойствами нерастворимых оснований легко окисляется кислородом воздуха.  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

Гидроксид железа(II) реагирует с кислотами и разлагается. Практического значения не имеет, кроме того, что используется как реактив в химической лаборатории. На воздухе неустойчив, легко превращается в гидроксид железа(III). *Напишите* соответствующие уравнения реакций

Его *получают* взаимодействием соли с раствором щелочи в отсутствие кислорода.

2. Гидроксид железа(III) – Fe(OH)<sub>3</sub> (гидрат окиси железа). Это амфотерный гидроксид с преобладанием осно'вных свойств. В очень концентрированных растворах щелочей при кипячении возможна реакция:  $3 \text{KOH} + \text{Fe(OH)}_3 = \text{K}_3[\text{Fe(OH)}_6]$  гексагидроксоферрат калия

Гидроксид железа(III) реагирует с кислотами, с очень концентрированными растворами щелочей и разлагается при нагревании. Его *получают* действием щелочей на растворы солей железа(III). [*напишите* уравнения соответствующих реакций]. Практического значения, кроме того, что используется как реактив в лаборатории, не имеет

3. Железная кислота или гидроксид железа(VI) – H<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Довольно сильная кислота, обладает всеми характерными свойствами кислот, а, кроме того, является сильным окислителем:  $2 \text{H}_2\text{FeO}_4 + 12 \text{HCl} = 2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

Из сравнительного анализа свойств оксидов и гидроксидов железа видно, что увеличение степени окисления железа приводит к *усилению* кислотных и *ослаблению* осно'вных свойств (*почему? объясните* опираясь на полярность связей Н–О и Fe–О в гидроксидах).

#### 9.29.4. Соли железа.

Соли железа весьма многообразны из-за того, что оно проявляет разные степени окисления и может входить в состав солей, как в виде катионов, так и в составе анионов. Рассмотрим некоторые из них (номенклатуру, применение).

##### 1. Соли двухвалентного железа: (закисные)

1\* . FeCl<sub>2</sub> – хлористое железо, хлорид железа(II);

2\* . FeSO<sub>4</sub> – сульфат закисного железа; сульфат железа(II);

3\* . FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O – железный купорос;

4\* . FeCO<sub>3</sub> – карбонат железа(II); сидерит (горная порода);

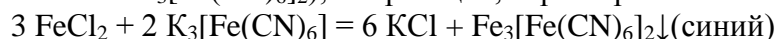
5\* . FeS – сульфид железа(II);

6\* . K<sub>4</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>] – желтая кровяная соль; гексацианоферрат(II);

Соли закисного железа являются сильными восстановителями.

Например:  $4 \text{FeCl}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{HCl} = 4 \text{FeCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Растворимые соли железа(II) реагируют с красной кровяной солью, образуя синий осадок турнбулевой сини Fe<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>); эта реакция, характерная на ион Fe<sup>2+</sup>:



Растворимые соли железа(II) подвергаются гидролизу, создавая кислую среду.

*Напишите* уравнение реакции гидролиза сульфата железа(II).

В водных растворах ионы Fe<sup>2+</sup> неустойчивы и легко окисляются кислородом, однако в кислой среде эта реакция идет при нагревании.

##### 2. Соли трехвалентного железа (окисные)

1\* . FeCl<sub>3</sub> – хлорное железо; хлорид железа(III);

2\* . Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – окисное сернокислое железо; сульфат железа(III);

3\* . Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – окисное азотнокислое железо; нитрат железа(III);

4\* – 6\* . Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [сульфид железа(III)]; Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [карбонат железа(III)], Fe<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [сульфит железа(III)] – эти соли не существуют, особенно в атмосфере, так как подвергаются полному гидролизу;

7\* . Железные квасцы: KFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O – железокалиевые и (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O – железоаммонийные квасцы.

8\* . FePO<sub>4</sub> – фосфат железа(III);

9\* . KFeO<sub>2</sub> – метаферрит калия (существует и натриевая соль);

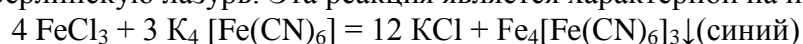
10\*.  $K_3[Fe(CN)_6]$  – красная кровяная соль; гексацианферрат(III) калия.

Существуют и другие соли трехвалентного железа.

Растворы солей железа(III) реагируют со щелочами, с кислотами, металлами, в значительной степени подвергаются гидролизу. *Напишите* уравнения реакций взаимодействия сульфата железа(III) с цинком, гидроксидом натрия, водным раствором карбоната натрия, хлоридом бария и уравнения реакций гидролиза этой соли.

Ион  $Fe^{3+}$  является окислителем и в водных растворах реагирует с восстановителями, например:  $Fe + 2 FeCl_3 = 3 FeCl_2$ ;  $2 FeCl_3 + 2 KI = I_2 + 2 KCl + 2 FeCl_2$  и др.

Растворы солей железа(III) взаимодействуют с желтой кровяной солью, образуя осадок синего цвета – берлинскую лазурь. Эта реакция является характерной на ион  $Fe^{3+}$ :



Другой реакцией, характерной на ион  $Fe^{3+}$  является взаимодействие солей трехвалентного железа с роданидом калия или аммония; при этом раствор приобретает кроваво-красную окраску:



Соли железа(III) можно получить из оксида или гидроксида железа(III), при взаимодействии железа с галогенами или окислительными кислотами, а также другими способами.

**3. Ферраты** – соли железной кислоты.

В ферратах железо проявляет валентность шесть и  $CO = +6$ . Они являются сильными окислителями.  $2 K_2FeO_4 + 16 HBr = 2 FeBr_3 + 3 Br_2 + 8 H_2O$

Ферраты получают окислением ферритов:  $2 KFeO_{2,к} + O_3 + 2 KOH_{тв} = 2 K_2FeO_4 + H_2O$

#### 9.29.5. Применение соединений железа.

Гидроксиды железа практического значения не имеют. Из оксидов железа можно получать соли, гидроксиды, металлическое железо. Из солей железа(II) наибольшее значение имеют: железный купорос, который применяется при изготовлении минеральных красок, для борьбы с вредителями сельского хозяйства, при крашении тканей; дихлорид железа – исходное сырье для получения химически чистого железа.

Соли трехвалентного железа используют как реактивы в химической лаборатории, для травления металлов (трихлорид железа), при обработке кож (железные квасцы), как коагулянты при очистке воды (сульфаты, квасцы) и т.д.

#### Задания для самостоятельной работы.

1. Почему валентность невозбужденного атома железа равна нулю?
2. Почему при обычных условиях железо относительно неактивно?
3. Почему введение в сплавы железа углерода делает их более твердыми, а при достаточно высоких концентрациях нековкими и непластичными?
4. Чем (с позиций валентности) отличается взаимодействие железа с неокислительными и окислительными кислотами (докажите уравнениями реакций)?
5. В чем состоит сущность процесса: а) варки чугуна; б) варки стали?
6. Приведите три обоснованных примера использования железа человеком.
7. Какова экологическая роль производства черных металлов (два обоснованных примера)?
8. Назовите наиболее важные оксиды железа, напишите их эмпирические формулы.
9. Чем химические свойства  $FeO$  отличаются от таковых для оксида железа(III)?
10. Почему монооксид железа проявляет и окислительные, и восстановительные свойства? Напишите уравнения реакций, доказывающие это.
11. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов железа с ростом степени окисления железа (обоснуйте)?
12. Назовите известные вам гидроксиды железа, запишите их формулы.
13. Почему гидроксид железа(II) основание, а гидроксид железа(VI) – кислота?

14. Напишите уравнения реакций получения гидроксидов железа из железа (в две стадии).
15. Поясните, как из гидроксида железа(II) получить гидроксид железа(III).
16. Напишите уравнение реакции железной кислоты с бромоводородной кислотой.
17. Напишите формулы трех солей двухвалентного железа, приведите обоснованные примеры их использования.
18. Напишите уравнения реакции, характерной для ионов двухвалентного железа.
19. Напишите уравнения реакций, на которых основано применение желтой и красной кровяных солей при анализе состава солей.
20. Как доказать что предложенная вам соль является хлоридом железа(II)?

### 9.30. Удобрения.

#### 9.30.1. Общая характеристика и классификация удобрений.

**Удобрениями** называют вещества, повышающие плодородие почв, способствующие повышению урожая сельскохозяйственных культур. В технике удобрения называют «туки», а их производства – **туковой промышленностью**. Существует несколько классификаций удобрений.

**1** – по происхождению; при этом выделяют **органические и минеральные** удобрения.

**2** – по необходимому растению количеству питательного элемента, содержащегося в удобрении. В этом случае удобрения подразделяют на **микроудобрения** (содержат питательные элементы необходимые растениям в очень малых количествах – соли, содержащие медь, марганец, железо, иод, бром и т.д.); **макроудобрения** – содержат азот, фосфор, калий, которые необходимы растениям в больших количествах.

Макроудобрения подразделяют на органические, неорганические и смешанные. Неорганические макроудобрения подразделяют: на *простые*, и *комплексные*; последние подразделяют на сложные и смешанные. **Простые** удобрения содержат один питательный элемент, **сложные** – два и более; **смешанные** удобрения представляют собой механические смеси разных удобрений (включая и органические) в определенных, агротехнически обоснованных пропорциях. Простые удобрения по составу подразделяют на азотные, калийные, фосфорные.

#### 9.30.2. Калийные удобрения.

**Калийными** называют удобрения, которые в качестве питательного элемента содержат калий. Важнейшими из них являются:

**1.** Хлорид калия (KCl) – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, поэтому легко усваивается растениями. Его получают из сильвинита (KCl·NaCl) методом дробной кристаллизации (растворимость KCl сильно увеличивается с повышением температуры, а у NaCl она практически не меняется); недостаток – наличие ионов хлора, которые могут вызывать засоление почв. Иногда как удобрение применяют сильвинит.

**2.** Поташ (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), хорошо растворим, содержится в золе подсолнечника.

**3.** Сульфат калия (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – белые, хорошо растворимые кристаллы.

**4.** Каинит – природный минерал: KCl·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Это сложное удобрение, содержащее два питательных элемента (калий и магний; последний – микроэлемент).

Как удобрение можно использовать KNO<sub>3</sub> калийную (индийскую) селитру; нитрат калия; сложное калийно-азотное удобрение, но оно дорогое.

#### 9.30.3. Азотные удобрения.

**Азотными** называют удобрения, содержащие азот как питательный элемент. Они содержат азот в аммонийной (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), нитратной (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) амидной (-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) формах.

Важнейшими из них являются: азотные удобрения.

**1.** Водный раствор аммиака; жидкое удобрение, распыливают в дождевальными установками; используют как подкормку; недостаток – выделяющийся аммиак ядовит.

**2.** Сульфат аммония: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – белое (сероватое), хорошо растворимое вещество. Его получают из аммиака и серной кислоты: 2 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**3.** Аммиачная селитра (нитрат аммония) – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, концентрированное удобрение, содержащее азот в аммонийной и нитратной формах с самым высоким содержанием азота, (кроме мочевины); хорошо растворимо. Легко слеживается (недостаток); получают из аммиака азотной кислоты: HNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub> = NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Для предотвращения слеживания его гранулируют.

**4.** Шведская селитра (нитрат кальция): Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, желтоватое вещество в виде пластинок; получают действием азотной кислоты на гидроксид кальция: Ca(OH)<sub>2</sub> + 2 HNO<sub>3</sub> =

=  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ; Может быть побочным продуктом в производстве азотной кислоты в когда отходящие нитрозные газы ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) поглощают водной суспензией гашеной извести, получая нитрит-нитратные шелока, которые окисляют, полученный раствор концентрируют, выпаривают, а твердый остаток кристаллизуют:



5. Натриевая (чилийская) селитра –  $\text{NaNO}_3$  – нитрат натрия; встречается в природе (Чили и др. ); его можно получить взаимодействием едкого натра или соды с азотной кислотой (уравнения реакции – *самостоятельно*).

6. Аммофос – эквимолекулярная смесь гидро- и дигидрофосфатов аммония. *Сложное* удобрение, легко растворимо, хорошо усваивается растениями. Получают из аммиака и фосфорной кислоты:  $3\text{NH}_3 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;

7. Мочевина (карбамид):  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; продуктом взаимодействия диоксида углерода и аммиака:  $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Имеет наибольшее содержание азота; продукт обмена человека и высших животных.

8. Сложным азотно-калиевым удобрением является нитрат калия (см. 9.30.2.).

#### 9.30.4. Фосфорные удобрения.

**Фосфорными** называют удобрения, содержащие питательный элемент фосфор.

Наиболее применяемые из них:

1. Простой суперфосфат –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaSO}_4$ ; получают взаимодействием фосфорита и концентрированной серной кислоты в молярных отношениях 1:2:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaSO}_4$ . Серовато-белое вещество, мало растворимое в воде (из-за наличия в нем сульфата кальция), применяется в гранулированном виде; обладает эффектом гипсования, способствуя химической мелиорации почв; недостаток – относительно малое содержание питательного элемента (удорожает транспортировку).

2. Двойной суперфосфат состоит из дигидрофосфата кальция:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Двойным называется потому, что его, в отличие от простого суперфосфата, получают в две стадии, при этом содержание фосфора в нем в два раза больше, чем в простом суперфосфате.

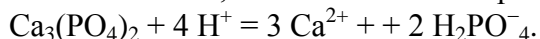


Двойной суперфосфат (после аммофоса) – наиболее ценное фосфорное удобрение, применяемое на любых почвах.

3. Преципитат ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) двухводный гидрофосфат кальция; получают реакцией гашеной извести с фосфорной кислотой в молярных отношениях 1:1.

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = [\text{CaHPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}]$  (преципитат). Малорастворимое вещество, применяется на любых почвах.

4. Фосфоритная мука состоит преимущественно из фосфата кальция ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ); это тонко измельченный природный фосфорит. Нерастворимое вещество; используют только на кислых почвах, за счет возможной реакции, ионное уравнение которой:



5. Костная мука: состоит главным образом из фосфата кальция. Получают измельчением жженых костей; применяют аналогично фосфоритной муке (её использование интересно как способ утилизации отходов животноводства и пищевой промышленности).

6. Томасшлак – измельченный отход производства стали конверторным методом, содержит фосфат кальция; применяется также, как фосфоритная мука (его использование интересно как способ утилизации отходов производства).

7\*. Аммофос (см. 9.30.3);

Кроме простых и сложных удобрений в сельской хозяйстве применяют **смешанные** удобрения – смеси веществ (в т.ч. и органических), содержащих более двух питательных элементов (нитрофоска, органоминеральные смеси и др.).

Как удобрения применяют навоз, посе́вы трав бобовых растений, которые запахивают в почву (сидераты), переработанные фекалии, компосты, гуано (помет островных птиц, преобразовавшийся под воздействием внешних условий) и т.д.

При внесении удобрений нужно учитывать их влияние на окружающую среду. Неумеренное, агротехнически не обоснованное, их применение оказывает вредное влияние не только на почву, водоемы и другие природные объекты, но и на качество сельскохозяйственной продукции. Неправильное использование нитратов приводит к заражению ими пищевых продуктов, в частности картофеля и других овощей, что делает их непригодными к употреблению. Очень важно строго соблюдать агротехнические приемы по выращиванию сельскохозяйственных культур. Необходимо правильно хранить, транспортировать и вносить удобрения в почву. Избыточное внесение их в почву способствует ее засолению, приводит к попаданию удобрений в грунтовые воды, в воды озер, рек, вызывает развитие сине-зеленых водорослей (эвтрофикацию), нарушающих баланс в развитии водных организмов и природные саморегулирующие процессы.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Чем удобрения отличаются от других веществ в плане их применения человеком?
2. Назовите группы удобрений по питательным элементам и их числу.
3. Запишите уравнения получения двойного, простого суперфосфатов, преципитата, аммофоса.
4. Почему выгоднее использовать двойной суперфосфат по сравнению с простым, если это удобрение необходимо транспортировать на большие расстояния?
5. Приведите два обоснованных примера (один – позитивный, второй - негативный), иллюстрирующих экологическую роль удобрений.

### 9.31. Реакции, характерные на некоторые катионы

При проведении анализа химических соединений используют знания о реакциях, характерных на ионы, в частности, на катионы. Важнейшими являются:

1. Реакция на катион гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) или  $\text{H}^+$  (упрощенно) изменение цвета индикаторов: лакмус и метилоранж в присутствии этого катиона приобретают красный цвет.

2\*. Катион бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ) обнаруживают: при действии на соли, содержащие  $\text{Ba}^{2+}$  серной кислотой или растворами сульфатов выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах:  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$

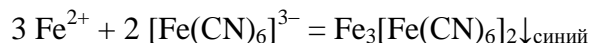
3. Катион натрия ( $\text{Na}^+$ ) определяют по окраске бесцветного пламени в желтый цвет (окрашивается в присутствии солей, содержащих натрий); и другие реакции на  $\text{Na}^+$ .

4. Катион калия ( $\text{K}^+$ ) определяют по изменению окраски бесцветного пламени в фиолетовый цвет (оно окрашивается в присутствии солей, содержащих калий; обнаруживают, рассматривая пламя через синее стекло); есть и другие реакции на катион калия.

5. Катион кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) можно обнаружить или по окрашиванию бесцветного пламени в карминово-красный цвет (1) или по образованию белого осадка оксалата кальция, нерастворимого в уксусной кислоте при действии на растворенную соль кальция оксалатом аммония (2):  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow_{\text{белый}}$  (оксалат кальция); есть и другие характерные реакции на катион кальция

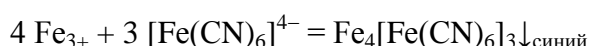
6. Катион аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) можно определить реакцией взаимодействия солей аммония со щелочами при нагревании: образуется аммиак, который определяют или по запаху, или посинением влажной красной лакмусовой бумажки:  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow_{\text{аммиак}} + \text{H}_2\text{O}$

7. Катион железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) определяют реакцией между раствором соли двухвалентного железа с красной кровяной солью, в результате которой образуется осадок турнбулевой сини (синий цвет):  $3 \text{FeCl}_2 + 2 \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow_{\text{синий}} + 6 \text{KCl}$



8. Катион железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) можно определить:

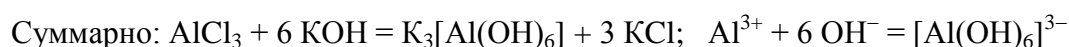
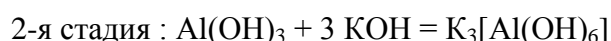
8.1. По реакции взаимодействия раствора соли трехвалентного с желтой кровяной солью, в результате которой образуется осадок берлинской лазури синего цвета:



8.2. Реакцией между солью железа(III) и роданидом аммония (калия): образуется роданид железа(III) кроваво-красного цвета (реакция обратима):



9\*. Катион алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ) можно обнаружить при взаимодействии растворов его солей с избытком щелочи: сначала образуется аморфный бесцветный осадок, который растворяется в избытке щелочи (эта реакция применима только тогда, когда есть уверенность, что это соль алюминия среди нескольких солей):



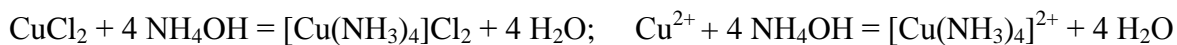
Более точно установить наличие ионов алюминия можно реакцией солей алюминия с ализарином: наблюдается образование комплексного соединения красного цвета, нерастворимого в уксусной кислоте.



**10.** Катион хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) определяют реакцией взаимодействия растворов солей трехвалентного хрома с избытком щелочи, при этом сначала получается осадок серо-зеленого цвета, который растворяется в избытке щелочи с образованием раствора ярко-зеленого цвета:  $\text{CrCl}_3 + 3 \text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow_{\text{серо-зеленый}} + 3 \text{KCl}$



**11.** Катион меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) можно установить за счет взаимодействия соли двухвалентной меди с избытком гидроксида аммония: образуется раствор ярко-синего цвета:



**12.** Катион серебра ( $\text{Ag}^+$ ): соли, его содержащие, реагируют с соляной кислотой или растворами хлоридов с образованием белого творожистого осадка, нерастворимого в кислотах:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Докажите, что в состав хлорида натрия входят ионы натрия.
2. Установите, в какой из склянок находится соль аммония, кальция и алюминия, если вам даны соответствующие реактивы (опишите ход определения и уравнения соответствующих реакций).
3. Как отличить соль двухвалентного железа от соли трехвалентного опытным путем?

### 9.32. Краткая характеристика биологической роли катионов.

В живом веществе наибольшее значение имеют следующие катионы:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.

1. **Катионы натрия ( $Na^+$ ).** Эти ионы создают определенное осмотическое давление. Кроме того, совместно с катионами калия ( $K^+$ ) за счет различной проницаемости клеточной мембраны, они создают мембранное равновесие, при котором возникает разность биохимических потенциалов, что обеспечивает проводимость клеток и тканей организма; участвуют в водном и ионном обмене организма в целом. В организм (клетку) поступают в виде водного раствора хлорида натрия. У животных и человека в результате потоотделения может теряться большое количество хлорида натрия, что резко снижает их работоспособность. Данные ионы совместно с некоторыми органическими и неорганическими анионами регулируют кислотно-щелочное равновесие (например, с ионами  $HCO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$  и др.).

2. **Катионы  $K^+$ .** – совместно с ионами  $Na^+$  создают мембранное равновесие. Они активизируют ферменты белкового синтеза, а в организмах высших животных и человека влияют на биоритмы сердца. Ионы  $K^+$  входят в состав макроудобрений — калийных и существенно влияют на продуктивность сельскохозяйственных растений. Осмотическое давление возникает в водных растворах и является силой, под воздействием которой осуществляется осмос, т.е. односторонняя диффузия веществ через полупроницаемую мембрану.

3. **Катионы  $Ca^{2+}$**  – являются антагонистами ионов  $K^+$  (т.е. проявляют противоположное действие по сравнению с последними). Они входят в состав мембранных структур, образуют пектиновые вещества, которые образуют межклеточное вещество в растительных организмах. Эти ионы в составе солей кальция участвуют в образовании важнейшей соединительной ткани — костной, которая образует скелет позвоночных животных и человека и некоторых др. организмов (например, моллюсков, кишечнорастворимых и др.). Осуществляют регуляцию процессов образования клеток, участвуют в реализации мышечных сокращений, играют большую роль в свертывании крови и в др. процессах.

4. **Катионы  $Mg^{2+}$ .** Роль этих ионов аналогична (в ряде случаев) роли ионов  $Ca^{2+}$  и они содержатся в организмах в определенных соотношениях. Кроме того, ионы  $Mg^{2+}$  входят в состав важнейшего фотосинтезирующего пигмента растений — хлорофилла, активизируют синтез ДНК и участвуют в реализации энергетического обмена.

5. **Ионы  $Fe^{2+}$ .** Играют большую роль в жизни многих животных, так как входят в состав важнейшего дыхательного пигмента — гемоглобина, участвующего в процессе дыхания. Они входят в состав мышечного белка — миоглобина, принимают участие в синтезе хлорофилла, т.е. ионы  $Fe^{2+}$  являются основой соединений, посредством которых реализуются многие окислительно-восстановительные процессы.

**Ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$**  и ряд других ионов также принимают участие в окислительно-восстановительных процессах, реализующихся в различных организмах (эти ионы входят в состав сложных металлоорганических соединений).

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Может ли человек полностью исключить из своей пищи хлорид натрия (обоснуйте)?
2. Зачем человеку необходимо получение в составе пищи соединений кальция?
3. Вредна ли человеку вода, содержащая соединения железа? Ответ обоснуйте.

### 9.33. Реакции, характерные на некоторые анионы.

Соли состоят из катионов и анионов. В разделе 9.31. охарактеризованы характерные реакции на некоторые катионы. Рассмотрим характерные реакции на некоторые анионы:

1. Хлорид-анион ( $\text{Cl}^-$ ): соли, его содержащие, реагируют с нитратом серебра, образуя осадок, нерастворимый в кислотах:  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow_{\text{белый, творожистый}}$

2. Сульфат-анион ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): с нитратом бария (другой растворимой соли бария), образует белый кристаллический осадок, не растворимый в кислотах:  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$

3. Карбонат анион ( $\text{CO}_3^{2-}$ ): при действии на карбонаты соляной или азотной кислотой происходит «вскипание», выделяющийся газ не имеет запаха и приводит к «помутнению» известковой воды:  $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2 + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

4. Сульфит-анион ( $\text{SO}_3^{2-}$ ): при действии на сульфиты соляной кислотой наблюдается «вскипание», получающийся газ имеет запах «жженой серы» и обесцвечивает раствор фуксина и перманганата калия:  $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{SO}_2 + \text{раствор фуксина (красный)} \rightarrow \text{раствор бесцветный (фуксинсернистая кислота)}$ .

5. Сульфид-анион ( $\text{S}^{2-}$ ):

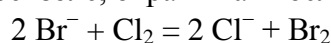
5.1. Соли, его содержащие сульфид-ион, взаимодействуют с раствором сульфата меди(II) с образованием черного осадка сульфида меди(II), нерастворимого в разбавленных кислотах:  $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow_{\text{черный}}$

5.2. Под действием соляной кислоты сульфиды выделяют газ с запахом «тухлых яиц» – сероводород:  $\text{Na}_2\text{S} + 2 \text{HCl} = \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2 \text{NaCl}$

6. Бромид-анион ( $\text{Br}^-$ ):

6\*.1. Соли, содержащие ион брома, взаимодействуют с нитратом серебра с образованием желтоватого осадка:  $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr} \downarrow_{\text{желтый}}$

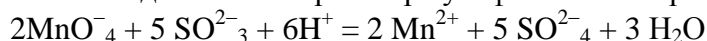
6\*.2. При действии газообразного хлора на бромиды выделяется свободный бром, который хорошо растворяется в бензоле, окрашивая последний в соломенно-желтый цвет:



7. Иодид-анион ( $\text{I}^-$ ): действием на иодиды бромной водой получают свободный иод, который окрашивает крахмал в синий цвет:  $2 \text{I}^- + \text{Br}_2 = 2 \text{Br}^- + \text{I}_2 \downarrow$ ;

$\text{I}_2 + \text{Крахмал} \rightarrow \text{комплексное соединение синего цвета}$ .

8. Перманганат-анион ( $\text{MnO}_4^-$ ): перманганаты окрашены в фиолетовый цвет, который исчезает при добавлении в подкисленный раствор сульфита или нитрита:



9. Фосфат-анион ( $\text{PO}_4^{3-}$ ): при действии на растворы фосфатов нитрата серебра выпадает желтый осадок, растворимый в кислотах:  $\text{PO}_4^{3-} + \text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow_{\text{желтый}}$

10. Силикат-анион ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ): под действием соляной (уксусной) кислоты на силикаты выпадает студнеобразный осадок кремниевой кислоты:  $\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$

11. Нитрат-анион ( $\text{NO}_3^-$ ):

11.1. При действии нитратов на тлеющий уголь наблюдается появление вспышек, так как при разложении нитратов образуется кислород;

11.2. Нитраты в смеси с серной кислотой реагируют с медью при нагревании; выделяется бурый газ с резким запахом ( $\text{NO}_2$ ), а раствор приобретает голубой цвет:



12. Гидроксид-анион ( $\text{OH}^-$ ): в растворах, содержащих ион гидроксида лакмус становится синим; метилоранж – желтым, а фенолфталеин – малиновым, что является доказательством наличия в них ионов  $\text{OH}^-$ .

#### Задания для самостоятельной работы.

1. Как доказать, что в растворе содержатся карбонат-ионы?.
2. Как доказать, что данная соль является: а) сульфатом; б) нитратом.
3. Докажите, что выданная вам соль является сульфидом калия.

4. Охарактеризуйте порядок определения трех солей, если в склянках под номерами содержится нитрат натрия, хлорид кальция и фосфат калия.

### 9.34. Краткая характеристика биологической роли анионов.

Наибольшее значение имеют анионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др. Рассмотрим роль важнейших анионов в организмах.

**Нитрат- и нитрит-ионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , соответственно).** Ионы, содержащие азот, играют большую роль в организмах растений, так как в своем составе содержат связанный азот и используются (наряду с катионами аммония —  $\text{NH}_4^+$ ) для синтеза азотсодержащих веществ — «веществ жизни» — белков и нуклеиновых кислот. При поступлении избытка этих ионов в организм растения они накапливаются в них и, попадая (в составе пищи) в организм человека и животных, могут вызывать нарушения в обмене веществ их организмов («**нитратное и нитритное отравление**»). Это делает необходимым оптимальное использование азотных удобрений при их внесении в почву.

**Гидро- и дигидрофосфат-ионы ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  — соответственно).** Эти ионы участвуют в обмене веществ и являются необходимыми при синтезе нуклеиновых кислот, моно-, ди- и триаденозинфосфатов, играющих большую роль в энергетическом обмене и синтезе органических веществ в различных организмах (растительных, животных и др.). Данные ионы участвуют в поддержании кислотно-основного равновесия, сохраняя в определенных пределах постоянство реакции среды.

**Сульфат-ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ )** — источник серы, необходимый для синтеза серосодержащих природных альфа-аминокислот, используемых при получении белков. Они необходимы для процессов синтеза некоторых витаминов, ферментов (в организмах растений). В организмах животных сульфат-ионы являются продуктом реакций обезвреживания химических соединений, образующихся в печени.

**Галогенид-ионы ( $\text{Cl}^-$  — хлорид-ионы,  $\text{Br}^-$  — бромид-ионы,  $\text{I}^-$  — иодид-ионы,  $\text{F}^-$  — фторид-ионы).** Они являются противоионами для катионов (особенно  $\text{Cl}^-$ ), то есть создают нейтральную систему с катионами. Система ионов (катионов и анионов) создает вместе с водой осмотическое давление и тургор; хлорид-ионы относятся к макроэлементам для животных, а остальные галогенид-ионы являются микроэлементами, т.е. необходимы любым организмам в небольших (микро-) количествах. Значение иодид-ионов состоит в том, что они входят в состав важнейшего гормона — тироксина, а избыток и недостаток этих ионов приводит к появлению различных заболеваний у человека (микседема и базедова болезнь). Фторид-ионы влияют на обмен в костной ткани зубов, бромид-ионы входят в состав химических соединений, содержащихся в гипофизе.

#### **Задания для самостоятельной работы**

1. Как экспериментально доказать, что в состав организма человека входит углерод, используя трубочку для поглощения сока из пакета, и разбавленный водный раствор соды, содержащий пурген?
2. Почему человек не может нормально жить без употребления в пищу хлорида натрия?
3. Нужно ли в состав пищи человека включать мягкие разваренные кости (обоснуйте)?