

3. Газы. Ковалентная неполярная связь

Воздух

Воздух – это смесь газов, состоящая в основном из азота N₂ (78%) и кислорода O₂ (21%). Оставшийся 1% приходится на углекислый газ CO₂, пары воды H₂O, аргон Ar и совсем незначительные примеси других газов.

Кислород

Кислород O₂ – химически активный газ. Это типичный неметалл, он охотно «отбирает» электроны у других веществ, поддерживает горение и дыхание. Присутствие кислорода в каком-либо сосуде можно доказать по яркому вспыхиванию тлеющей лучины, вносимой в сосуд.

«Отбирание» электронов одним атомом у другого называют термином «**окисление**». Кислород окисляет другие вещества, он – **окислитель**.



Строение молекулы O₂



При обычных условиях кислород – бесцветный газ. Ниже -183°C он превращается в голубую жидкость (на рис.), а ниже -219°C – в синие кристаллы. Кислород плохо растворим в воде (4,9 мл / 100 г воды при 0°C).

Химические свойства кислорода:

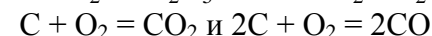
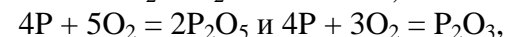
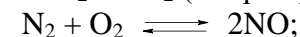
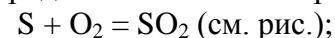
Кислород – один из самых типичных неметаллов.

1) Взаимодействие кислорода с простыми веществами

Кислород окисляет почти все простые вещества, кроме инертных газов, галогенов (элементов главной подгруппы VII группы) и таких неактивных металлов, как золото и платина. При взаимодействии образуются, **как правило**, высшие оксиды соответствующих элементов. Что значит «оксиды»? Это соединения элементов с

кислородом, в которых кислород «принял» у своего партнера 2 электрона. Что значит «высшие»? Это значит, что атом-партнер «отдал» атому кислорода все электроны своего внешнего уровня.

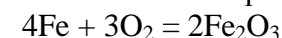
В некоторых случаях образуются не высшие оксиды, а другие продукты, например, такие оксиды, в которых атом-партнер «отдает» атомам кислорода не все свои электроны. Например:



(в зависимости от избытка/недостатка кислорода);



(при сравнительно низких температурах) или



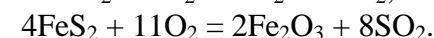
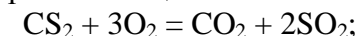
(при высоких температурах).



Реакции со щелочными металлами имеют особенности (см. блок 1-2).

2) Взаимодействие кислорода со сложными веществами

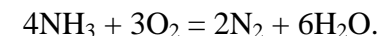
Кислород окисляет многие сложные вещества. При этом, **как правило**, образуются те же продукты, которые получаются при горении в кислороде простых веществ соответствующих элементов:



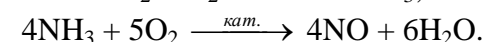
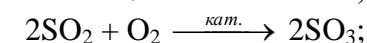
Вещества, содержащие атомы галогенов, дают в продуктах галогеноводород или молекулы галогена:



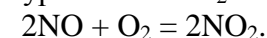
Азотсодержащие вещества **обычно** сгорают с образованием молекул азота:



Однако с помощью катализаторов (веществ, не входящих в уравнение реакции, но влияющих на ее течение) это можно изменить:



Оксид азота (II) NO окисляется кислородом при обычных условиях с образованием бурого газа NO₂ – оксида азота (IV):



Получение кислорода

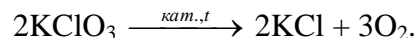
В промышленности кислород получают из воздуха, сжижая воздух, а потом подвергая его перегонке. Однако есть традиционные лабораторные способы:

1) Термическое (т.е. под действием нагревания) разложение некоторых солей:

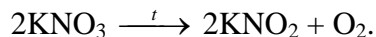
- разложение перманганата калия:



- разложение хлората калия в присутствии катализатора (обычно катализатором служит оксид марганца (IV) MnO_2):

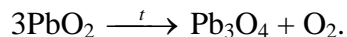


- разложение нитрата калия (протекает в заметной степени только при очень высоких температурах):

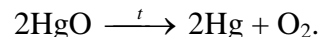


2) Термическое разложение неустойчивых оксидов:

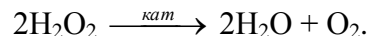
- разложение оксида свинца (IV):



- разложение оксида ртути (II) (способ неудачный, т.к. получающийся кислород загрязнен парами ртути):

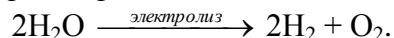


3) Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора (обычно используют MnO_2):



Слабый раствор пероксида водорода используют в медицинских целях для дезинфекции и остановки крови. Когда Вы капаете «перекись» на рану, слышится шипение и выделяются пузырьки газа. Это протекает написанная выше реакция. В нашей крови содержится фермент каталаза, который является прекрасным катализатором разложения пероксида водорода.

4) Электролиз растворов щелочей, кислот, некоторых солей:



Реагентом в этой реакции является только вода. Почему же не проводят электролиз чистой воды? Для осуществления электролиза надо пропустить через воду электрический ток, а сама по себе вода очень плохо проводит электричество. Добавляемые вещества увеличивают ее электропроводность.

Озон

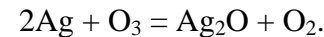
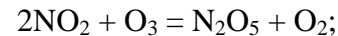
Под воздействием мягкого ультрафиолетового излучения кислород превращается в другую аллотропную модификацию – озон:



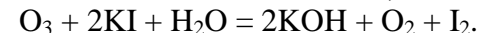
Эта реакция обратима. Более жесткое ультрафиолетовое излучение разрушает озон, и он вновь превращается в кислород. Этот процесс происходит на высоте 12-50 км в озоновом слое.

Озон – газ с резким запахом, в высокой концентрации окрашен в синий цвет (см. сжиженный озон на рис.). Озон ядовит. Озонирование (обработка озоном в малой концентрации) приводит к уничтожению бактерий.

Озон – очень сильный окислитель, сильнее, чем кислород. Он реагирует даже с благородными металлами, серосодержащие и азотсодержащие вещества окисляет до высшей степени окисления (SO_3 , N_2O_5). В реакциях озона выделяется кислород:



Качественная реакция на содержание озона в воздухе – посинение бумажки, пропитанной раствором иодида калия KI и крахмалом (выделяющийся иод I_2 взаимодействует с крахмалом, образуя характерное соединение синего цвета):



Азот

Азот N_2 – химически неактивный газ. Он не поддерживает ни горение, ни дыхание. А почему? Ведь по своему положению в периодической таблице элемент азот – типичный неметалл. Из-за очень прочной тройной связи молекулу азота трудно разорвать на атомы. Поэтому азот мало с чем реагирует, почти для всех реакций требуется нагревание, а многие реакции с его участием идут с поглощением энергии.

Азот – газ без цвета, вкуса и запаха, очень плохо растворимый в воде (при 0°C всего 2,35 мл / 100 г воды). При $-195,8^\circ\text{C}$ (около 77 К) он сжижается в бесцветную жидкость, а при -210°C становится неокрашенным твердым веществом.



Жидкий азот широко применяется для охлаждения. Хранят его в сосудах Дьюара (см. рис.). Эти сосуды устроены по принципу термоса, поэтому азот в них долго сохраняется в жидком состоянии.



Изоэлектронность и угарный газ

В молекуле угарного газа CO столько же электронов, сколько в азоте N₂. Такие вещества называют **изоэлектронными**. Изоэлектронные вещества похожи по строению и свойствам.

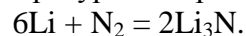
Угарный газ сжижается при -191,5°C, затвердевает при -205°C, растворимость в воде равна 3,5 мл / 100 г воды при 0°C. Все – почти, как у азота. Немудрено: ведь дисперсионные взаимодействия между их молекулами практически одинаковы из-за одинакового числа электронов. Однако молекулы CO взаимодействуют между собой чуть лучше, чем молекулы азота (CO сжижается и затвердевает при слегка более высокой температуре, немного лучше растворим). Почему? Да потому что связь в N₂ неполярная (атомы одинаковы!), а в CO – все-таки полярная (хотя полярность ее и не очень велика).

Молекула CO построена, как молекула азота, в ней есть тройная связь. Угарный газ, как и азот, малоактивен из-за тройной связи.

Химические свойства азота

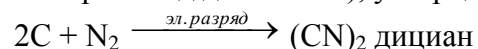
Теоретически атом азота может «отбирать» электроны почти у всех атомов (кроме фтора и кислорода). Но окислительная способность азота невелика из-за тройной связи в молекуле.

При комнатной температуре азот реагирует только с литием:



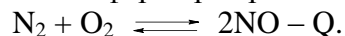
При нагревании он способен взаимодействовать с другими металлами. При этом образуются нитриды.

При нагревании азот окисляет некоторые неметаллы: водород (в присутствии катализатора и под давлением), углерод, кремний, бор.



«Отдать» электроны азот может лишь кислороду и фтору.

Реакция с кислородом обратима и протекает только при высоких температурах или в электрическом разряде. В небольшой степени она протекает в атмосфере при грозовых разрядах.

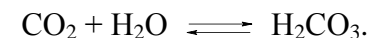


Углекислый газ

Углекислый газ CO₂ образуется при горении углеродсодержащих веществ и дыхании живых организмов (а также при разложении карбонатов). В атмосфере его всего 0,04% по объему.

Углекислый газ не имеет ни цвета, ни запаха. Он не поддерживает горение. CO₂ малорастворим в воде (171,3 мл / 100 г воды), но все же существенно лучше, чем CO или азот.

При растворении в воде CO₂ образует слабую угольную кислоту. Реакция обратима и протекает в небольшой степени, т.к. при повышении концентрации угольная кислота разлагается обратно на воду и углекислый газ:



Это свойство используется для приготовления газированных вод. Благодаря угольной кислоте газировка приобретает вкус.

При -78,5°C углекислый газ, минуя жидкое состояние, затвердевает. Раньше твердый углекислый газ использовали для охлаждения мороженого. Благодаря этому применению он стал известен всем как «сухой лед».

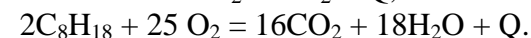
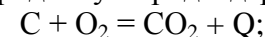


При нормальном давлении сжигать углекислый газ невозможно. Но это можно сделать при повышенном давлении даже при комнатной температуре. В углекислотных огнетушителях содержится жидкий углекислый газ под давлением.

Все газы, о которых мы говорили до сих пор, имеют плотность, почти равную плотности воздуха. Углекислый газ в этом от них отличается: он намного тяжелее воздуха (почти в полтора раза!). Благодаря этому свойству им можно аккуратно наполнить стакан и переливать его из одного стакана в другой. Наличие в стакане CO₂ можно проверить по гашению горящей лучины.

Получение углекислого газа:

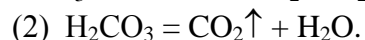
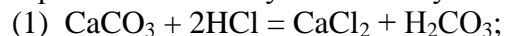
1) Окисление углерода и углеродсодержащих веществ:



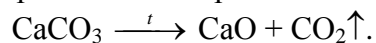
2) Взаимодействие карбонатов (солей угольной кислоты) с сильными кислотами:



Эту реакцию можно представить как комбинацию обмена составными частями между карбонатом кальция и соляной кислотой (1) и разложения образовавшейся неустойчивой угольной кислоты (2):



3) Термическое разложение карбонатов:



Водород

Водород H_2 – самый легкий газ. Он плохо удерживается в атмосфере Земли за счет гравитационных сил, и в ней его практически нет. Благодаря тому, что водород легче воздуха почти в 15 раз, он использовался в аэростатах, дирижаблях и т.п.

Молекулы водорода неполярные и очень маленькие, поэтому взаимодействие между ними мало. В связи с этим он имеет крайне низкие температуры плавления (-259°C) и кипения (-253°C). Жидкий и твердый водород весьма трудно получить. Водород практически нерастворим в воде (1,9 мл / 100 г воды при 0°C). Водород не имеет ни цвета, ни запаха.

Элемент водород – самый распространенный во Вселенной (92% всех атомов), основной компонент звезд и межзвездного газа.

Водород имеет 3 изотопа: обычный ^1H , дейтерий ^2H или D, и радиоактивный тритий ^3H или T. Тяжелые изотопы водорода уникальны тем, что тяжелее обычного водорода в 2 или даже в 3 раза! Именно поэтому замена обычного водорода на дейтерий или тритий заметно сказывается на свойствах вещества (так, температуры кипения обычного водорода H_2 и дейтерия D_2 различаются на 3,2 градуса).

Химические свойства водорода:

Молекулы водорода достаточно прочны, и для того, чтобы водород мог вступить в реакцию, должна быть затрачена большая энергия. При комнатной температуре водород мало с чем реагирует, но при повышении температуры его активность возрастает.

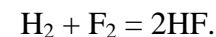
1) Взаимодействие с металлами

Водород реагирует лишь с самыми типичными металлами – щелочными и щелочноземельными (элементами главных подгрупп I и II групп, кроме Mg и Be). При этом атомы водорода забирают у металлов электроны и превращаются в гидрид-ионы H^- .

2) Взаимодействие с неметаллами

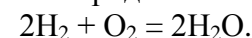
Более типичные неметаллы, чем водород, «отнимают» у его атома единственный электрон, т.е. окисляют водород.

- Взаимодействие с галогенами



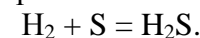
По мере уменьшения активности галогена интенсивность протекания реакции уменьшается. Реакция с фтором происходит при обычных условиях со взрывом, для реакции с хлором требуется освещение или нагревание, а реакция с иодом протекает лишь при сильном нагревании и обратимо.

- Взаимодействие с кислородом

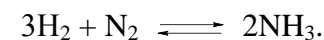


Реакция протекает с большим выделением тепла, иногда со взрывом. Но для ее протекания нужна инициация – например, искра.

- Взаимодействие с серой

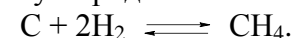


- Взаимодействие с азотом



Реакция обратима, протекает в заметной степени только в присутствии катализатора, при нагревании и под давлением. Продукт называется аммиак. С аналогами азота водород не реагирует.

- Взаимодействие с углеродом

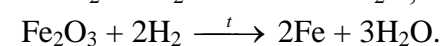
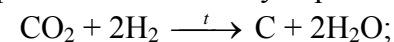


Реакция протекает в электрической дуге или при очень высоких температурах. С аналогами углерода водород не реагирует.

3) Взаимодействие водорода с оксидами

Водород отбирает атомы кислорода у оксидов металлов и неметаллов. При этом он «отдает» свои электроны. Действие водорода как бы противоположно действию кислорода: кислород окисляет металлы до оксидов, водород **восстанавливает** их из оксидов. Поэтому «отдачу» электронов в химии называют термином **восстановление**, а вещество или атом, которые «отдают» электроны – **восстановители**. (Водород является восстановителем также в реакциях с неметаллами, см. выше).

Реакции водорода с оксидами идут при нагревании:

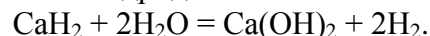


Получение водорода:

В промышленности водород получают переработкой углеводородного сырья – природного и попутного газа, кокса и т.п.

Лабораторные методы получения водорода:

- 1) Взаимодействие металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода, с кислотами.
- 2) Взаимодействие металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений металлов левее магния, с водой.
- 3) Взаимодействие некоторых металлов с растворами щелочей.
- 4) Взаимодействие гидридов активных металлов с водой:



Гидрид кальция – ионное соединение, как и все гидриды. Он состоит из ионов Ca^{2+} и H^- . Вода состоит из молекул, но эти молекулы полярны. В них есть положительно заряженная часть – атомы водорода, и отрицательно заряженная – атомы кислорода.

Ион H^- с отрицательным зарядом отрывает у молекулы воды положительную часть – ион H^+ – и образует вместе с ним нейтральную молекулу H_2 . Что остается от молекулы воды после отрыва H^+ ? Ион OH^- . Он дает соединение с ионом Ca^{2+} – гидроксид кальция Ca(OH)_2 .

- 5) Электролиз водных растворов (см. раздел «Кислород»).

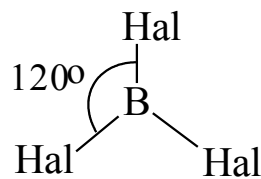
Ковалентная неполярная связь

В молекулах кислорода, азота, водорода присутствует ковалентная неполярная связь.

Эта связь **ковалентная**, потому что образуется объединением электронов в пару. Это осуществляется перекрыванием электронных облаков 2 разных атомов, после чего образуется общее электронное облако.

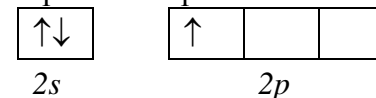
Эта связь **неполярная**, потому что электронная плотность связи расположена симметрично (делится поровну между атомами).

Ковалентная связь образуется за счет перекрывания электронных облаков, а они имеют определенную геометрию. Поэтому ковалентная связь имеет направление. **Валентный угол** – угол между воображаемыми линиями, проходящими через центры связанных атомов (см. рис.).

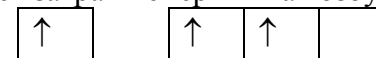


Ковалентная связь образуется за счет пары электронов на 1 орбитали, поэтому атом не может образовать связей больше, чем орбиталей на внешнем уровне. Атом имеет **максимальную валентность** – число ковалентных связей, которые он может образовать.

У атома **бора** на внешнем (втором) слое всего 4 орбитали и 3 электрона, один из которых неспаренный.



В основном состоянии атом В может образовать по обменному механизму только 1 связь. Но на возбуждение электрона с 2s-подуровня на 2p требуется небольшая энергия. При этом получается 3 неспаренных электрона, и могут образоваться 3 связи по обменному механизму, а каждая связь дает выигрыш в энергии системы, и общий выигрыш перекрывает затраты энергии на возбуждение электрона.



Значит ли это, что максимальная валентность бора – III? Нет. У атома бора остается еще одна свободная орбиталь, на которую он может принять чужую пару электронов, выступая акцептором при образовании еще одной связи по донорно-акцепторному механизму. Максимальная валентность бора – IV.

Электроотрицательность (ЭО) – величина, характеризующая способность атома смещать к себе общую электронную пару полярной ковалентной связи. Чем типичнее неметалл, тем лучше он притягивает электроны, значит, тем более он электроотрицателен. Поэтому ЭО можно считать количественной мерой неметалличности.

Если ЭО атомов отличается ненамного, то связь *практически* неполярна. Таковы связи C-H, B-H, Cl-Br. Но *формально* это полярные связи. Строго неполярная связь возможна только тогда, когда образующие ее атомы одинаковы и имеют одинаковое окружение.

Рассмотрим связь C-C. Она образована одинаковыми атомами, следовательно, неполярна? Нет, все зависит оттого, какие *еще* связи образуют четырехвалентные атомы углерода. В веществе $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ эта связь действительно неполярна, а в веществе $\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_3$ она полярна (электроотрицательные атомы фтора «тянут» к себе электронную плотность атома углерода, а он пытается восполнить потерю за счет соседнего атома углерода – связь становится полярной).

Значения электроотрицательностей некоторых атомов (по Олреду)

I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2,1						
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 0,93	Mg 1,23	Al 1,47	Si 2,25	P 2,32	S 2,60	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,11	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96

Еще одна характеристика ковалентной связи – ее **прочность** (количественно характеризуется **энергией связи**).

Чем короче химическая связь, тем она прочнее; чем длиннее, тем она менее прочна. **Длина связи** – расстояние между ядрами связанных атомов. От чего зависит длина связи?

1) От радиуса атомов. Чем больше радиусы атомов, образующих связь, тем связь длиннее.

2) От кратности связи. **Кратность связи** – число электронных пар, осуществляющих связь. Тройная связь короче (и, разумеется, прочнее), чем двойная, а двойная короче (и прочнее) одинарной.

Галогены

Во всех двухатомных молекулах простых веществ связь ковалентная неполярная. Это, кроме упомянутых азота, кислорода и водорода – фтор F_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 и иод I_2 – **галогены**.

Чем молекула крупнее, чем больше в ней электронов, тем более подвижна в ней электронная плотность, тем сильнее дисперсионное взаимодействие. Следовательно, тем выше будет температура кипения. Самую низкую температуру кипения из перечисленных имеет фтор, поскольку его молекула самая маленькая.

Фтор – газ ($T_{пл} = -219,6^\circ C$, $T_{кип} = -188,1^\circ C$), цвет от светло-желтого до оранжевого.



Хлор – желто-зеленый газ ($T_{пл} = -101,0^\circ C$, $T_{кип} = -34,1^\circ C$). В суровую зиму хлор можно сжечь.

Бром – красная жидкость ($T_{пл} = -7,3^\circ C$, $T_{кип} = 59,2^\circ C$). Бром довольно легко испаряется, уже при комнатной температуре давление его паров достаточно высоко (красно-оранжевые пары брома видны на фото над темно-красной жидкостью). Твердый бром тоже нетрудно увидеть, для этого не нужны даже сильные морозы.



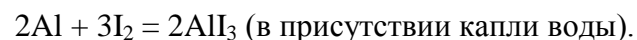
Иод – твердое темно-серое вещество ($T_{пл} = 113,6^\circ C$, $T_{кип} = 185,5^\circ C$). Иод испаряется из твердого состояния очень легко (на фото видны фиолетовые пары над темно-серыми кристаллами). Отсутствие жидкого состояния у иода – заблуждение. Оно есть, просто когда образуется жидкость, над ней так много интенсивно-фиолетовых паров, что поверхности жидкости не видно.

Химические свойства галогенов

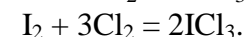
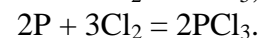
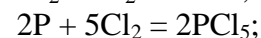
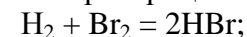
Атомам галогенов не хватает до устойчивой электронной оболочки одного электрона. Следовательно, они будут «отбирать» этот электрон у тех, кто позволит, т.е. проявлять окислительные свойства.

У кого галоген может отобрать электрон?

1. У металла



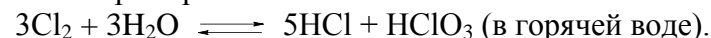
2. У другого, менее электроотрицательного неметалла:



Кислород, азот, углерод не взаимодействуют с галогенами напрямую (кроме углерода и азота с фтором). А галогены могут взаимодействовать друг с другом.

3. У себя (диспропорционирование в воде и в растворах щелочей).

Диспропорционированием называют реакции, в которых атомы одного и того же элемента и «принимают» электроны, и «отдают» их. Например:



Газовые законы

Молярный объем вещества – отношение объема вещества к количеству вещества (объем одного моля вещества):

$$V_m = V/\nu$$

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

Следствие из закона Авогадро: 1 моль любого идеального газа при одинаковых условиях (температуре и давлении) занимает один и тот же объем. При нормальных условиях молярный объем любого идеального газа равен 22,4 л/моль.

Нормальные условия (н.у.):

- температура $T = 273 \text{ К} = 0^\circ\text{С}$
- давление $p = 101325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.}$

Нормальные условия нельзя путать с обычными или стандартными! Стандартные условия подразумевают температуру $T = 298 \text{ К} = 25^\circ\text{С}$, обычные – примерно комнатная температура.

Параметры газов

Условия, в которых находятся газы, не всегда являются нормальными. Поэтому надо уметь пересчитывать параметры газов для любых условий. Взаимосвязь параметров идеального газа описывается уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT.$$

Во многих случаях бывает достаточно следствий из него:

1) Чем больше температура, тем больше объем одного и того же количества газа при одинаковом давлении:

$$V/V_0 = T/T_0$$

(ноликом обозначены параметры, относящиеся к н.у.)

2) Чем больше температура, тем больше давление одного и того же количества газа при одном и том же объеме:

$$p/p_0 = T/T_0$$

3) Чем меньше объем, тем больше давление одного и того же количества газа при одинаковой температуре:

$$pV = p_0V_0$$

Плотность газа по другому газу

Из закона Авогадро следует, что при одинаковых условиях (давлении и температуре) для любых идеальных газов отношение ν/V постоянно. Поэтому плотности идеальных газов при одинаковых условиях прямо пропорциональны их молярным массам:

$$D(X) = m(X)/V(X) = \nu(X) \cdot M(X)/V(X) = \text{const} \cdot M(X)$$

$D_Y(X)$ – относительная плотность газа X по газу Y:

$$D_Y(X) = \text{const} \cdot M(X)/\text{const} \cdot M(Y) = M(X)/M(Y).$$

Наиболее часто в качестве эталонов плотности используются водород ($M = 2 \text{ г/моль}$) и воздух (средняя $M = 29 \text{ г/моль}$).