

## §1 . Углерод «С

Углерод (химический символ — С) — химический элемент 4-ой группы главной подгруппы 2-го периода периодической системы Менделеева, порядковый номер 6, атомная масса природной смеси изотопов 12,0107 г/моль.

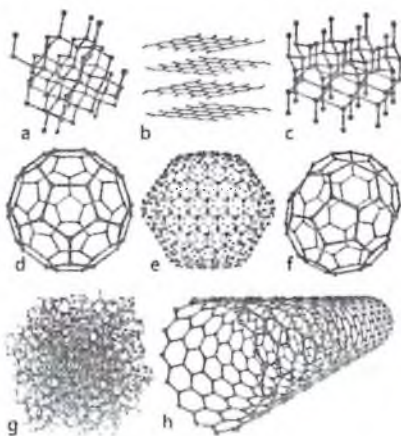
Электронные орбитали атома углерода могут иметь различную геометрию, в зависимости от степени гибридизации его электронных орбиталей. Существует три основных геометрии атома углерода.

тетраэдрическая. образуется при смешении одного s- и трех p-электронов ( $sp^3$ -гибридизация). Атом углерода находится в центре тетраэдра, связан четырьмя эквивалентными  $\sigma$ -связями с атомами углерода или иными в вершинах тетраэдра. Такой геометрии атома углерода соответствуют аллотропные модификации углерода алмаз и лонсдейлит. Такой гибридизацией обладает углерод, например, в метане и других углеводородах.

тригональная. образуется при смешении одной s- и двух p-электронных орбиталей ( $sp^2$ -гибридизация). Атом углерода имеет три равноценные  $\sigma$ -связи, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Не участвующая в гибридизации p-орбиталь, расположенная перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей, используется для образования  $\pi$ -связи с другими атомами. Такая геометрия углерода характерна для графита, фенола и др.

дигональная. образуется при смешении одного s- и одного p-электронов ( $sp$ -гибридизация). При этом два электронных облака вытянуты вдоль одного направления и имеют вид несимметричных гантелей. Два других p-электрона дают  $\pi$ -связи. Углерод с такой геометрией атома образует особую аллотропную модификацию — карбин.

В 2010 году сотрудники университета Ноттингема Стивен Лиддл и коллеги получили соединение (мономерный дилитно метандий), в котором четыре связи атома углерода находятся в одной плоскости. Ранее возможность «плоского углерода» была предсказана Паулем фон Хлэйером для вещества  $H_2CLI_2$ , но оно не было синтезировано.



Схемы строения различных модификаций углерода:

а) алмаз, б) графит, в) лонсдейлит д) фуллерен — бублибол  $C_{60}$ , е) фуллерен  $C_{540}$ ,  
 ф) фуллерен  $C_{70}$  г) аморфный углерод. h) углеродная папотрубка

## §2 .Химические свойства

При обычных температурах углерод химически инертен, при достаточно высоких соединяется со многими элементами, проявляет сильные восстановительные свойства. Химическая активность разных форм углерода убывает в ряду: аморфный углерод, графит, алмаз, на воздухе они воспламеняются при температурах соответственно выше 300—500 °С, 600—700 °С и 850—1000 °С.

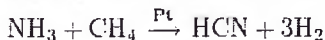
Степени окисления +4, -4, редко +2 (СО, карбиды металлов), +3 ( $C_2N_2$ , галогенцианы); сродство к электрону 1,27 эВ; энергия ионизации при последовательном переходе от  $C^0$  к  $C^{4+}$  соответственно 11,2604, 24,383, 47,871 и 64,19 эВ.

**Неорганические соединения.** Углерод реагирует со многими элементами. Соединения с неметаллами имеют свои собственные названия — метан, тетрафторметан.

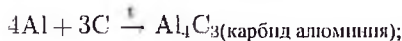
Продукты горения углерода в кислороде являются СО и  $CO_2$  (монооксид углерода и диоксид углерода соответственно). Известен также неустойчивый оксид  $C_3O_2$  (температура плавления -111 °С, температура кипения 7 °С) и некоторые другие оксиды. Графит и аморфный углерод начинают реагировать с водородом при температуре 1200 °С, с фтором при 900 °С.

Углекислый газ реагирует с водой, образуя слабую угольную кислоту —  $H_2CO_3$ , которая образует соли — карбонаты. На Земле наиболее широко распространены карбонаты кальция (минеральные формы — мел, мрамор, кальцит, известняк и др.) и магния (минеральная форма доломит).

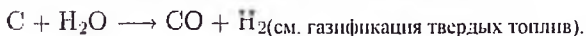
Графит с галогенами, щелочными металлами и др. веществами образует соединения включения. При пропускании электрического разряда между угольными электродами в атмосфере азота образуется циан. При высоких температурах взаимодействием углерода со смесью  $H_2$  и  $N_2$  получают синильную кислоту:



При реакции углерода с серой получается сероуглерод  $CS_2$ , известны также CS и  $C_3S_2$ . С большинством металлов, бором и кремнием углерод образует карбиды, например:



Важна в промышленности реакция углерода с водяным паром:



При нагревании углерод восстанавливает оксиды металлов до металлов. Данное свойство широко используется в металлургической промышленности.

Высокое содержание углерода в атмосферных аэрозолях ведет к повышению заболеваемости населения, особенно верхних дыхательных путей и легких. Профессиональные заболевания — в основном *антракоз и пылевой бронхит*. В воздухе рабочей зоны ПДК, мг/м³: диоксид 8,0, антрацит и кокс 6,0, каменный уголь 10,0, технический углерод и углеродная пыль 1,0, в атмосферном воздухе максимальная разовая 0,15, среднесуточная 0,05 мг/м³.

Токсическое действие  $^{14}\text{C}$ , вошедшего в состав молекул белков (особенно в ДНК и РНК), определяется его радиационным взаимодействием с  $\beta$ -частицами ( $^{14}\text{C}(\beta) \rightarrow ^{14}\text{N}$ ), приводящим к изменению химического состава молекулы.

**Оксид С (II).** Молекула  $\text{CO}$ , так же, как и изoeлектронная ей молекула азота, имеет тройную связь. Так как эти молекулы сходны по строению, то и свойства их также схожи — очень низкие температуры плавления и кипения, близкие значения стандартных энтропий и т. п.

В рамках метода валентных связей строение молекулы  $\text{CO}$  можно описать формулой  $:\text{C}\equiv\text{O}:$ , причём третья связь образована по донорно-акцепторному механизму, где углерод является акцептором электронной пары, а кислород — донором.

Моноксид углерода представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха. Так называемый «запах угарного газа» на самом деле представляет собой запах органических примесей.

Моноксид углерода горит синим пламенем (температура начала реакции  $700^\circ\text{C}$ ) на воздухе:

$$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$$

Температура горения  $\text{CO}$  может достигать  $2100^\circ\text{C}$ , она является цепной, причём инициаторами служат небольшие количества водородсодержащих соединений (вода, аммиак, сероводород и др.)

Благодаря такой хорошей теплотворной способности,  $\text{CO}$  является компонентом разных технических газовых смесей (см., например генераторный газ), используемых, в том числе, для отопления.

Моноксид углерода реагирует с галогенами. Наибольшее практическое применение получила реакция с хлором:

$$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$$

Реакция экзотермическая, её тепловой эффект  $113 \text{ кДж}$ , в присутствии катализатора (активированный уголь) она идёт уже при комнатной температуре. В результате реакции образуется фосген — вещество, получившее широкое распространение в разных отраслях химии (а также как боевое отравляющее вещество).

Угарный газ очень опасен, так как не имеет запаха и вызывает отравление и даже смерть. Признаки отравления: головная боль и головокружение; отмечается шум в ушах.

одышка, сердцебиение, мерцание перед глазами, покраснение лица, общая слабость, тошнота, иногда рвота; в тяжёлых случаях судороги, потеря сознания, кома.

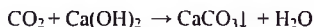
Токсическое действие монооксида углерода основано на том, что он связывается с гемоглобином крови прочнее и в 200—300 раз быстрее, чем кислород (при этом образуется карбоксигемоглобин), таким образом, блокируя процессы транспортировки кислорода и клеточного дыхания. Концентрация в воздухе более 0,1 % приводит к смерти в течение одного часа.

Опытами на молодых крысах выяснено, что 0,02 % концентрация CO в воздухе замедляет их рост и снижает активность по сравнению с контрольной группой. Интересно то, что крысы, живущие в атмосфере с повышенным содержанием CO, предпочитали воде и раствору глюкозы спиртовой раствор в качестве питья (в отличие от контрольной группы, особи в которой предпочитали воду).

**Оксид углерода(IV) (углекислый газ, диоксид углерода, двуокись углерода, угольный ангидрид, углекислота)** —  $\text{CO}_2$ , бесцветный газ, без запаха, со слегка кисловатым вкусом. Концентрация углекислого газа в атмосфере Земли составляет в среднем 0,038 %

### §3. Химические и биологические свойства

По химическим свойствам диоксид углерода относится к кислотным оксидам. При растворении в воде образует угольную кислоту. Реагирует со щелочами с образованием карбонатов и гидрокарбонатов.



$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  — в избытке  $\text{CO}_2$  выпавший осадок растворяется, так как гидрокарбонаты растворимы.

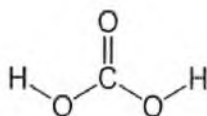
Диоксид углерода играет одну из главных ролей в живой природе, участвуя во многих процессах метаболизма живой клетки. Диоксид углерода получается в результате множества окислительных реакций у животных, и выделяется в атмосферу с дыханием. Углекислый газ атмосферы — основной источник углерода для растений. Однако, ошибкой будет утверждение, что животные только выделяют углекислый газ, а растения — только поглощают его. Растения поглощают углекислый газ в процессе фотосинтеза, а без освещения они тоже его выделяют.

Диоксид углерода не токсичен, но не поддерживает дыхание. Большая концентрация в воздухе вызывает удушье (см. Гиперкапния). Недостаток углекислого газа тоже опасен. Углекислый газ в организмах животных имеет и физиологическое значение, например, участвует в регуляции сосудистого тонуса (см. Артериолы).

### §4. Угольная кислота

Слабая двухосновная кислота с химической формулой  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . В чистом виде не выделена. Образуется в малых количествах при растворении углекислого газа в воде, в том числе

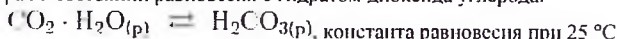
и окислительного газа из воздуха. Образует ряд устойчивых неорганических и органических производных: соли (карбонаты и гидрокарбонаты), сложные эфиры, амиды и др.



Угловая кислота



**Равновесие в водных растворах и кислотность.** Угловая кислота существует в водных растворах в состоянии равновесия с гидратом диоксида углерода:



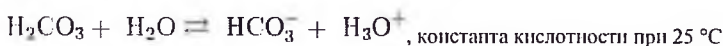
$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,70 \cdot 10^{-3}$$

Скорость прямой реакции  $0,039 \text{ с}^{-1}$ , обратной —  $23 \text{ с}^{-1}$ . В свою очередь растворённый гидрат диоксида углерода находится в равновесии с газообразным диоксидом углерода:



Данное равновесие при повышении температуры сдвигается вправо, а при повышении давления — влево.

Таким образом, угловая кислота подвергается обратимой диссоциации, создавая при этом кислую среду:

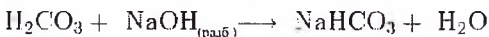
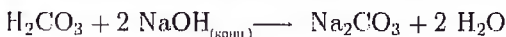


**Разложение.** При повышении температуры раствора и/или понижении парциального давления диоксида углерода равновесие в системе смещается влево, что приводит к разложению части угловой кислоты на воду и диоксид углерода. При кипении раствора угловая кислота разлагается полностью:



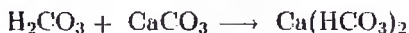
### Взаимодействие с основаниями и солями

Угловая кислота вступает в реакции нейтрализации с растворами оснований, образуя средние и кислые соли — карбонаты и гидрокарбонаты соответственно:





При взаимодействии угольной кислоты с карбонатами образуются гидрокарбонаты:



**Получение.** Угольная кислота образуется при растворении в воде диоксида углерода:



Содержание угольной кислоты в растворе увеличивается при понижении температуры раствора и увеличении давления углекислого газа.

Также угольная кислота образуется при взаимодействии её солей (карбонатов и гидрокарбонатов) с более сильной кислотой. При этом большая часть образовавшейся угольной кислоты, как правило, разлагается на воду и диоксид углерода:



## §5. Биороль углерода и его соединений

Углерод, безусловно, является элементом-органогеном № 1, поскольку важнейшие вещества, без которых невозможна жизнь — белки, жиры, углеводы и нуклеиновые кислоты — представляют собой органические соединения, т. е. соединения углерода. Кроме того, углерод входит в состав таких биологически важных органических метаболитов, как витамины, гормоны и др.

В обмене веществ принимают участие и некоторые неорганические соединения углерода: углекислый газ  $\text{CO}_2$ , угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , гидрокарбонат-ионы  $\text{HCO}_3^-$ , которые образуют гидрокарбонатную буферную систему организма. Главное назначение гидрокарбонатного буфера заключается в нейтрализации кислот. Он является системой быстрого и эффективного реагирования, так как продукт его взаимодействия с кислотами - углекислый газ - быстро выводится через легкие. Нарушение кислотно-основного равновесия в организме прежде всего компенсируется с помощью гидрокарбонатной буферной системы (за 10-15 мин). При этом изменяется отношение  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ . Затем, за счет изменения объема легочной вентиляции, восстанавливается в течение 10-18 ч отношение  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ , соответствующее норме. Гидрокарбонатный буфер является основной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей около 55 % от всей буферной емкости крови. Гидрокарбонатный буфер содержится также в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

## §6. Кремний (Silicium) $_{14}\text{Si}$

По содержанию в организме человека (порядка  $10^{-3}\%$ ) кремний относится к микроэлементам. Большие всего кремния в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике глаза. Кремний является структурным элементом соединительной ткани, связывая макромолекулы мукополисахаридов и коллагена. Нарушение обмена кремния играет важную роль в возникновении гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

Самым распространенным природным соединением кремния является диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (главный компонент песка). Вдыхание мельчайших частиц пыли, содержащей  $\text{SiO}_2$  и другие соединения кремния (например, асбест), вызывает опасную профессиональную болезнь — силикоз.