

*среднее
профессиональное
образование*

**Л. М. Пусовалова
И.Е. Никанорова**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ**



ББК 24.729

П 89

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Е.Р. Милаева;

доцент кафедры общей и клинической биохимии № 1
Ростовского государственного медицинского университета, кандидат медицинских наук
Н.С. Ломаковский

Пустовалова Л.М., Никанорова И.Е.

П 89 Неорганическая химия. Серия «Среднее профессиональное образование». Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. — 352 с.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с требованиями государственного стандарта и примерной программой по неорганической химии по специальности 0405 «Фармация» (базовый уровень профессионального образования) (ГОУ ВУМНЦ по непрерывному медицинскому и фармацевтическому образованию Минздрава России, Москва, 2012).

Учебное пособие предназначено для студентов и преподавателей фармацевтических колледжей (отделений) и училищ, а также может быть использовано в обучении неорганической химии студентов медицинских колледжей по специальности 0407 «Лабораторная диагностика».

ISBN 5-222-05714-3

ББК 24.729

© Пустовалова Л.М., Никанорова И.Е., 2013

© Оформление: изд-во «Феникс», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс неорганической химии в учреждениях среднего профессионального образования по медицинским и фармацевтическим специальностям должен способствовать созданию у студентов прочной базы для овладения в последующем специальными дисциплинами: фармацией, биохимией, биологией, генетикой, микробиологией и др., а также способствовать развитию мышления и понимания закономерностей химических процессов в живых организмах на молекулярном уровне.

Отличительной особенностью этого учебного пособия, во-первых, является то, что современные фундаментальные знания по химии изложены лаконично.

Во-вторых, в каждой главе изложены вопросы, освещающие медико-биологическое значение, использование в медицине, применение в фармации изучаемых соединений в соответствии с их структурой и химическими свойствами, т.е. наглядно продемонстрирована связь структуры и функции различных химических соединений.

В данном учебном пособии изложены вопросы неорганической химии: раздел 1-й посвящен теоретическим основам химии, раздел 2-ой — химии элементов и их соединений.

В основу этого учебного пособия положен многолетний опыт чтения лекций и проведения лабораторных практических занятий по химическим дисциплинам как в высшей школе, так и в медицинском колледже Ростовского государственного медицинского университета.

Авторы будут признательны всем, кто пожелает высказать свои предложения по улучшению данного учебного пособия для студентов медицинских и фармацевтических специальностей среднего профессионального образования.



РАЗДЕЛ 1



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Предмет и задачи химии. В настоящее время невозможно представить себе жизнь без химии и химической промышленности. Современная химия проникла во все области жизни человека. «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся — везде обращаются перед очами нашими успехи ее применения», — указывал М.В. Ломоносов еще в 1751 г. Химию можно назвать индустрией чудесных превращений. Она позволяет синтезировать материалы, которых нет в природе, использовать их для создания всевозможных вещей, новых лекарственных препаратов, с помощью химии изучаются природные соединения, устанавливаются состав и свойства сложных белковых молекул, нуклеиновых кислот и многих других соединений, входящих в состав живых организмов.

Химия — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

Все вещества имеют определенные физические и химические свойства.

Физические свойства вещества — агрегатное состояние, плотность, растворимость, температура плавления, температура кипения, цвет, вкус, запах и др.

Химические свойства вещества — это способность данного вещества превращаться в другие вещества.

Превращения одних веществ в другие называются **химическими реакциями**.

Признаками протекания химических реакций являются: изменение цвета раствора, выпадение осадка, выделение газа, выделение теплоты, выделение света.

Химическая реакция — одна из форм движения материи, в ходе которой происходит превращение одних веществ в другие вещества. Отличительной особенностью этой формы движения является изменение электронных структур атомов, из которых построены вещества.

Основные понятия химии

В ходе своего развития химия как наука сформировала целую систему основных понятий и законов, без четкого овладения которыми успешное изучение химии невозможно.

Основопологающими понятиями химии являются *атом, молекула, химический элемент, вещество, атомная масса, молекулярная масса, моль, валентность, химическая реакция*.

На понятиях «атом» и «молекула» основано атомно-молекулярное учение, являющееся фундаментом современных представлений о веществе — главном объекте изучения в химии.

Основные положения атомно-молекулярной теории

1. Все вещества состоят из молекул. **Молекула** — это наименьшая частица вещества, сохраняющая свойства этого вещества. Молекулы разрушаются при химических реакциях.

2. Между молекулами имеются промежутки: у газов — самые большие, у твердых веществ — самые маленькие.

3. Молекулы двигаются беспорядочно и непрерывно.

4. Молекулы одного вещества имеют одинаковый состав и свойства, молекулы разных веществ отличаются друг от друга по составу и свойствам.

5. Молекулы состоят из атомов. **Атом** — это электро-нейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов.

6. **Химический элемент** — вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

7. Атомы одного элемента образуют молекулы простых веществ (O_2 , H_2 , O_3 , Fe ...) Атомы разных элементов образуют молекулы сложных веществ (H_2O , Na_2SO_4 , $FeCl_3$...).

Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется **аллотропией**, а образовавшиеся вещества — **аллотропными видоизменениями** или **модификациями**. Так, элемент кислород образует две аллотропные модификации: кислород и озон; элемент углерод — три: алмаз, графит и карбин; несколько модификаций образует элемент фосфор.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами: **различным числом атомов в молекуле** (кислород O_2 и озон O_3), или **образованием различных кристаллических форм** (алмаз, графит и карбин).

Валентность

Валентность — это число связей, которое образует данный атом с другими атомами в соединении. Некоторые элементы имеют постоянную валентность.

Элементы с постоянной валентностью — это элементы, которые во всех соединениях проявляют одинаковую валентность.

Элементами с **постоянной валентностью I** являются: водород H, фтор F, щелочные металлы: литий Li, натрий Na, калий K и др.

Атомы этих **одновалентных элементов** всегда образуют только одну химическую связь.

Элементы с постоянной валентностью II: кислород O, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, цинк Zn.

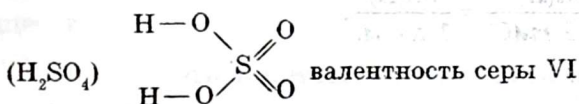
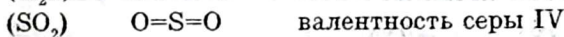
Элемент с постоянной валентностью III — алюминий Al.

Большинство элементов имеют переменную валентность.

Элементы с переменной валентностью — это элементы, которые в разных соединениях могут иметь различные значения валентности.

Атомы этих элементов в разных соединениях могут образовывать различное число химических связей.

Например,



Относительная атомная масса

Массы атомов являются очень малыми величинами. Массы атомов, которые выражены в обычных единицах массы (кг или г), называются **абсолютными атомными массами** и обозначаются символом m_a . Самую маленькую массу имеет атом водорода:

$$m_a(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Абсолютные массы атомов углерода и кислорода имеют следующие значения:

$$m_a(\text{C}) = 19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}; \quad m_a(\text{O}) = 26,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Использовать такие малые величины очень неудобно. Поэтому в химии вместо абсолютных атомных масс обычно используются **относительные атомные массы**.

За единицу атомных масс принимается $1/12$ часть абсолютной массы атома углерода С.

Атомная единица массы (а. е. м.) — это $1/12$ часть абсолютной массы атома углерода.

Зная абсолютную массу атома углерода, можно выразить а. е. м. в кг или в г:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{m_a(\text{C})}{12} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

23
Относительная атомная масса элемента (A_r) — это число, которое показывает, во сколько раз абсолютная масса атома данного элемента больше $1/12$ части абсолютной массы атома углерода, т. е. атомной единицы массы.

Относительная атомная масса элемента X равна:

$$A_r(X) = \frac{m_a(X)}{1/12 m_a(C)} = \frac{m_a(X)}{1 \text{ а.е.м.}}$$

Например:

$$A_r(\text{H}) = \frac{m_a(\text{H})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 1,008$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_a(\text{O})}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{26,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 15,999$$

Относительные атомные массы элементов приведены в периодической системе Д.И. Менделеева.

Относительная молекулярная масса

Масса любой молекулы равна сумме масс образующих ее атомов. Если при расчете массы молекулы используются относительные атомные массы, то получается относительная молекулярная масса, которая обозначается символом M_r .

Например, относительная молекулярная масса воды H_2O равна:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18.$$

Относительная молекулярная масса сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ равна:

$$\begin{aligned} M_r[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] &= 2A_r(\text{Fe}) + 3A_r(\text{S}) + 12A_r(\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 56 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 400. \end{aligned}$$

Относительная молекулярная масса вещества M_r — это число, которое показывает, во сколько раз абсолютная масса молекулы данного вещества больше $1/12$ части абсолютной массы атома углерода C.

Например, относительная молекулярная масса воды $M_r(\text{H}_2\text{O})=18$. Это значит, что масса молекулы воды в 18 раз больше $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода.

Относительные молекулярные массы, как и относительные атомные массы, являются величинами безразмерными.

Моль. Молярная масса

Моль является мерой количества структурных единиц вещества.

Моль — это количество вещества, которое содержит столько молекул (атомов) этого вещества, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) углерода С.

В 12 г углерода содержится атомов:

$$0,12 \text{ кг} / 19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \approx 6,02 \cdot 10^{23}$$

Из этого следует, что это число равно числу молекул (атомов) в одном моле любого вещества. Оно называется числом Авогадро и обозначается символом N_A :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекул (атомов)}}{\text{моль}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

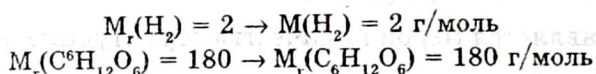
Таким образом, моль — это такое количество вещества, которое содержит Авогадрово число тех структурных единиц, из которых оно состоит (то есть $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц).

Вещество может состоять из различных структурных единиц — атомов, молекул, ионов.

Так, вещество железо состоит из атомов. Один моль железа — это такое количество его, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Вещество водород состоит из молекул, то есть $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2 составляют моль водорода. В растворе вещество хлористый водород (HCl) состоит из ионов водорода (H^+) и ионов хлора (Cl^-). Если в данном растворе содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов H^+ и столько же ионов Cl^- , это означает, что в этом растворе имеется 1 моль ионов H^+ и 1 моль ионов Cl^- .

Один моль частиц имеет определенную массу. **Молярная масса** — это масса одного моля вещества. Обозначается буквой M . Молярная масса численно равна относительной молекулярной массе и имеет единицы измерения г/моль или кг/кмоль.

Например:



Вещество Fe состоит из атомов, поэтому его молярная масса **численно** равна относительной атомной массе:

$$A_r(\text{Fe}) = 56 \rightarrow M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль.}$$

Зная молярную массу вещества M , можно рассчитать количество вещества (число молей) n в любой данной массе m этого вещества по формуле:

$$n = \frac{m}{M} \text{ (моль).}$$

Основные законы химии

Современный период в развитии химии начинается с открытия в 1869 г. периодического закона Д.И. Менделеевым. Однако, химия стала превращаться из чисто описательной в точную науку еще в середине XVIII века в результате установления ряда *стехиометрических законов*, относящихся к числу *основных законов химии*. Стехиометрическими называются законы, устанавливающие количественные соотношения между массами и объемами реагирующих веществ, между массами элементов, входящими в состав данного вещества.

Стехиометрическими законами являются:

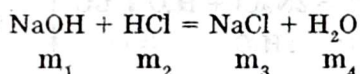
1. Закон сохранения массы веществ.
2. Закон постоянства состава вещества.
3. Закон Авогадро.

Закон сохранения массы веществ. В 1748 г. М.В. Ломоносов (Россия) и в 1789 г. А. Лавуазье (Франция) независимо друг от друга открыли закон сохранения массы

веществ в химических реакциях. Этот закон формулируется так:

- Масса всех веществ, которые вступают в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Для реакции:



по закону сохранения массы:

$$m_1 + m_2 = m_3 + m_4.$$

Сохранение массы веществ в химических реакциях объясняется тем, что число атомов каждого элемента до и после реакции не изменяется. В ходе химической реакции происходит только перегруппировка атомов, из которых состоят вещества.

Закон сохранения массы вещества является частным случаем всемирного закона сохранения материи.

При написании химических реакций следует помнить о законе сохранения массы веществ и соблюдать баланс атомов в левой и правой частях уравнения реакции.

- Химическое уравнение — это выражение химической реакции, в котором записаны формулы исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции, а также коэффициенты, показывающие число молекул каждого вещества.

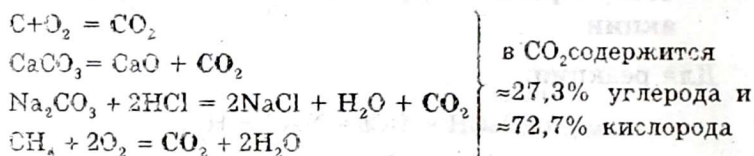
Закон постоянства состава вещества. Состав молекулы любого вещества отражается *химической формулой* вещества.

Химические формулы показывают качественный и количественный состав молекулы.

Согласно закону постоянства состава (Ж. Пруст, Франция, 1808 г.):

- Каждое чистое вещество имеет постоянный качественный и количественный состав, который не зависит от способа получения вещества.

Например: качественный и количественный состав углекислого газа, полученного разными способами, сохраняется постоянным:



Различия в химических свойствах веществ связаны с различиями в составе и строении молекул, из которых состоят эти вещества.

Закон Авогадро. В газообразном состоянии расстояния между частицами вещества намного больше, чем в жидком и твердом агрегатных состояниях. Эти расстояния намного больше размеров молекул данного газа, поэтому объем газа определяется не размером его молекул, а расстояниями между ними. Эти расстояния зависят от внешних условий: температуры и давления. При одинаковых внешних условиях расстояния между молекулами различных газов одинаковы, поэтому:

- В равных объемах (V) различных газов при одинаковых внешних условиях (температуре T и давлении P) содержится одинаковое число молекул (N) (Закон Авогадро, 1811 г.).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Если } V_1 = V_2 \\ T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \end{array} \right\}, \text{ то } N_1 = N_2,$$

где V_1, T_1, P_1, N_1 — объем, температура, давление и число молекул одного газа; V_2, T_2, P_2, N_2 — объем, температура, давление и число молекул другого газа.

Первое следствие из закона Авогадро

- Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Если } N_1 = N_2 \\ T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \end{array} \right\}, \text{ то } V_1 = V_2.$$

Следовательно, объем одного моля любого газа (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) при определенных внешних условиях есть величина постоянная.

Объем одного моля газа называется его молярным объемом и обозначается V_M .

Молярный объем газа зависит от температуры и давления.

В химии обычно используют молярный объем газа при нормальных условиях (температура 0°C или 273°K , давление 1 атм)

○ Молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л/моль.

$$V_M(\text{газа})_{\text{н.у.}} = 22,4 \text{ л/моль}$$

Зная молярный объем газа V_M можно рассчитать объем V любого количества n и любой массы m газа:

$$V = V_M \cdot n$$

$$V = V_M \cdot \frac{m}{M}$$

Второе следствие закона Авогадро.

Второе следствие используется для расчета относительных плотностей газов.

Плотность любого вещества ρ — это отношение массы этого вещества m к его объему V :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Для газов X и Y , плотности этих газов соответственно равны :

$$\rho(\text{газа}) = \frac{m(\text{газа})}{V_M}$$

Отношение плотностей этих газов $\rho(X)/\rho(Y)$ называется относительной плотностью газа X по газу Y и обозначается $D_Y(X)$:

$$D_Y(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{M(X) \cdot V_M}{V_M \cdot M(Y)} = \frac{M(X)}{M(Y)}$$

Таким образом:

- Относительная плотность одного газа по другому газу равна отношению их молярных или относительных молекулярных масс (так как M и M_r численно равны):

$$D_Y(X) = \frac{M(X)}{M(Y)} = \frac{M_r(X)}{M_r(Y)}$$

Часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду, который является самым легким из всех газов, и по отношению к воздуху.

Относительная плотность любого газа X по водороду равна:

$$D_{H_2}(X) = \frac{M(X)}{M(H_2)} = \frac{M_r(X)}{2}$$

Относительная плотность любого газа X по воздуху равна:

$$D_{\text{возд.}}(X) = \frac{M(X)}{M(\text{возд.})} = \frac{M_r(X)}{29}$$

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Дайте определение химии как науки.
2. Что такое физические свойства вещества?
3. Что такое химические свойства вещества?
4. Что называется химическими реакциями?
5. Назовите характерные признаки химических реакций.
6. Перечислите основные положения атомно-молекулярной теории.
7. Какие частицы обычно образуются в результате соединения атомов?
8. Чем можно выразить состав любой молекулы?
9. Что называется индексами в химических формулах?
10. Что показывают химические формулы?
11. Как формулируется закон постоянства состава?
12. Что такое молекула?
13. Чему равна относительная атомная масса?

14. Что такое относительная молекулярная масса?
15. Что является единицей количества вещества?
16. Что такое моль?
17. Как обозначается и чему равно число Авогадро?
18. Сколько молекул содержит 1 моль любого вещества?
19. Как называется масса 1 моля вещества?
20. Что такое валентность?
21. Перечислите элементы с постоянной валентностью?
22. Как формулируется закон сохранения массы веществ?
23. Чем объясняется сохранение массы веществ в химических реакциях?
24. Что такое химическое уравнение?
25. Как называются числа перед формулами веществ в химических уравнениях?
26. Что показывают коэффициенты перед формулами веществ в уравнении химической реакции?
27. Чем определяется объем газа — размером его молекул или расстояниями между ними?
28. Как формулируется закон Авогадро?
29. Как формулируется первое следствие из закона Авогадро?
30. Что называется молярным объемом?
31. Чему равны нормальная температура и нормальное давление?
32. Чему равен молярный объем любого газа при нормальных условиях?
33. Что называется относительной плотностью одного газа по другому газу?
34. Чему равна относительная плотность одного газа по другому газу?

1.2.1

1.2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА.

1.2.1. Периодический закон Д.И. Менделеева

Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона и создание им периодической системы элементов явилось результатом его длительной и напряженной научной работы. Периодический закон и периодическая система элементов — величайшее достижение химической науки. Они являются основой современной химии.

В середине XIX в. было известно около 60 химических элементов. Д.И. Менделеев полагал, что должен существовать закон, который объединяет все химические элементы. Менделеев считал, что главной характеристикой элемента является его атомная масса. Поэтому он расположил все известные элементы в один ряд в порядке увеличения их атомной массы. В то время были известны группы элементов: галогены, щелочные и щелочноземельные металлы. Менделеев выписал и сопоставил элементы этих групп, расположив их в порядке возрастания атомной массы:

F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Na = 23	K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Mg = 24	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137

«В этих трех группах видна сущность дела, — писал Д. И. Менделеев. — Галогены обладают меньшим атомным весом, чем щелочные металлы, а эти последние меньшим, чем щелочноземельные». Значит, в ряду элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы, вслед за фтором должны стоять натрий и магний, за хлором — калий и кальций, за бромом — рубидий и стронций, за йодом — цезий и барий. Непрерывный ряд элементов можно изобразить так:

...	F,	Na,	Mg,	...	Cl,	K,	Ca,	...	Br,	Rb,	Sr,	...
	19	23	24		35	39	40		80	85	87	
					I,	Cs,	Ba...					
					127	133	137					

Отсюда видно, что резкое изменение свойств при переходе от галогена к щелочному металлу и уменьшение металлических свойств при переходе от щелочного металла к щелочноземельному периодически повторяется.

Это периодическое изменение свойств элементов обнаруживается независимо от того, сколько элементов отсутствует в ряду между магнием и хлором, кальцием и бромом, стронцием и иодом. Оказалось, что и формы соединений элементов также периодически повторяются. Например, оксид лития имеет форму Li_2O . Аналогичную форму оксида имеют повторяющие свойства лития элементы: натрий, калий, рубидий, цезий — Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O (таблица 1).

Такой характер изменения свойств элементов и их соединений, какой наблюдается при увеличении атомной массы элементов, называется **периодическим изменением**. Свойства всех химических элементов при увеличении атомной массы изменяются периодически.

Это периодическое изменение называется **периодической зависимостью** свойств элементов и их соединений от величины атомной массы.

Поэтому Д.И. Менделеев сформулировал открытый им закон так:

- **Свойства элементов, а также формы и свойства соединений атомов находятся в периодической зависимости от величины атомной массы элементов.**

Д.И. Менделеев построил периодическую систему элементов, которая объективно отражает периодический закон. Весь ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, разбивается на периоды. Внутри каждого периода закономерно изменяются свойства элементов (например, от щелочного металла до галогена).

Таблица 1

Периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений

№ (в с.ж.)	1		7		9		11		12		14		16		18		22		24		26		28		30		32		34		36		38			
	Н	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Свойства элементов	Типичный металл		Металлические свойства уменьшаются		Металлические свойства уменьшаются		Типичный металл		Металлические свойства уменьшаются		Металлические свойства уменьшаются		Металлические свойства уменьшаются		Неметаллические свойства увеличиваются		Неметаллические свойства увеличиваются		Металлические свойства уменьшаются		Металлические свойства уменьшаются		Металлические свойства уменьшаются		Неметаллические свойства увеличиваются		Неметаллические свойства увеличиваются		Металлические свойства уменьшаются		Металлические свойства уменьшаются		Типичный металл			
Высшая валентность в оксидах	I	II	III	IV	V	-	-	-	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формулы оксидов	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	-	-	-	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	K ₂ O	CaO	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	VO	CrO ₃	N ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Характер оксидов	Основный оксид	Амфотерный оксид	Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Основный оксид	Основный оксид	Амфотерный оксид	Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Основный оксид	Основный оксид	Основный оксид	Амфотерный оксид	Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Кислотные оксиды		Основный оксид		
Формулы	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃	-	-	-	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	KOH	Ca(OH) ₂	Sc(OH) ₃	Ti(OH) ₄	VO(OH) ₂	Cr(OH) ₃	N ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Характер гидроксидов	Основание	Амфотерный гидроксид	Кислоты		Кислоты		Кислоты		Основание	Основание	Амфотерный гидроксид	Кислоты		Кислоты		Основание	Основание	Основание	Амфотерный гидроксид	Кислоты		Кислоты		Кислоты		Кислоты		Кислоты		Кислоты		Кислоты		Основание		
Водородные соединения	-	-	-	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-й период	2-й период																3-й период																			

Размещая периоды так, чтобы выделить сходные элементы, Д.И. Менделеев создал *периодическую систему химических элементов*. При этом у ряда элементов были исправлены атомные массы, а для 29 еще не открытых элементов оставлены пустые места (прочерки)

Периодическая система элементов является графическим изображением закона.

Дата открытия закона и создания первого варианта периодической системы — 1 марта 1869 г. Над усовершенствованием периодической системы элементов Д.И. Менделеев работал до конца жизни.

Структура периодической системы

В настоящее время известно более 400 вариантов изображения периодической системы; это различные формы передачи периодического закона.

Первый вариант системы элементов, предложенный Д.И. Менделеевым 1 марта 1869 г., имел так называемую *длинную форму*, т.е. в ней периоды располагались одной строкой. В декабре 1870 г. он опубликовал второй вариант периодической системы так называемую *короткую форму*. В этом варианте периоды разбиваются на ряды, а группы — на подгруппы (главную и побочную).

Наиболее распространен вариант короткой формы периодической системы как более компактный. Однако его существенный недостаток — сочетание в одной группе несходных элементов, т.е. сильное различие свойств элементов главных и побочных подгрупп. Это в какой-то мере скрывает периодичность свойств элементов и затрудняет пользование системой.

Поэтому в последнее время стали часто применять, особенно в учебных целях, вариант длинной формы периодической системы Д.И. Менделеева. Основной недостаток этого варианта — растянутость, некомпактность (часть клеток системы пустует). Чтобы сделать ее более компактной, часто выносят лантаноиды из шестого и актиноиды из седьмого периода, помещая их под системой

отдельно. Такой вариант иногда называют *полудлинным*.

В данной книге помещен вариант короткой формы периодической системы и вариант длинной формы (приложение 1,2).

Мы будем использовать и изучать короткую форму периодической системы.

Современная периодическая система содержит 109 химических элементов (из 116 элементов, открытых современной наукой к этому времени).

Каждый элемент занимает определенное место (клетку) в периодической системе и имеет свой порядковый (атомный) номер.

Например:

Символ элемента	Ca	220	Порядковый (атомный) номер (Z)
Относительная атомная масса (A _r)		40,08	
		кальций	Русское название элемента

Периодическая система состоит из 7 периодов и 8 групп (короткая форма содержит 10 рядов — нечетные и четные)

Период — это последовательность элементов, которая начинается щелочным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается инертным газом (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Исключения: первый период, который начинается водородом; седьмой период, который является незавершенным.

Периоды разделяются на *малые* и *большие*.

Первый, второй и третий периоды являются малыми.

Четвертый, пятый и шестой периоды являются большими.

В шестом периоде после лантана La ($Z = 57$) находятся 14 элементов ($Z = 58-71$), которые похожи по свойствам на лантан и называются *лантаноидами*. Они располагаются в нижней части периодической системы.

В незавершенном седьмом периоде после актиния Ас ($Z=89$) находятся 14 элементов ($Z=90-103$), которые похожи по свойствам на актиний и называются *актиноидами*. Как и лантаноиды, они располагаются в нижней части периодической системы.

В каждом периоде слева направо металлические свойства элементов уменьшаются, а неметаллические свойства увеличиваются.

Группа — это совокупность элементов, которые имеют одинаковую высшую валентность в оксидах и в других соединениях. Эта валентность равна номеру группы.

Исключения:

Номер группы	Элемент	Высшая валентность
I	Cu	II
	Ag	III
	Au	III
V	N	IV
VI	O	II
VII	H	I
	F	I
В VIII группе только Ru и Os имеют высшую валентность VIII.		

Каждая группа состоит из двух подгрупп: главной и побочной.

В короткой форме таблицы периодической системы главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов. Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов.

Например, в I-й группе периодической системы (см. рис. на стр. 22)

В длинной форме таблицы элементы главных и побочных подгрупп обозначаются буквами А и Б (например: IA- главная подгруппа, IB — побочная подгруппа первой группы)

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства усиливаются, а неметаллические свойства ослабевают. Все элементы побочных подгрупп являются металлами.

I		
1	H	} Элементы малых периодов
Водород	1,00797	
3	Li	
Литий	6,939	} Элементы больших периодов
11	Na	
Натрий	22,9898	
19	K	
Калий	39,102	
Cu	63,546	
Медь	29	
37	Rb	
Рубидий	85,47	
Ag	107,868	
Серебро	47	
55	Cs	} Элементы больших периодов
Цезий	132,905	
Au	196,967	
Золото	79	
87	Fr	} Элементы больших периодов
Франций	(223)	

Элементы больших периодов ←

Побочная подгруппа ←

→ Главная подгруппа

❓ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

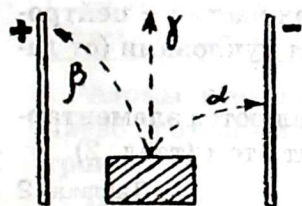
1. Дайте формулировку периодического закона Д.И. Менделеева.
2. Что считал Д.И. Менделеев главной характеристикой элемента?
3. Что такое период?
4. Что такое группа?
5. Где в периодической системе располагаются лантаноиды и актиноиды?
6. Чему равна высшая валентность элементов? Перечислите исключения из этого правила.
7. Как найти элементы главных и побочных подгрупп в короткой форме периодической системы?
8. Как найти элементы главных и побочных подгрупп в длинной форме периодической системы?
9. Как изменяются свойства элементов в периодах и группах?

1.2.2. Современные представления о строении атома

Строение атома и изотопы

До конца XIX века ученые считали, что атомы являются неделимыми частицами. Но в конце XIX в. было установлено, что в состав атомов всех элементов входят частицы, которые имеют отрицательный заряд. В 1897 г. Дж. Томсон (Англия) исследовал эти частицы и назвал их электронами. Электрон имеет самый маленький электрический заряд, который существует в природе. Этот заряд условно приняли за единицу. Поэтому заряд электрона в условных единицах равен 1.

В 1896 г. А. Беккерель (Франция) открыл явление радиоактивности. П. Кюри и М. Склодовская-Кюри (Франция) установили, что радиоактивность — это превращение атомов одного элемента в атомы другого элемента, при котором образуются α -, β - и γ -лучи. (см. рис. 1).



радиоактивный
элемент

Рис. 1

Явление радиоактивности является прямым доказательством сложного строения атомов.

Атом является единой системой, в состав которой входят определенные частицы.

В 1911 г. известный английский ученый Эрнест Резерфорд предложил планетарную модель строения атома. Согласно этой модели атом состоит из положительно заряженно-

го ядра, очень малого по размерам. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра движутся электроны, которые образуют электронную оболочку атома. Размер всего атома около 10^{-10} м, ядра — порядка 10^{-15} м, т. е. по размеру ядро примерно в 100 000 раз меньше самого атома.

Поскольку атом в целом электрически нейтрален, суммарный заряд электронов должен быть равен заряду ядра. Дальнейшие исследования (в работах английского ученого Г. Мозли, 1913 г.) показали, что положительный заряд ядра атома численно равен порядковому (атом-

ному) номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Таким образом, *порядковый номер элемента указывает число положительных зарядов ядра атома, а также число движущихся в поле ядра электронов*. В этом физический смысл порядкового номера.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева явилась исходным пунктом для решения вопроса о строении атома и для создания его модели. Так, согласно ядерной модели наиболее просто устроен атом водорода: ядро несет один элементарный положительный заряд и в поле ядра движется один электрон. Порядковый номер железа равен 26, значит вокруг ядра с положительным зарядом 26 движутся 26 электронов.

В 1932 г. Д.Д. Иваненко (СССР) и В. Гейзенберг (Германия) независимо друг от друга предложили **протонно-нейтронную теорию строения ядер атомов**. Согласно этой теории, ядра атомов состоят из положительно заряженных частиц — **протонов** и нейтральных частиц — **нейтронов**. Протоны и нейтроны называются нуклонами (от латинского слова «nucleus» — ядро).

Электроны, протоны и нейтроны являются элементарными частицами, из которых состоит атом (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика элементарных частиц

Частица	Обозначение (символ)	Заряд	Абсолютная масса, кг	Относительная масса, а.е.м.
Электрон	\bar{e}	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	1/1840
Протон	${}^1_1\text{p(p)}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007≈1
Нейтрон	${}^1_0\text{n(n)}$	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,009≈1

Заряд ядра (в условных единицах) равен числу протонов, потому что каждый протон имеет заряд +1.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Порядковый} & & \text{Заряд} & & \text{Число} & & \text{Число} \\ \text{номер} & = & \text{ядра} & = & \text{протонов} & = & \text{электронов} \\ \text{элемента} & & \text{атома} & & \text{в ядре} & & \text{в атоме} \end{array}$$

Порядковый номер элемента, заряд атома и число протонов в ядре обозначаются буквой Z .

Число нуклонов (сумма числа протонов и нейтронов) называются **массовым числом атома** и обозначается буквой A :

$$A = Z + N \quad (N - \text{число нейтронов})$$

Массовое число приблизительно равно массе атома в атомных единицах массы, потому что масса электронов очень малая величина.

Порядковый номер (заряд ядра или число протонов) записывают слева от символа элемента внизу, а массовое число — слева сверху.

Например: ${}_{13}^{27}\text{Al}$ $A = 27; Z = 13$

Атомы одного элемента, которые имеют разные массовые числа называются **изотопами**.

Атомы изотопов одного элемента имеют одинаковое число протонов и **отличаются друг от друга числом нейтронов**.

Например, элемент водород имеет три изотопа:

${}^1_1\text{H}$ (протий)	${}^2_1\text{H}$ (Д) (дейтерий)	${}^3_1\text{H}$ (Т) (тритий)
1 протон нейтронов нет	1 протон 1 нейтрон	1 протон 2 нейтрона

В природе разные элементы имеют разное число изотопов, и содержание каждого изотопа (в %) различно.

Относительная атомная масса A_r , которая указана в периодической системе, — это средняя величина массовых чисел природных изотопов этого элемента с учетом процентного содержания каждого изотопа.

Например, в природе все атомы хлора представляют собой два вида изотопов: ${}^{35}\text{Cl}$ (процентное содержание

75,5%) и ^{37}Cl (24,5%). Относительная атомная масса хлора

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 75,5 + 37 \cdot 24,5}{100} = 35,453 \approx 35,5.$$

Химические свойства всех изотопов одного элемента одинаковы. Следовательно, химические свойства элемента зависят не от атомной массы, а от заряда ядра.

Поэтому современная формулировка периодического закона читается так:

- **Свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента.**

Формулировка периодического закона Д.И. Менделеевым и современная формулировка не противоречат друг другу, потому что для большинства элементов при увеличении заряда ядра относительная атомная масса тоже увеличивается. Существуют лишь немногие исключения из этого правила. Например, элемент № 18 *аргон* Ar имеет большую атомную массу, чем элемент № 19 *калий* K .

Строение электронной оболочки атома

Атом состоит из ядра и электронной оболочки.

Электронная оболочка атома — это совокупность всех электронов в данном атоме.

В 20-х годах XX в. ученые установили, что электрон имеет двойственную природу: он является одновременно частицей и волной.

Представление о двойственной природе электрона привело к созданию квантово-механической теории строения атома.

Главный тезис квантовой механики — *микрочастицы имеют волновую природу, а волны — свойства частиц*. Применительно к электрону можно сказать, что он ведет себя и как частица, и как волна т. е. он обладает, как и другие микрочастицы, корпускулярно-волновым дуализмом (двойственностью). С одной стороны, электроны как

частицы производят давление, с другой стороны, движущийся поток электронов обнаруживает волновые явления, например дифракцию электронов. Дифракция электронов широко используется при изучении строения вещества (например, в электронных микроскопах).

Квантовая механика рассматривает *вероятность* нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон, обладающий свойствами волны, может находиться в любой части пространства, окружающего ядро, и различные положения его рассматриваются как электронное облако с определенной плотностью отрицательного заряда. Плотность электронного облака неравномерна. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части атомного пространства. На рис. 2 изображено поперечное сечение атома водорода с точки зрения квантовой механики. Из рисунка видно, что вблизи ядра электронная плотность практически равна нулю, т. е. электрон здесь почти не бывает. По мере удаления от ядра электронная плотность возрастает и достигает максимального значения на расстоянии $0,053$ нм, а затем постепенно падает.

Значит, на расстоянии $0,053$ нм от ядра наиболее вероятно нахождение движущегося электрона (на рисунке более затемненные места). Чем прочнее связан электрон с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное облако.

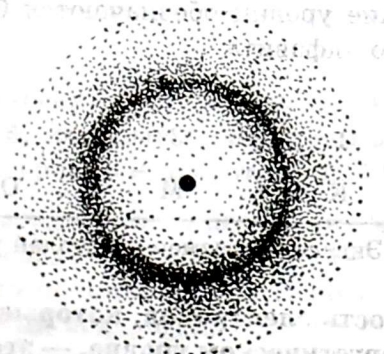


Рис. 2. Электронное облако водорода с неравномерной плотностью

- Часть атомного пространства, в которой вероятность нахождения данного электрона наибольшая (равна $\approx 90\%$), называется атомной орбиталью.

Каждый электрон в атоме занимает определенную орбиталь и образует электронное облако, которое является совокупностью различных положений быстро движущегося электрона.

Химические свойства элементов определяются строением электронных оболочек их атомов.

Квантовые числа. Принцип Паули

Для характеристики орбиталей и электронов используются квантовые числа.

1. Энергия и размер орбитали и электронного облака характеризуются главным квантовым числом n .

Главное квантовое число принимает значения целых чисел от 1 до ∞ (бесконечности):


$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots \infty$$

Орбитали, которые имеют одинаковое значение n , близки между собой по энергии и по размеру.

- Совокупность орбиталей, которые имеют одинаковое значение главного квантового числа, — это энергетический уровень.

Энергетические уровни обозначаются большими буквами латинского алфавита.

Значение n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Энергия и размер орбиталей увеличиваются 

- Совокупность электронов, которые находятся на одном энергетическом уровне, — это электронный слой.

На одном энергетическом уровне могут находиться орбитали (электронные облака), которые имеют различные геометрические формы.

2. Форма орбиталей и облаков характеризуется побочным (орбитальным) квантовым числом l .

Для орбиталей данного энергетического уровня побочное (орбитальное) квантовое число l принимает значения целых чисел от 0 до $n - 1$.

Орбитали, для которых $l = 0$, имеют форму шара (сферы) и называются s -орбиталями (условно изображаются в виде окружности, рис. 3).

Орбитали, для которых $l = 1$, имеют форму гантели (объемной восьмерки) и называются p -орбиталями (рис. 4).

Орбитали с большими значениями l имеют более сложную форму и обозначаются так:

$l = 2$: d -орбитали;

$l = 3$: f -орбитали.

d -Орбитали есть на всех энергетических уровнях, кроме первого (K) и второго (L) уровней.

f -Орбитали есть на всех энергетических уровнях, кроме первого (K), второго (L) и третьего (M) уровней.

Энергия орбиталей (E), которые находятся на одном энергетическом уровне, но имеют различную форму, неодинакова:

$$E_s < E_p < E_d < E_f.$$

Поэтому энергетические уровни состоят из энергетических подуровней.

○ Энергетический подуровень — это совокупность орбиталей, которые находятся на одном энергетическом уровне и имеют одинаковую форму.

Значит, орбитали одного подуровня имеют одинаковые значения главного квантового числа (n) и одинаковые значения побочного квантового числа (l).

Энергетический подуровень обозначается так: главное квантовое число записывают арабской цифрой, побочное квантовое число записывают соответствующей латинской буквой (s, p, d, f и т. д.). Например; $1s$ — s -подуровень

первого энергетического уровня ($n = 1, l = 0$); $4d$ — d -подуровень четвертого энергетического уровня ($n = 4, l = 2$). Число значений l для каждого уровня равно главному квантовому числу. Поэтому число подуровней на уровне тоже равно главному квантовому числу.

Орбитали одного подуровня отличаются направлением (ориентацией) в пространстве.

3. Магнитное квантовое число m_l характеризует направление орбиталей (электронных облаков) в пространстве.

Магнитное квантовое число принимает значения целых чисел от $-l$ через 0 до $+l$.

Число значений m_l определяет число орбиталей на подуровне; например:

s -подуровень: $l = 0$; $\rightarrow m_l = 0 \rightarrow 1$ орбиталь (рис. 3).

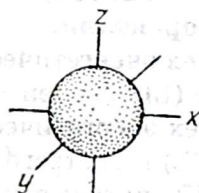


Рис. 3. Форма и направление s -электронной орбитали

p -подуровень: $l = 1$; $\rightarrow m_l = -1, 0, +1 \rightarrow 3$ орбитали.

Все три p -орбитали взаимно перпендикулярны, они направлены вдоль осей пространственных координат, поэтому их часто обозначают как p_x , p_y и p_z -орбитали. Такое обозначение указывает пространственную направленность p -орбиталей (рис. 4).

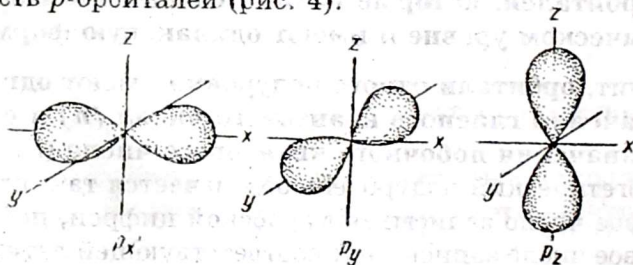


Рис. 4. Форма и направление p -электронных орбиталей

Еще более сложные формы, чем p -орбитали, имеют d -орбитали (их пять) и f -орбитали (их семь).

Число орбиталей на подуровне равно: $2l + 1$.

Графически любая орбиталь изображается в виде клетки (квантовой ячейки):

s -подуровень:

p -подуровень:

d -подуровень:

f -подуровень:

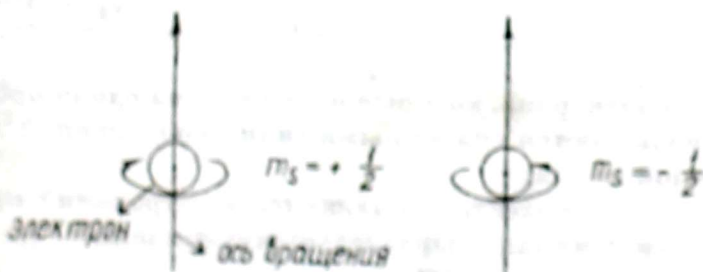
Общее число орбиталей на энергетическом уровне $N_{\text{орб}} = n^2$

Итак, каждая орбиталь и электрон, который находится на этой орбитали, характеризуются тремя квантовыми числами: главным n , побочным l и магнитным m_l .

Электрон характеризуется еще одним — спиновым квантовым числом (от англ. *to spin* — кружить, вращать).

4. Спиновое квантовое число (спин электрона) m_s характеризует вращение электрона вокруг своей оси и принимает только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Схематично это можно показать так:



Электрон со спином $+\frac{1}{2}$ условно изображают так: \uparrow , со спином $-\frac{1}{2}$ — \downarrow .

Принцип Паули гласит:

- В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Поэтому на одной орбитали не может быть больше двух электронов; эти два электрона имеют одинаковый набор трех квантовых чисел (n, l, m_l) и должны отличаться спинами (спиновым квантовым числом m_s) $\uparrow\downarrow$ (табл. 3)

Таблица 3

Главное квантовое число, типы и число орбиталей и максимальное число электронов на подуровнях и уровнях

Энергетический уровень, n	Число подуровней, равное n	Орбитали	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне, равное n^2	на подуровне	на уровне
K ($n = 1$)	1	1s	1	1	2	2
L ($n = 2$)	2	2s 2p	1 3	4	2 6	8
M ($n = 3$)	3	3s 3p 2d	1 3 5	9	2 6 10	18
N ($n = 4$)	4	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

Два электрона, которые находятся на одной орбитали, называются спаренными (или неподеленной электронной парой).

Спаренные электроны являются электронами с противоположными (антипараллельными) спинами.



Неспаренные электроны

Общее число электронов на энергетическом уровне $N_{эл} = 2n^2$.

**Строение электронной оболочки атома.
Заполнение орбиталей электронами.
Электронные конфигурации атомов
элементов I—IV периодов**

Порядок заполнения электронами атомных орбиталей определяет принцип наименьшей энергии (принцип минимума энергии):

- Основное (устойчивое) состояние атома — это такое состояние, которое характеризуется минимальной энергией. Поэтому электроны заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии.

Сравнить энергии орбиталей можно пользуясь правилами В. Клечковского.

Согласно первому правилу советского ученого В.М. Клечковского (1954 г.), энергия подуровня тем больше, чем больше сумма главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$).

Например: энергия $2s$ -подуровня больше, чем энергия $1s$ -подуровня, так как для $1s$ -подуровня: $n + l = 1 + 0 = 1$; для $2s$ -подуровня: $n + l = 2 + 0 = 2$; следовательно $E_{2s} > E_{1s}$.

Согласно второму правилу В.М. Клечковского: если для разных подуровней суммы ($n + l$) одинаковы, то энергия подуровня тем больше, чем больше главное квантовое число (n).

Например: энергия $4p$ -подуровня больше, чем энергия $3d$ -подуровня, так как для $4p$ -подуровня: $n + l = 4 + 1 = 5$ ($n=4$);

для $3d$ -подуровня: $n + l = 3 + 2 = 5$ ($n = 3$);

следовательно $E_{4p} > E_{3d}$.

В таблице 4 приведены суммы чисел главного и побочного квантовых чисел.

Суммы $(n+l)$ и максимальное число электронов на энергетических подуровнях

Подуровень	n	l	$n+l$
1s	1	0	1
2s	2	0	2
2p	2	1	3
3s	3	0	3
3p	3	1	4
4s	4	0	4
3d	3	2	5
4p	4	1	5
5s	5	0	5
4d	4	2	6
5p	5	1	6
6s	6	0	6
4f	4	3	7
5d	5	2	7
6p	6	1	7
7s	7	0	7
5f	5	3	8
6d	6	2	8

Энергия подуровней увеличивается

Другие подуровни в атомах разных элементов в основных состояниях не заполняются электронами.

На основе данных таблицы можно представить порядок заполнения электронами энергетических подуровней в виде рисунка 5.

В пределах одного подуровня электроны заполняют свои орбитали согласно правилу Гунда:

- На одном подуровне электроны располагаются так, чтобы абсолютное значение суммы спиновых квантовых чисел (суммарного спина) было максимальным. Это соответствует устойчивому состоянию атома.

Например, какое расположение трех электронов на p -подуровне соответствует устойчивому состоянию атома:

- 1) $\uparrow\downarrow\uparrow$ 2) $\uparrow\uparrow\uparrow$ 3) $\uparrow\downarrow\uparrow$ 4) $\uparrow\downarrow\downarrow$ 5) $\downarrow\downarrow\downarrow$?

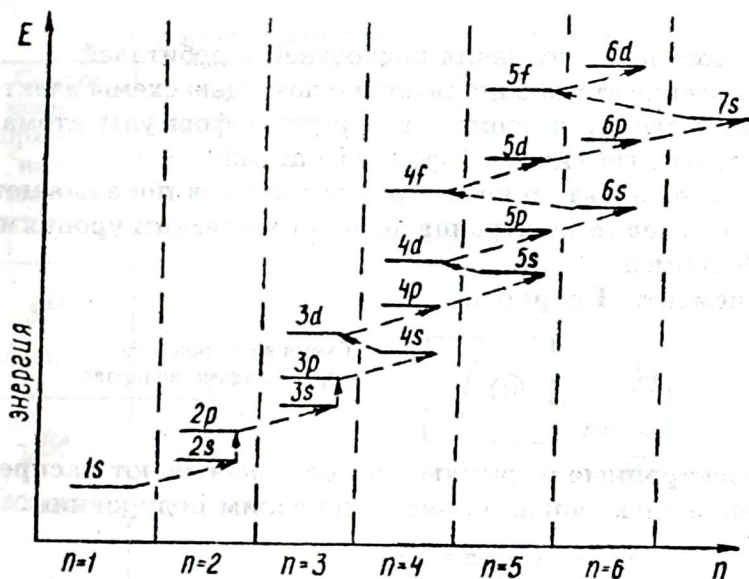


Рис. 5. Расположение подуровней по энергии и порядок их заполнения электронами (показан стрелками)

Абсолютное значение суммарного спина для каждого состояния:

$$1) \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2}; \quad 2) \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right| = \frac{3}{2};$$

$$3) \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2}; \quad 4) \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| = \left| -\frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2};$$

$$5) \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| = \left| -\frac{3}{2} \right| = \frac{3}{2}.$$

Максимальным абсолютным значением суммарного спина характеризуются состояния 2 и 5. Поэтому именно они соответствуют устойчивым состояниям атома.

Чтобы правильно изображать электронные конфигурации различных атомов, нужно знать:

- 1) число электронов в атоме (равно порядковому номеру элемента);
- 2) максимальное число электронов на уровнях, подуровнях;

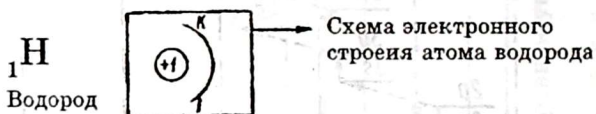
3) порядок заполнения подуровней и орбиталей.

Строение атома описывается с помощью схемы электронного строения атома, электронной формулы атома, электронно-графической формулы атома.

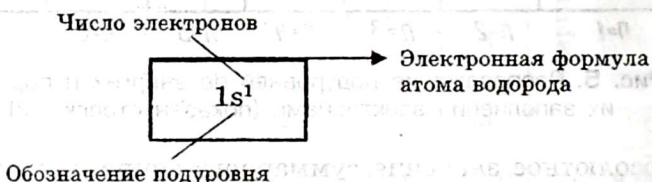
Схемы электронного строения атомов показывают распределение электронов по энергетическим уровням.

Например,

Элементы I периода:

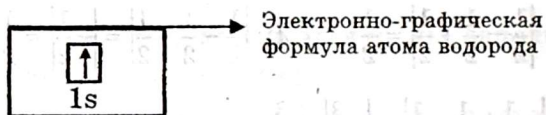


Электронные формулы атомов показывают распределение электронов по энергетическим подуровням.



Электронно-графические формулы атомов показывают распределение электронов по орбиталям и спины электронов.

Например:



В таблице 5 приведено строение некоторых элементов II, III и IV периодов.

Строение элементов II, III и IV периодов

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
Элементы II периода			
3 Li Литий	$\begin{array}{c} \text{K} \\ (+3) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \\ 2 \quad 1 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^1$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
4 Be Бериллий	$\begin{array}{c} \text{K L} \\ (+4) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \\ 2 \quad 2 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^2$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
5 B Бор	$\begin{array}{c} \text{K L} \\ (+5) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \\ 2 \quad 3 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \quad \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
6 C Углерод	$\begin{array}{c} \text{K L} \\ (+6) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \\ 2 \quad 4 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
7 N Азот	$\begin{array}{c} \text{K L} \\ (+7) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \\ 2 \quad 5 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
11 Na Натрий	$\begin{array}{c} \text{K L M} \\ (+11) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \left. \right) \\ 2 \quad 8 \quad 1 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 3s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
13 Al Алюминий	$\begin{array}{c} \text{K L M} \\ (+13) \quad \left. \begin{array}{l} \left. \right) \right) \left. \right) \\ 2 \quad 8 \quad 3 \end{array} \right) \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \quad \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 3p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 3s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
18 Ar Аргон		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	
19 K Калий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	
20 Ca Кальций		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	
21 Sc Скандий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	
24 Cr Хром		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	
29 Cu Медь		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	
30 Zn Цинк		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	
31 Ga Галлий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$	

Периодическая система химических элементов и электронное строение атомов

Теория строения атома показала, что периодическая система Д. И. Менделеева является классификацией химических элементов по электронным структурам их атомов.

Число заполняемых энергетических уровней (электронных слоев) в атомах всех элементов данного периода равно номеру периода. Поэтому можно дать следующее определение периода:

- Период — это последовательность элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронных слоев. Это число равно номеру периода.

В атомах всех известных элементов электроны заполняют от 1 до 7 энергетических уровней, поэтому периодическая система состоит из семи периодов.

Каждый период начинается щелочным металлом (кроме первого периода), в атомах которого на внешнем электронном слое имеется один s -электрон; электронное строение внешнего слоя — ns^1 (n — номер периода).

Каждый период заканчивается благородным газом. В атомах всех благородных газов (кроме He) на внешнем электронном слое имеются два s - и шесть p -электронов; электронное строение внешнего слоя ns^2np^6 (n — номер периода).

Восемь электронов (электронный октет) — это максимальное число электронов на внешнем электронном слое атомов. Внешний электронный слой, который содержит 8 электронов, называется **завершенным**. Атомы благородных газов имеют **завершенный** внешний электронный слой. Завершенной называется также электронная структура атома гелия He — $1s^2$. Завершенные электронные слои являются очень устойчивыми (стабильными). Атомы всех других элементов имеют незавершенные внешние электронные слои.

Элементы ${}_3\text{Li}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{19}\text{K}$ находятся в главной подгруппе I группы; их атомы имеют на внешнем слое 1 электрон (см. табл. 5).

Элементы ${}^4\text{Be}$, ${}^{12}\text{Mg}$, ${}^{20}\text{Ca}$ находятся в главной подгруппе II группы; их атомы имеют на внешнем слое 2 электрона.

Аналогично атомы элементов главной подгруппы III группы (${}^5\text{B}$, ${}^{13}\text{Al}$, ${}^{31}\text{Ga}$ и др.) имеют на внешнем слое 3 электрона и т. д.

Следовательно, число электронов на внешнем слое атомов элементов главных подгрупп (кроме H и He) равно номеру группы, в которой находятся элементы.

○ Главная подгруппа — это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронов на внешнем электронном слое. Это число равно номеру группы.

Элементы, которые находятся в одной подгруппе, являются элементами-аналогами, так как они имеют некоторые общие свойства (одинаковую высшую валентность, одинаковые формы оксидов и гидроксидов и др.). Эти общие свойства объясняются одинаковым строением внешнего электронного слоя.

При увеличении порядкового номера последовательно увеличивается общее число электронов в атомах элементов, а число электронов на внешнем электронном слое изменяется периодически (в каждом периоде, кроме первого, это число изменяется от 1 у первого элемента до 8 у последнего элемента периода).

Периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений при увеличении порядкового номера объясняется тем, что периодически повторяется строение внешнего электронного слоя в атомах элементов.

В этом заключается физический смысл периодического закона.

Все элементы разделяются на 4 электронных семейства.

s-Элементы (элементы s-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется s-подуровень внешнего электронного слоя.

Первые два элемента каждого периода — это *s*-элементы. Они составляют главные подгруппы I и II групп.

p-Элементы (элементы *p*-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется *p*-подуровень внешнего электронного слоя.

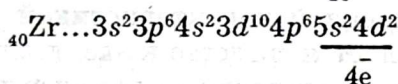
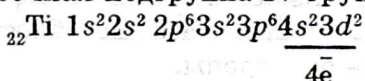
В каждом периоде (кроме первого и седьмого) имеется шесть *p*-элементов; они находятся в конце периода. *p*-Элементы составляют главные подгруппы III—VIII групп.

d-Элементы (элементы *d*-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется *d*-подуровень предвнешнего электронного слоя.

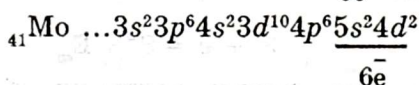
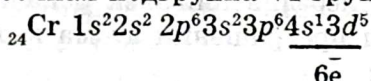
○ **Побочная подгруппа** — это вертикальный ряд *d*-элементов, которые имеют одинаковое суммарное число электронов на *d*-подуровне предвнешнего слоя и *s*-подуровне внешнего слоя. Это число обычно равно номеру группы.

Например:

Побочная подгруппа IV группы



Побочная подгруппа VI группы



f-Элементы (элементы *f*-семейства) — это элементы в атомах которых последним заполняется *f*-подуровень третьего снаружи электронного слоя.

f-Элементы находятся в VI и VII периодах. Каждый из этих периодов содержит 14 *f*-элементов. *f*-Элементами являются лантаноиды и актиноиды, которые располагаются в нижней части периодической системы.

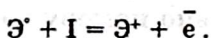
Зависимость свойств элементов от строения их атомов

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов при увеличении порядкового номера.

Важнейшими свойствами элементов являются **металличность** (металлические свойства) и **неметалличность** (неметаллические свойства).

Металличность — это способность атома элемента отдавать электроны. Количественной характеристикой металличности элемента является энергия ионизации (I).

Энергия ионизации атома — это количество энергии, которое необходимо для отрыва электрона от атома элемента (Э), т. е. для превращения атома в положительно заряженный ион:

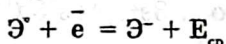


Чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон, тем сильнее металлические свойства элемента.

Неметалличность — это способность атомов элемента присоединять электроны.

Количественной характеристикой неметалличности элемента является сродство к электрону ($E_{\text{сп}}$).

Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. при превращении атома в отрицательно заряженный ион:



Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон, тем сильнее неметаллические свойства элемента.

Универсальной характеристикой металличности и неметалличности элементов является **электроотрицательность** элемента (ЭО).

- **Электроотрицательность** элемента характеризует способность атома притягивать к себе электроны, других атомов в молекуле.

Чем больше металличность, тем меньше ЭО.

Чем больше неметалличность, тем больше ЭО.

При определении значений относительной электроотрицательности различных элементов за единицу принята ЭО лития (табл. 6)

Таблица 6

Относительная электроотрицательность элементов I—IV периодов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1		—					H 2,1	He —
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne —
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar —
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe-Co Ni 1,8 1,9 1,9
	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr —

В периодической системе электроотрицательность в периодах слева направо и в группах снизу вверх увеличивается. Самый электроотрицательный элемент фтор.

В периодах закономерно изменяется и высшая валентность элементов: во втором периоде от I у Li до IV у C; в третьем периоде от I у Na до VII у Cl. В большом четвертом периоде высшая валентность увеличивается от I у K до VII у Mn; у следующих элементов она понижается до II у Zn, а потом снова увеличивается от III у Ga до VII у Br.

Периодическое изменение высшей валентности объясняется периодическим изменением числа валентных электронов в атомах.

Валентные электроны — это электроны, которые могут участвовать в образовании химических связей.

В атомах s- и p-элементов валентными являются, как правило, все электроны внешнего слоя.

В атомах d -элементов валентными являются электроны внешнего слоя (2 или 1), а также все или некоторые d -электроны предвнешнего слоя.

Число валентных электронов для большинства элементов равно номеру группы.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое электронная оболочка атома?
2. Каков характер движения электрона в атоме?
3. Что называется атомной орбиталью?
4. Что такое электронное облако?
5. Что характеризует главное квантовое число?
6. Какие значения принимает главное квантовое число?
7. Что такое энергетический уровень?
8. Что такое электронный слой?
9. Что характеризует побочное квантовое число?
10. Какие значения принимает побочное квантовое число?
11. Как называются и какую форму имеют орбитали с $l=0$?
12. Как называются и какую форму имеют орбитали с $l=1$?
13. Что такое энергетический подуровень?
14. Чему равно число подуровней на энергетическом уровне?
15. Что характеризует магнитное квантовое число?
16. Какие значения принимает магнитное квантовое число?
17. Из какого числа орбиталей состоят s -, p -, d -, f -подуровни?
18. Что характеризует спиновое квантовое число и какие значения оно принимает?
19. Как формулируется принцип Паули?
20. Какие электроны называются спаренными?
21. Какие спины имеют спаренные электроны?
22. Чему равно максимальное число электронов на энергетическом уровне?
23. Чему равно число электронных слоев в атомах всех элементов данного периода?
24. Что такое период?
25. Почему периодическая система элементов состоит из семи периодов?

26. Чему равно максимальное число электронов на внешнем электронном слое атома?
27. Какой электронный слой называется завершённым?
28. Атомы каких элементов имеют завершённый электронный слой?
29. Чему равно число электронов на внешнем слое атомов элементов главных подгрупп?
30. Что такое главная подгруппа?
31. Как называются элементы, которые находятся в одной подгруппе?
32. Чем объясняются некоторые общие свойства элементов одной главной подгруппы?
33. Чем объясняется периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений при увеличении порядкового номера?
34. Какие элементы называются s-элементами? Сколько s-элементов в каждом периоде?
35. Какие элементы называются p-элементами? Сколько p-элементов в каждом периоде (кроме первого и седьмого)?
36. Какие элементы называются d-элементами? Сколько d-элементов в каждом большом периоде?
37. Какие элементы называются f-элементами? В каких периодах находятся и где располагаются в периодической системе f-элементы?
38. Что такое побочная подгруппа?
39. Что такое металличность элементов? Что является количественной характеристикой металличности?
40. Что такое неметалличность элементов? Что является количественной характеристикой неметалличности?
41. Что характеризует электроотрицательность?
42. Как изменяются радиус атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, металличность и неметалличность элементов в малых периодах?
43. Почему d-элементы похожи по свойствам? Почему все d-элементы являются металлами?
44. Почему в главных подгруппах сверху вниз металличность элементов увеличивается, а неметалличность уменьшается? Как изменяется ЭО в главных подгруппах?

45. Какие электроны называются валентными электронами?
46. Почему высшая валентность изменяется периодически?
47. Какие электроны являются валентными в атомах s-, p- и d-элементов?
48. Какое значение имеют периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева?

1.2.3. Химическая связь

Химия изучает вещества и их превращения. Большинство веществ состоит из молекул. Молекулы состоят из 2, 3, 4 и большего числа атомов. Атомы в любой молекуле связаны определенными силами. Эти силы называются *химической связью*.

○ **Химическая связь — это силы, которые соединяют атомы в молекулах.**

Природу химической связи объясняет теория строения атомов.

Главную роль в образовании химической связи играют электроны. При образовании химической связи изменяются электронные структуры атомов. Химическая связь образуется потому, что электронные структуры атомов становятся **более устойчивыми**.

Наиболее устойчивыми являются электронные структуры с завершенным внешним электронным слоем типа ns^2np^6 , который называется электронным октетом, и электронная структура $1s^2$. Такие электронные структуры имеют атомы инертных газов, и это является причиной их инертности. Атомы других элементов при образовании химических связей стремятся приобрести такие электронные структуры.

В зависимости от способа завершения электронных структур атомов различают два основных вида химической связи — **ковалентную связь и ионную связь**.

Ковалентная связь

Ковалентная связь существует в молекулах простых веществ (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и др.) и в молекулах, которые образованы атомами различных неметаллов (HCl , H_2O , PCl_3 , NH_3 , CO_2 и др.). Теорию ковалентной связи предложил в 1916 г. американский ученый Джильбер Льюис. Согласно этой теории, причиной образования ковалентной связи является возникновение **общих электронных пар** между взаимодействующими атомами.

○ **Ковалентная связь — это связь атомов с помощью общих электронных пар.**

Рассмотрим образование ковалентной связи.

Образование ковалентной связи в молекуле водорода H_2

Электронная формула молекулы

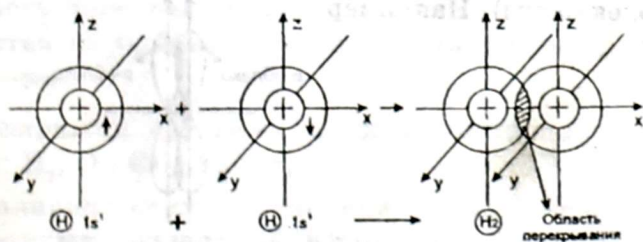


Общая электронная пара обозначается черточкой: $H-H$.

Общая электронная пара принадлежит обоим атомам, поэтому каждый атом водорода в молекуле H_2 имеет завершенную электронную структуру Is^2 .

Квантово-механическая теория электронного строения атомов объясняет образование общей электронной пары как **перекрывание электронных облаков**. В перекрывании могут участвовать электронные облака неспаренных электронов, которые имеют антипараллельные спины.

Схема перекрывания электронных облаков в молекуле водорода H_2



Область перекрывания электронных облаков — это область высокой плотности отрицательного заряда, который притягивает положительно заряженные ядра атомов.

Связь в молекуле H_2 является σ -связью (сигма).

σ -Связи — это ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей ядра атомов.

Связь в молекуле H_2 является одновременно примером одинарной (простой) связи.

○ **Одинарные (простые) связи** — это ковалентные связи, которые образованы одной общей электронной парой.

Одинарные (простые) связи всегда являются σ -связями. Ковалентные связи бывают *одинарными, двойными, и тройными*.

Если связь между двумя атомами образована двумя общими электронными парами, то такая связь называется **двойной связью**.

Если связь между двумя атомами образована тремя общими электронными парами, то такая связь называется **тройной связью**.

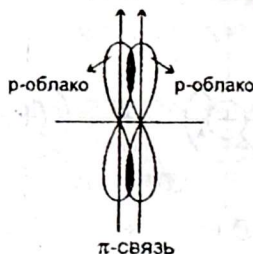
Двойные и тройные связи называются кратными связями.

Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи.

Тройная связь состоит из одной σ -связи и двух π -связей.

π -Связи — это ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.

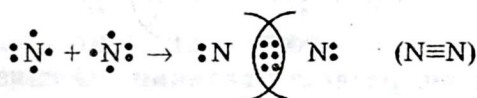
В образовании π -связей могут участвовать p - и d -облака (т.е. p - и d -электроны), но не могут участвовать s -облака (s -электроны). Например:



Образование кратной (тройной) связи рассмотрим на примере молекулы азота.

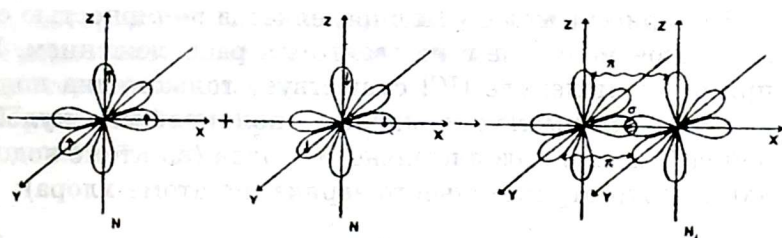
Образование молекулы азота N_2

Структура внешнего электронного слоя атома азота: $2s^2 2p^3$; на внешнем слое атома находятся 5 электронов, р-электроны являются неспаренными. р-Электроны обоих атомов участвуют в образовании трех общих электронных пар:



В результате образования трех общих электронных пар каждый атом азота в молекуле N_2 приобретает устойчивую электронную структуру $2s^2 2p^6$ (электронный октет).

Схема перекрывания электронных облаков в молекуле азота N_2



Ковалентные связи бывают *полярными* и *неполярными*.

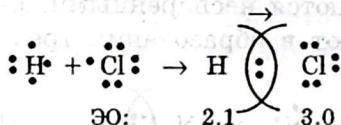
○ **Неполярная связь** — это ковалентная связь между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО); при образовании неполярной связи область перекрывания электронных облаков находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов.

Неполярными являются связи в молекулах простых веществ: H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 и др.

○ **Полярная связь** — это ковалентная связь между атомами с различной ЭО; при образовании поляр-

ной связи область перекрывания электронных облаков смещается в сторону атома с большей ЭО (в сторону более электроотрицательного атома).

Например, в молекуле хлороводорода HCl общая электронная пара (т.е. область перекрывания электронных облаков) смещается в сторону атома хлора, потому что он является более электроотрицательным:



Чем больше разность величин ЭО связанных атомов, тем больше полярность связи.

В результате частичного смещения электронных облаков при образовании ковалентной полярной связи на атоме с большей ЭО появляется некоторый отрицательный заряд ($-\delta$), а на атоме с меньшей ЭО — положительный заряд ($+\delta$). Чем больше полярность связи, тем больше абсолютная величина этих зарядов.

Полярность молекулы определяется полярностью связей в этой молекуле и их взаимным расположением. Например, в молекуле HCl существует только одна полярная связь. Эта молекула является полярной молекулой; в ней есть центр положительного заряда (на атоме водорода) и центр отрицательного заряда (на атоме хлора):



Полярные молекулы являются диполями.

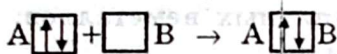
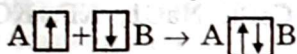
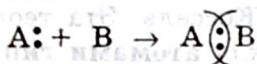
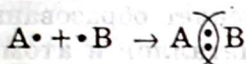
- Диполь («два полюса») — это система, в которой имеются центры положительного и отрицательного зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга.

Донорно-акцепторная связь

Одним из видов ковалентной связи является донорно-акцепторная (координационная) связь.

Донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной связи способом образования общей электронной пары:

Обычная ковалентная связь Донорно-акцепторная связь



- Донорно-акцепторная связь образуется в результате перекрывания орбитали с неподеленной электронной парой одного атома (атом А) и свободной орбитали другого атома (атом В).

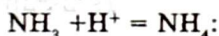
Атом, который отдает свою неподеленную пару электронов для образования связи, называется **донором** (атом А).

Атом, который имеет свободную орбиталь и использует ее для образования связи, называется **акцептором** (атом В).

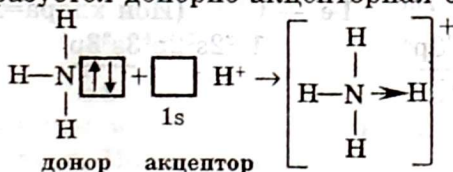
Донорно-акцепторная связь иногда обозначается стрелкой, которая направлена от донора к акцептору: $A \rightarrow B$.

Рассмотрим один из примеров образования донорно-акцепторной связи.

При взаимодействии молекулы аммиака NH_3 с ионом водорода H^+ образуется **ион аммония NH_4^+** :



Атом азота в молекуле NH_3 использует три неспаренных электрона ($2p^3$) для образования трех связей с атомами водорода, а два спаренных электрона (неподеленная пара) внешнего слоя ($2s^2$) в образовании этих связей не участвуют. Ион водорода имеет свободную $1s$ -орбиталь. В результате перекрывания орбитали с неподеленной парой электронов атома азота и свободной орбитали иона водорода образуется донорно-акцепторная связь:



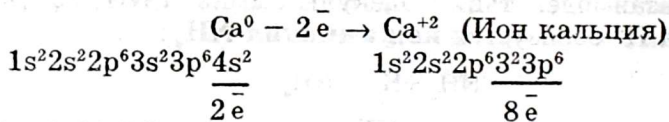
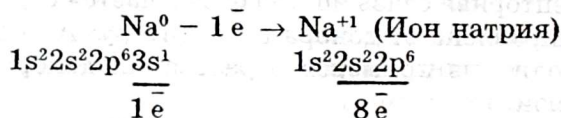
Свойства донорно-акцепторной связи не отличаются от свойств обычной ковалентной связи.

Ионная связь

Теорию ионной связи предложил в 1916 г. немецкий ученый В. Коссель. Эта теория объясняет образование связей между атомами типичных металлов и атомами типичных неметаллов: CsF, CsCl, NaCl, KF, KCl, Na₂O и др.

Согласно этой теории, при образовании ионной связи атомы типичных металлов отдают электроны, а атомы типичных неметаллов принимают электроны.

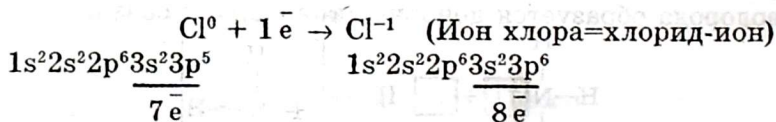
В результате этих процессов атомы металлов превращаются в положительно заряженные частицы, которые называются положительными ионами или катионами; а атомы неметаллов превращаются в отрицательные ионы — анионы. Заряд катиона равен числу отданных электронов. Например:

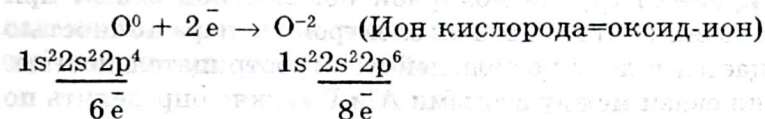


Атомы металлов отдают электроны внешнего слоя, а образующиеся ионы имеют завершённые электронные структуры.

Величина отрицательного заряда аниона равна числу принятых электронов.

Например:



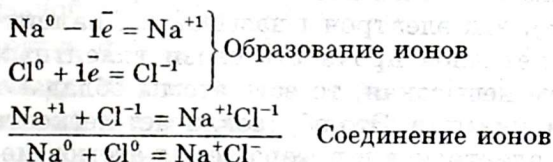


Атомы неметаллов принимают такое количество электронов, какое им необходимо для завершения электронного октета.

В результате электростатического притяжения между катионом и анионом образуется молекула. Схематично это можно показать так:



Общая схема образования молекулы NaCl из атомов Na и Cl:

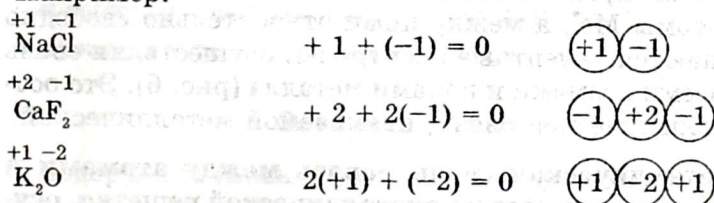


○ Связь между ионами называется ионной связью.

Соединения, которые состоят из ионов, называются ионными соединениями.

Алгебраическая сумма зарядов всех ионов в молекуле ионного соединения должна быть равна нулю, потому что любая молекула является электронейтральной частицей.

Например:



Резкой границы между ионной и ковалентной связями не существует. Ионную связь можно рассматривать

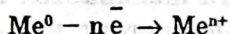
как крайний случай полярной ковалентной связи, при образовании которой общая электронная пара полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью.

Тип связи между атомами А и В можно определить по разности электроотрицательностей ($\Delta\text{ЭО}$) элемента В и элемента А ($\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_В - \text{ЭО}_А$):

$\Delta\text{ЭО}$	Тип связи	Примеры		
0	Ковалентная неполярная связь	Cl—Cl	3,0 3,0	$\Delta\text{ЭО} = 0$
<1,7	Ковалентная полярная связь	H—Cl	2,1 3,0	$\Delta\text{ЭО} = 0,9$
>1,7	Ионная связь	Na—Cl	0,9 3,0	$\Delta\text{ЭО} = 2,1$

Металлическая связь

Атомы большинства типичных металлов на внешнем электронном слое имеют небольшое число электронов (как правило, от 1 до 3); эти электроны называются валентными. В атомах металлов прочность связи валентных электронов с ядром невысокая, то есть атомы обладают низкой энергией ионизации. Это обуславливает легкость потери валентных электронов и превращения атомов металла в положительно заряженные ионы (катионы):



В кристаллической структуре металла валентные электроны обладают способностью легко перемещаться от одного атома к другому, что приводит к обобществлению электронов всеми соседними атомами. Упрощенно строение кристалла металла представляется следующим образом: в узлах кристаллической решетки находятся ионы Me^{n+} и атомы Me^0 , а между ними относительно свободно перемещаются валентные электроны, осуществляя связь между всеми атомами и ионами металла (рис. 6). Это особый тип химической связи, называемой металлической.

- Металлическая связь — связь между атомами и ионами металлов в кристаллической решетки, осуществляемая обобществленными валентными электронами.

Благодаря этому типу химической связи металлы обладают определенным комплексом физических и химических свойств, отличающим их от неметаллов.

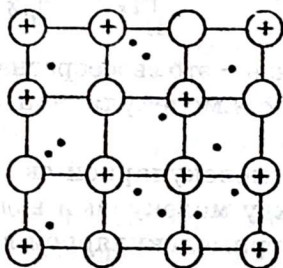


Рис. 6. Схема кристаллической решетки металлов.

Прочность металлической связи обеспечивает устойчивость кристаллической решетки и пластичность металлов (способность подвергаться разнообразной обработке без разрушения). Их можно прокатывать в листы самой разной толщины, вытягивать в нити, придавать любую другую форму. Свободное передвижение валентных электронов позволяет металлам хорошо проводить электрический ток и тепло. Способность отражать световые волны (т.е. металлический блеск) также объясняется строением кристаллической решетки металла.

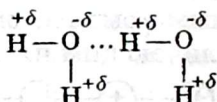
Таким образом, наиболее характерными физическими свойствами металлов в зависимости от наличия металлической связи являются:

- кристаллическая структура;
- металлический блеск и непрозрачность;
- пластичность, ковкость, плавкость;
- высокие электро- и теплопроводность;
- склонность к образованию сплавов.

Водородная связь

Водородная связь образуется между атомом водорода, связанным с сильным электроотрицательным элементом и другим сильным электроотрицательным элементом.

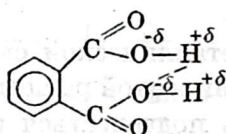
Например:



Водородная связь – это своеобразная химическая связь. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Примером межмолекулярной связи может быть водородная связь между молекулами воды.

Примером внутримолекулярной водородной связи может быть водородная связь в двухосновной кислоте:

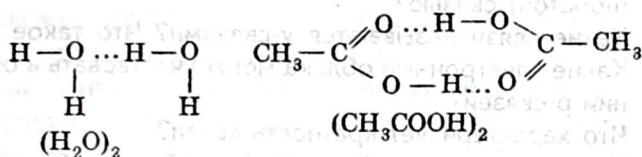


Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент. Такими элементами являются фтор, кислород, азот, реже хлор и сера. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара от водорода сильно смещена к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объеме, то катион водорода взаимодействует с неподеленной электронной парой другого атома или иона, обобществляя ее. В результате образуется вторая более слабая связь – водородная.

Ранее водородную связь сводили к электростатическому притяжению между катионом водорода и другой полярной группой. Но более правильным следует считать, что в ее образование вносит вклад и донорно-акцепторное взаимодействие.

Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи (примерно в 15–20 раз). Тем не менее она ответственна за ассоциацию молекул. Например, образование димеров

(в жидком состоянии они наиболее устойчивы) воды и уксусной кислоты можно представить, схемами:



Как видно из этих примеров, возникновение водородной связи привело к объединению двух молекул воды и в случае уксусной кислоты к объединению двух молекул кислоты с образованием циклической структуры.

Водородная связь оказывает влияние на свойства многих веществ. Так, благодаря водородной связи фтороводород в обычных условиях существует в жидком состоянии (ниже $19,5^\circ \text{C}$) и содержит молекулы состава от H_2F_2 до H_4F_4 . Благодаря водородной связи образуется гидродифторид-ион HF_2^- : $\text{F}^- + \text{H}-\text{F} \rightarrow \text{F}-\text{H}-\text{F} \rightarrow \text{HF}_2^-$, который входит в состав солей — гидродифторидов (KHF_2 — гидродифторид калия, NH_4HF_2 — гидродифторид аммония).

Наличием водородных связей объясняется повышенная температура кипения воды (100°C) по сравнению с водородными соединениями элементов подгруппы кислорода (H_2S , H_2Se , H_2Te).

Особенно распространены водородные связи в молекулах белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что называется химической связью?
2. Какие типы химической связи вы знаете?
3. Какие электроны называются валентными электронами?
4. Как объяснял образование ковалентной связи Г. Льюис?
5. Что происходит с электронными облаками при образовании ковалентной связи?

6. Что представляет собой область перекрывания электронных облаков?
7. В каком случае ковалентная связь называется одинарной (простой) связью?
8. Какие связи называются σ -связями? Что такое π -связи? Какие электронные облака могут участвовать в образовании π -связей?
9. Что характеризует кратность связи?
10. Какие связи называются: а) двойными; б) тройными; в) кратными?
11. Что характеризует электроотрицательность элемента?
12. Какая связь называется: а) неполярной связью; б) полярной связью?
13. Что такое диполь?
14. Какая связь называется донорно-акцепторной связью?
15. При перекрывании каких орбиталей образуется донорно-акцепторная связь?
16. Отличаются ли свойства донорно-акцепторной связи от свойств обычной ковалентной связи?
17. Что называется ионной связью? Между атомами каких элементов она образуется?
18. Какой заряд имеют ионы металлов? Как они называются?
19. В какие ионы превращаются атомы неметаллов при присоединении электронов?
20. Что называется металлической связью?
21. С атомами каких элементов атом водорода обычно образует водородные связи?
22. Какие виды взаимодействия обуславливают образование водородной связи?

1.2.4. Валентность элементов с точки зрения строения атомов и химической связи.

Степень окисления

Валентность элементов

- Валентность элемента — это число химических связей, которые атом этого элемента образует с другими атомами в данной молекуле.

Для образования одной химической связи атом предоставляет один неспаренный электрон. Поэтому валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в его атоме.

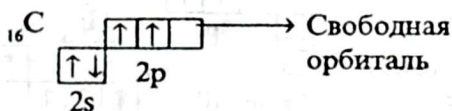
Атомы многих элементов могут увеличивать свою валентность (число неспаренных электронов) в результате перехода из основного состояния в возбужденное состояние.

Возбужденное состояние атома – это состояние с более высокой энергией, чем основное.

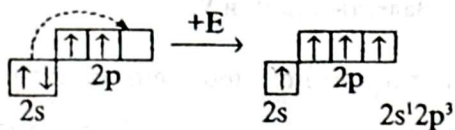
Процесс перехода атома из основного в возбужденное состояние называется **возбуждением атома**.

В процессе возбуждения атома происходит **разъединение спаренных электронов и переход одного из них с данного подуровня на свободную орбиталь другого подуровня в пределах одного энергетического уровня**.

Например, атом углерода в основном состоянии является **двухвалентным**, так как из четырех электронов внешнего электронного слоя ($2s^2 2p^2$) только два являются неспаренными:



При поглощении энергии E один из электронов $2s$ -подуровня переходит на свободную орбиталь $2p$ -подуровня, в результате чего образуется 4 неспаренных электрона:

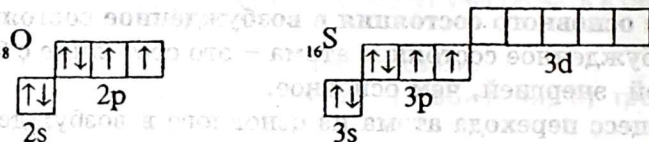


В возбужденном состоянии углерод является **четырёхвалентным**. Такую валентность углерод проявляет в большинстве соединений.

Энергия возбуждения атомов компенсируется энергией образования новых химических связей.

Возбуждение атомов возможно не для всех элементов. Например, атомы кислорода и серы имеют одинаково-

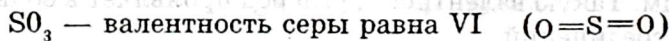
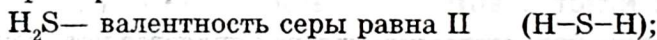
вую конфигурацию внешнего электронного слоя: s^2p^4 , потому что и кислород, и сера находятся в главной подгруппе VI группы. В основном (невозбужденном) состоянии атомы кислорода и серы имеют по 2 неспаренных электрона на внешнем электронном слое:



Поэтому в основном состоянии кислород и сера имеют одинаковую валентность, равную двум. Но атом серы может перейти в возбужденное состояние за счет перехода электронов с 3s- и 3p- подуровней на свободные орбитали 3d-подуровня:



Это является причиной переменной валентности серы. Например:



Атом кислорода не может перейти в возбужденное состояние, потому что на втором энергетическом уровне отсутствует d-подуровень, т.е. нет свободных орбиталей, на кото-

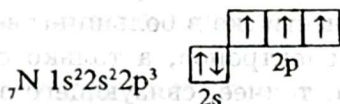
рые могут переходить электроны. Это является причиной постоянной валентности кислорода во всех соединениях.

Аналогично можно показать, почему фтор F имеет постоянную валентность I, а все другие галогены (Cl, Br, I, At — переменную валентность (I, III, V, VII).

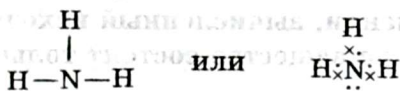
Для большинства элементов максимальное число неспаренных электронов в основном или в возбужденном состоянии равно номеру группы, в которой находится элемент. Поэтому высшая валентность элементов, как правило равно номеру группы (исключения см. § 1.2.)

Валентность элемента может быть больше числа неспаренных электронов в атоме, если атом образует не только обычные ковалентные, но и донорно-акцепторные связи.

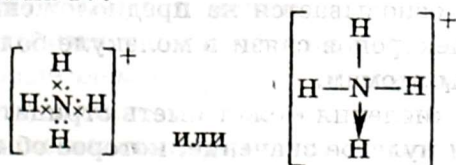
Например, число неспаренных электронов в атоме азота равно трем:



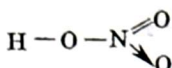
Поэтому валентность азота равна III. Такую валентность азот имеет, например, в молекуле аммиака NH_3 :



Но атом азота имеет еще и орбиталь с неподеленной электронной парой, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи. В роли акцептора электронов могут выступать ион водорода или другие частицы, которые имеют свободные орбитали. Поэтому, например, в ионе аммония NH_4^+ азот образует уже 4 связи, его валентность равна IV:



Валентность IV имеет атом азота и в азотной кислоте:



Следовательно, валентность элемента определяется числом орбиталей, которые атом данного элемента может использовать для образования химических связей. Это могут быть: а) орбитали с неспаренными электронами; б) орбитали с неподеленными электронными парами; в) свободные орбитали.

Степень окисления

Степень окисления относится к числу основных понятий химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении. При определении этого понятия условно предполагают, что в соединении связующие (валентные) электроны перешли, к более электроотрицательным атомам, а потому соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов.

В действительности же в большинстве случаев происходит не отдача электронов, а только смещение электронной пары или, точнее, связующего электронного облака от одного атома к другому.

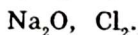
○ Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит только из ионов.

Это понятие можно определить и иначе: степень окисления — это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в соединении, были смещены к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были между ними поделены.

Степень окисления выражает величину электрического заряда и основывается на предположении о принадлежности электронов связи в молекуле более электроотрицательным атомам.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно ставится над символом элемента сверху.

Например, $+1$ -2 0



Любая молекула является электронейтральной, поэтому алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле всегда равна нулю

Некоторые элементы во всех сложных веществах имеют постоянную степень окисления:

Элементы с постоянной степенью окисления **Степень окисления**

а) Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Pr) +1

б) Элементы II группы (кроме Hg):
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd +2

в) Алюминий Al +3

г) Фтор F -1

Водород и кислород в большинстве сложных веществ имеют постоянные степени окисления, но есть исключения:

Элемент	Степень окисления в большинстве соединений	Исключения
H	+1	Гидриды активных металлов +1 -1 +1-1 +2-1 NaH, KH, CaH ₂ и др.
O	-2	Пероксиды водорода и металлов: +1 -1 +1 -1 +2 -1 H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂ , Ca O ₂ Фторид кислорода: +2 -1 O F ₂

Все другие элементы в различных соединениях имеют разные степени окисления, т. е. являются элементами с переменной степенью окисления.


Все элементы имеют высшую и низшую степень окисления. Некоторые элементы имеют также и промежуточную степень окисления.

Высшая (максимальная) степень окисления элемента, как правило равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе.

Низшая (минимальная) степень окисления металлов равна нулю. Низшая степень окисления неметаллов обычно равна: - (8 - номер группы, в которой находится элемент).

Значения степеней окисления элемента между высшей и низшей степенями окисления называются **промежуточными**.

Например, элемент-неметалл азот (V группа) может иметь следующие степени окисления:

Низшая степень окисления	Промежуточные степени окисления							Высшая степень окисления	
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3		+4
	$\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$	$\overset{-2}{\text{N}}_2\text{H}_4$	$\overset{-1}{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$	$\overset{0}{\text{N}}_2$	$\overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}$	$\overset{+2}{\text{N}}\text{O}$	$\overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3$	$\overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2$	$\overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$
									

Знание степеней окисления элементов позволяет делать выводы о химических свойствах веществ, в состав которых входят эти элементы.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Чем определяется валентность элемента в ковалентных соединениях?
2. В результате чего может увеличиваться число неспаренных электронов в атомах?
3. Что такое возбужденное состояние атома?
4. Что обычно представляет собой возбуждение атома при образовании им химических связей?
5. Что является причиной переменной валентности многих элементов?
6. Чем объясняется существование элементов с постоянной валентностью?

7. Чему равно максимальное число неспаренных электронов в возбужденных состояниях атомов для большинства элементов?
8. Чему равны степени окисления элементов в соединениях с ионной связью?
9. Чему равны степени окисления элементов в соединениях с неполярной ковалентной связью (в молекулах простых веществ)?
10. Что такое степень окисления элемента в соединениях с полярной ковалентной связью?
11. Чему равна алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле? Почему?
12. Какие элементы имеют постоянную степень во всех сложных веществах?
13. Какие степени окисления имеют водород и кислород в большинстве сложных веществ? Какие вы знаете исключения?
14. Какие степени окисления (положительные или отрицательные) имеют атомы металлов и неметаллов в сложных веществах?
15. Чему равны высшие и низшие степени окисления элементов?
16. Какие степени окисления называются промежуточными?

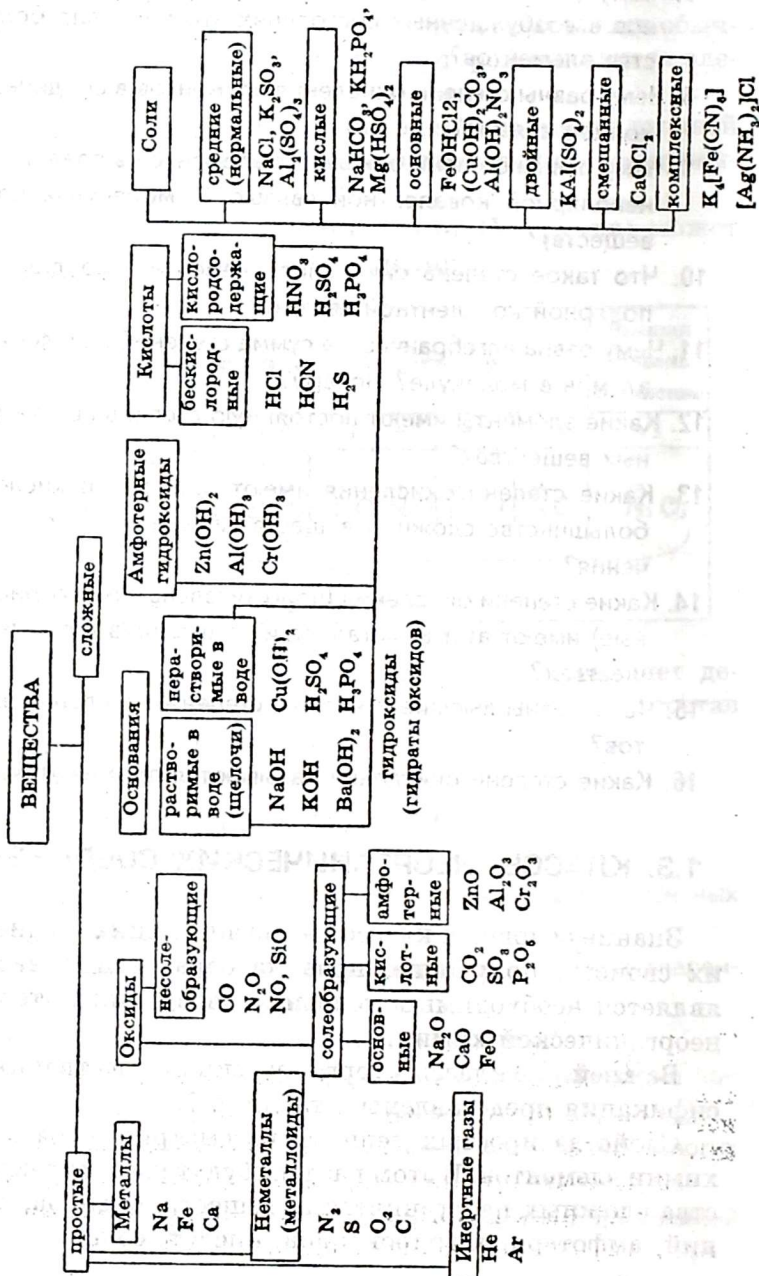
1.3. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Знание основных классов неорганических соединений, их свойств, получение, правила образования названий является необходимым условием овладения материалом неорганической химии.

Важнейшие классы неорганических веществ и их классификация представлены в таблице 7.

Свойства простых веществ рассматриваются в курсе химии элементов. В этом разделе будут рассмотрены свойства сложных неорганических веществ: оксидов, оснований, амфотерных гидроксидов, кислот, солей.

Важнейшие классы неорганических соединений



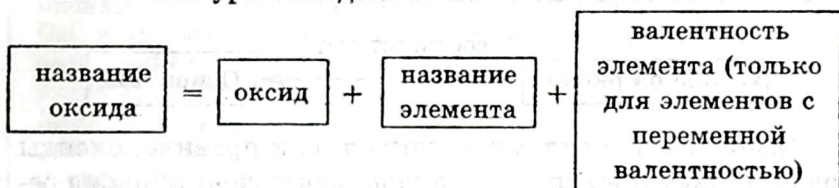
1.3.1. Оксиды, их состав, название, свойства, способы получения

Оксиды — соединения двух элементов, один из которых кислород.¹

Общая формула: ЭтОп ,

где Э — элемент, образующий оксид, т, п — количество атомов элемента и кислорода в молекуле вещества.

Номенклатура оксидов:



Например: CuO — оксид меди (II)

CaO — оксид кальция.

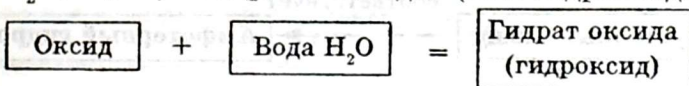
Классификация оксидов представлена в таблице 7.

Несолеобразующими оксидами являются оксиды, которые при взаимодействии с кислотами и основаниями не образуют соли.

Несолеобразующих оксидов немного. К ним относятся, например, CO , SiO , NO , N_2O .

Большинство оксидов является солеобразующими.

Некоторые оксиды непосредственно соединяются с водой H_2O , образуя гидраты оксидов (или гидроксиды):



¹ Кроме оксидов, существуют и другие соединения элементов с кислородом, так называемые пероксиды. Их отличительной структурной особенностью является наличие связи между атомами кислорода $-\text{O}-\text{O}-$ («кислородный мостик»); например: пероксид водорода H_2O_2 ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$),

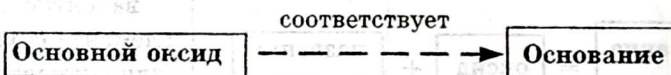
пероксид кальция CaO_2 ($\text{Ca} \begin{matrix} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \end{matrix}$)

В оксидах кислородных мостиков не существует.

Некоторые оксиды в воде не растворяются и с ней непосредственно не взаимодействуют, однако и этим оксидам соответствуют гидраты, которые можно получить косвенным путем. Гидроксид может относиться к одному из трех классов неорганических веществ: классу **оснований**, классу кислот или классу **амфотерных гидроксидов**.

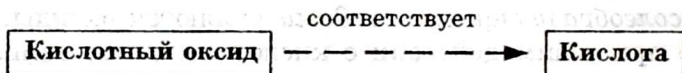
В зависимости от того, какие гидроксиды образуют оксиды, их можно разделить на 3 группы:

1. Оксиды, гидраты которых являются основаниями, называются **основными оксидами**.



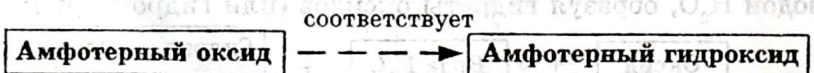
Основными оксидами являются, как правило, оксиды одно- и двухвалентных металлов, исключения: оксид бериллия BeO , оксид цинка ZnO , оксид олова (II) SnO , оксид свинца (II) PbO .

2. Оксиды, гидраты которых являются кислотами, называются **кислотными оксидами**.



Кислотными оксидами являются оксиды неметаллов и оксиды металлов с высокой валентностью (V, VI, VII).

3. Оксиды, гидраты которых являются амфотерными гидроксидами, называются **амфотерными оксидами**.



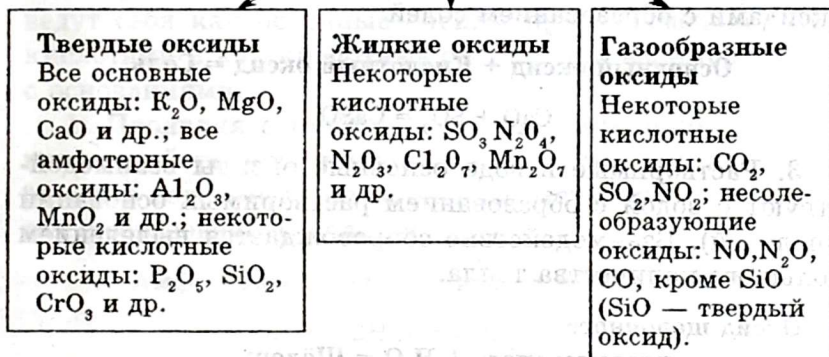
Амфотерными являются, как правило, оксиды трех- и четырехвалентных металлов и оксиды двухвалентных металлов: BeO , ZnO , SnO , PbO . Исключениями являются некоторые оксиды трехвалентных металлов, относящиеся к типу основных оксидов: наиболее известные из них: оксид марганца (III) Mn_2O_3 , оксид кобальта (III) Co_2O_3 , оксид никеля (III) Ni_2O_3 , оксид висмута (III) Bi_2O_3 .

Физические свойства оксидов

Важнейшими физическими свойствами оксидов являются их агрегатное состояние и растворимость в воде.

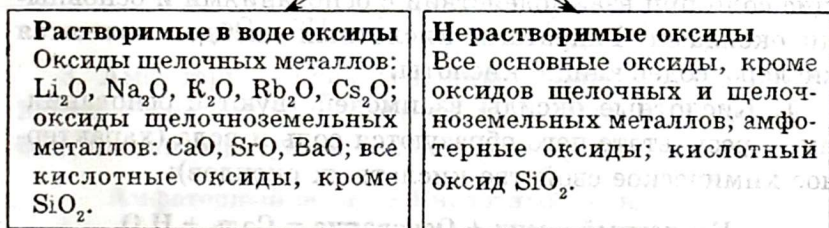
По агрегатному состоянию оксиды можно разделить на три группы — твердые, жидкие и газообразные:

Агрегатное состояние



По растворимости в воде оксиды делятся на растворимые и нерастворимые:

Растворимость в воде



Химические свойства оксидов

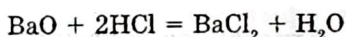
Основные, кислотные и амфотерные оксиды имеют разные химические свойства.

Основные оксиды. Основными оксидами являются оксиды, образующие соли при взаимодействии с кислотами и кислотными оксидами.

Гидраты основных оксидов являются основаниями.

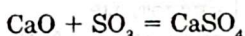
1. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием солей и воды (характерное химическое свойство основных оксидов):

Основный оксид + Кислота = Соль + H_2O



2. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:

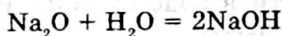
Основный оксид + Кислотный оксид = Соль



3. Растворимые в воде основные оксиды взаимодействуют с водой с образованием растворимых оснований (щелочей). Взаимодействие сопровождается выделением большого количества тепла.

Оксид щелочного

**или щелочноземельного + H_2O = Щёлочь
металла**

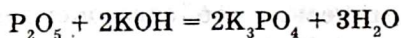


Кислотные оксиды.

Кислотными оксидами называются оксиды, образующие соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами. Гидратами кислотных оксидов являются кислородсодержащие кислоты.

1. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, в результате чего образуются соль и вода (характерное химическое свойство кислотных оксидов):

Кислотный оксид + Основание = Соль + H_2O



2. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами (см. химические свойства основных оксидов):

3. Все кислотные оксиды, кроме оксида кремния (IV) SiO_2 , растворяются в воде и взаимодействуют с ней с образованием кислородсодержащих кислот:

Кислотный оксид + H₂O = Кислота



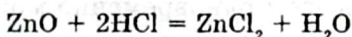
Амфотерные оксиды

Амфотерность оксидов заключается в способности одного и того же оксида проявлять как основные, так и кислотные свойства.

Амфотерными называются такие оксиды, которые ведут себя как основные оксиды при взаимодействии с кислотами и как кислотные оксиды при взаимодействии с основаниями.

1. Проявляя основные свойства, амфотерные оксиды **взаимодействуют с кислотами**. Практически не растворимые в воде амфотерные оксиды растворяются в кислотах с образованием солей и воды:

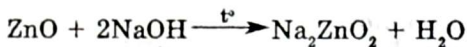
Амфотерный оксид + Кислота = Соль + H₂O



2. Проявляя кислотные свойства, амфотерные оксиды **взаимодействуют со щелочами**.

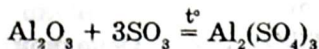
Амфотерные оксиды растворяются в щелочах с образованием соли и воды:

Амфотерный оксид + Щелочь = Соль + H₂O



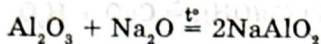
3. Амфотерные оксиды **взаимодействуют при нагревании с кислотными оксидами**. В результате реакции соединения образуется только один продукт — соль:

Амфотерный оксид + Кислотный оксид $\xrightarrow{t^\circ}$ Соль



4. Амфотерные оксиды **взаимодействуют с основными оксидами при нагревании**. Единственным продуктом реакции соединения является соль:

Амфотерный оксид + Основной оксид $\xrightarrow{t^\circ}$ Соль

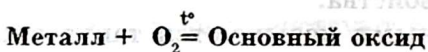


Получение оксидов

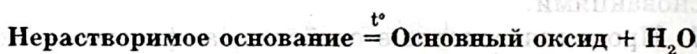
Основные оксиды

Основные оксиды можно получать различными способами. Мы рассмотрим наиболее важные из них.

1. Взаимодействие простых веществ-металлов с кислотом:

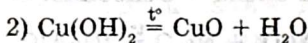
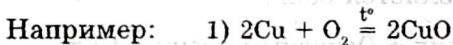
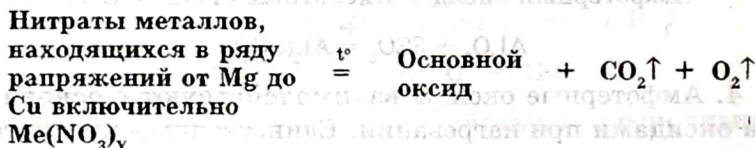
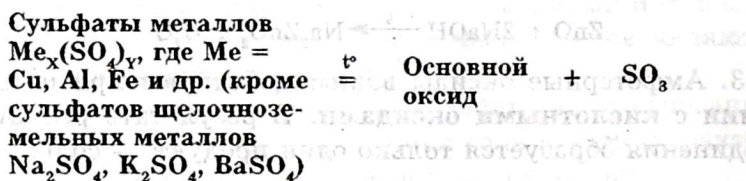
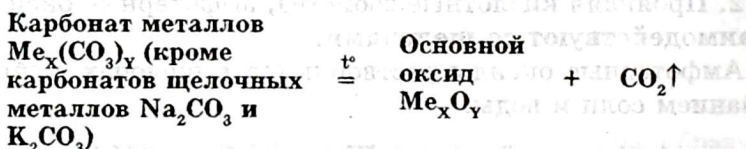


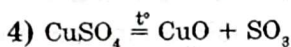
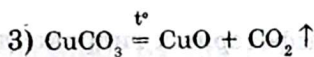
2. Термическое разложение нерастворимых оснований:



Реакция в некоторых случаях происходит при комнатной температуре (образование HgO и Ag_2O).

3. Разложение некоторых солей кислородсодержащих кислот (карбонаты, нитраты, сульфаты) при нагревании. Этим способом одновременно можно получить основной и кислотный оксиды.





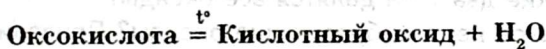
Кислотные оксиды

Кислотные оксиды могут быть получены общими для всех оксидов способами: окислением простых веществ кислородом, разложением гидратов их оксидов (кислот), разложением солей.

1. Взаимодействие простых веществ с кислородом:

Неметаллы и некоторые + O₂ = Кислотные оксиды
металлы (Cr, Mn)

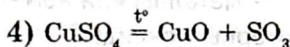
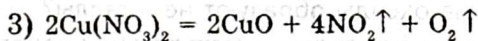
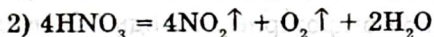
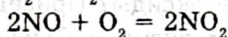
2. Разложение некоторых оксокислот. Кислородсодержащие кислоты при нагревании теряют воду, превращаясь в кислотные оксиды:



Некоторые кислоты самопроизвольно теряют воду даже при низких температурах (H₂CO₃, H₂SO₃, HNO₃).

3. Разложение солей (см. получение основных оксидов).

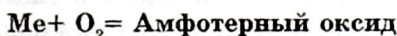
Например: 1) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NO}$



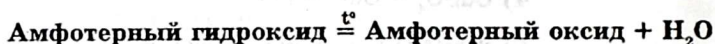
Амфотерные оксиды

Амфотерные оксиды можно получить любым способом, применяемым для получения основных оксидов.

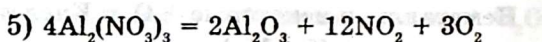
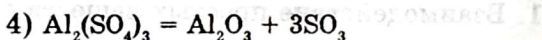
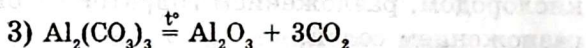
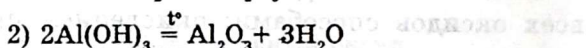
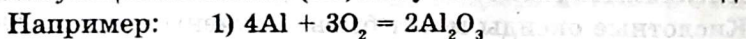
1. Взаимодействие металла, соединения которого проявляют амфотерные свойства, с кислородом:



2. Разложение амфотерных гидроксидов при нагревании:



3. Разложение карбонатов, сульфатов, нитратов соответствующих металлов (см, получение основных оксидов)



❓ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. На какие два типа делятся все оксиды?
2. Что такое несолеобразующие оксиды? Приведите примеры.
3. Что такое солеобразующие оксиды? Приведите примеры.
4. Что такое гидраты оксидов (гидроксиды)? Приведите примеры.
5. На какие типы делятся солеобразующие оксиды?
6. Что такое основные оксиды? Приведите примеры.
7. Что такое кислотные оксиды? Приведите примеры.
8. Что такое амфотерные оксиды? Приведите примеры.
9. Какие оксиды образуют неметаллы?
10. Какие элементы — металлы или неметаллы — образуют основные и амфотерные оксиды?
11. Какие физические свойства имеют оксиды?
12. Какие химические свойства имеют:
 - а) основные оксиды;
 - б) кислотные оксиды;
 - в) амфотерные оксиды?
13. Какими способами можно получить оксиды?

1.3.2. Основания, их состав, их название, свойства, способы получения

Основания — вещества, молекулы которых состоят из атома металла и одной или нескольких гидроксидных групп.

Общая формула оснований: $Me(OH)_y$

где: Me — металл, y — число гидроксидных групп, равное валентности металла

Большинство одно- и двух-валентных металлов образуют основания (исключения: $Zn(OH)_2$; $Be(OH)_2$; $Sn(OH)_2$; $Pb(OH)_2$)

Номенклатура оснований:

название основания	=	гидроксид	+	название металла	+	валентность металла
--------------------	---	-----------	---	------------------	---	---------------------

Например: $NaOH$ — гидроксид натрия
 $CuOH$ — гидроксид меди (II)

Классификация оснований

Основания можно классифицировать по двум признакам.

1. *Классификация по числу гидроксидных групп в молекуле основания.*

Число гидроксидных групп — OH в молекуле основания определяет **кислотность основания**.

Однокислотные основания — это основания, молекулы которых содержат одну гидроксидную группу, например: $NaOH$, KOH , $CuOH$.

Двухкислотные основания — это основания, молекулы которых содержат две гидроксидные группы, например: $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$.

Трехкислотные основания — это основания, молекулы которых содержат три гидроксидные группы, например: $Mn(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Co(OH)_3$.

Двух- и трехкислотные основания называются многокислотными основаниями.

2. Классификация по растворимости в воде.

Есть основания растворимые и нерастворимые в воде.

Растворимые в воде основания называются **щелочами**.

Щелочи образуются наиболее типичными, наиболее активными металлами. К ним относятся две группы металлов, названия которых происходят от слова «щелочь» — это **одновалентные щелочные металлы**: Li, Na, K, Rb, Cs и **двухвалентные щелочно-земельные металлы**: Ca, Sr, Ba. Таким образом, щелочами являются: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Все другие основания являются нерастворимыми в воде. Примеры нерастворимых оснований: Cu(OH)₂, Fe(OH)₂.

Физические свойства оснований

По агрегатному состоянию практически все основания, кроме гидроксида аммония NH₄OH, представляют собой твердые вещества разного цвета: основания, образованные щелочными и щелочноземельными металлами, являются бесцветными веществами, гидроксид меди (II) Cu(OH) — голубого цвета, гидроксид железа (III) Fe(OH) — бурого цвета и т.д.

Твердые основания не имеют запаха.

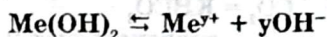
Жидкое основание NH₄OH, которое образуется в результате растворения газообразного аммиака NH₃ в воде, обладает запахом аммиака.

По растворимости в воде основания делятся на две группы: **растворимые** в воде основания и **нерастворимые**.

Гидроксиды щелочных металлов называют едкими щелочами. Едкие щелочи легко поглощают воду из воздуха и растворяются в ней (расплаваются), поэтому их хранят в закрытой посуде. Растворимость оснований в воде в каждой группе периодической системы увеличивается с увеличением радиуса катиона.

Химические свойства оснований

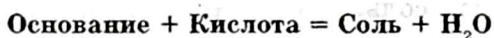
1. Основания диссоциируют в водных растворах с образованием гидроксид-ионов OH^- , которые обуславливают общие химические свойства оснований:



Поэтому водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов (подробно будет рассмотрено в § 1.7).

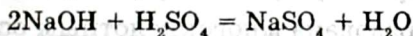
2. Основания взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды (характерное химическое свойство оснований).

Реакция между основанием и кислотой, в результате которой образуется соль и вода, называется реакцией нейтрализации:



В результате реакции в зависимости от кислотности основания и основности кислоты, а также от соотношения количеств этих веществ (основание: кислота) может образоваться: нормальная, кислая или основная соль.

Например:



(избыток)



(недостаток)



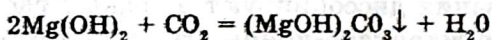
(избыток)

3. Основания взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли и воды:

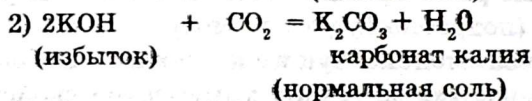
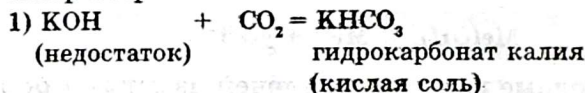


При этом могут образовываться как нормальные, так и кислые или основные соли. Растворимые в воде основания легко взаимодействуют с кислотными оксидами. Твердые щелочи поглощают углекислый газ из воздуха. Нерастворимые основания реагируют с кислотными оксидами медленнее или с трудом. Так, гидроксид магния

$Mg(OH)_2$ поглощает CO_2 из воздуха с образованием основного карбоната $(MgOH)_2CO_3$:



Например:



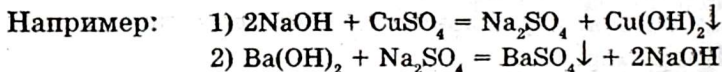
4. Щелочи взаимодействуют с растворимыми солями с образованием нового основания и новой соли.

Реакция происходит только в том случае, если в результате реакции образуется нерастворимое основание или нерастворимая соль.

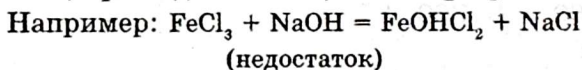
Щелочь + Соль = Соль + Нерастворимое основание

или:

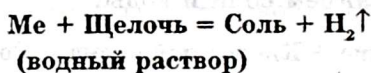
Щелочь + Соль = Соль \downarrow + Новая щелочь



Если исходная соль образована многокислотным основанием, при недостатке щелочи образуется основная соль.

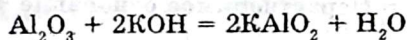


5. Растворы щелочей взаимодействуют с металлами, оксиды и гидроксиды которых амфотерны, с образованием соли и водорода:

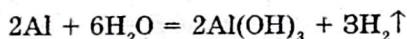


Металлы, образующие амфотерные соединения (Zn , Al) являются активными металлами, легко взаимодействующими с кислородом воздуха при обычных условиях и покрытыми вследствие этого оксидной пленкой. Эта пленка предохраняет металл от взаимодействия с водой. Од-

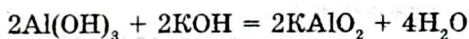
нако если поместить металл в раствор щелочи, защитная пленка растворяется; например:



Свободный от пленки металл реагирует с водой с выделением водорода (как щелочные и щелочноземельные металлы):



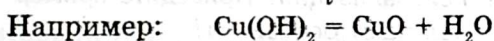
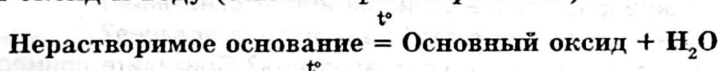
Образующийся амфотерный гидроксид взаимодействует со щелочью с образованием соли:



Суммарное уравнение реакции:



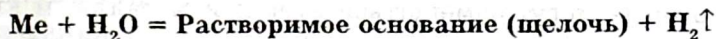
6. Нерастворимые основания разлагаются на основной оксид и воду (обычно при нагревании):



Получение оснований

Растворимые основания

1. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой:

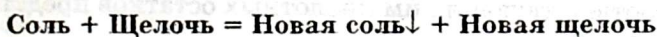


2. Взаимодействие оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



3. Электролиз растворов солей соответствующих металлов.

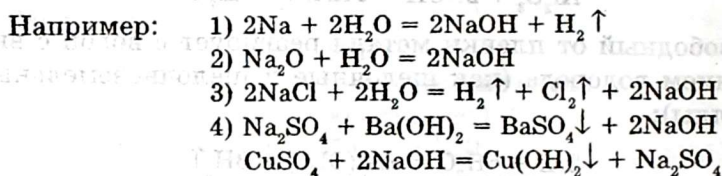
4. Действие щелочи на растворимую соль:



Нерастворимые основания

Действие щелочи на растворимую соль:

Соль + Щелочь = Нерастворимое основание + Новая соль



❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое основания?
2. Что определяет кислотность основания?
3. На какие группы делятся основания по кислотности? Приведите примеры.
4. На какие группы делятся основания по растворимости в воде? Приведите примеры.
5. Что называется щелочами?
6. Какие физические свойства имеют основания?
7. Какие химические свойства имеют основания?
8. Что такое реакция нейтрализации? Приведите пример
9. Какими способами получают основания?

1.3.3. Кислоты, их состав, название, свойства, получение

Кислоты — это вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться атомами металла, и кислотные остатки.

Общая формула кислот: H_xA

где: А — кислотный остаток, х — число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка.

Номенклатура кислот

1. Бескислородные кислоты

Формулы и названия некоторых бескислородных кислот и соответствующих им кислотных остатков представлены в табл. 8

Бескислородные кислоты и их кислотные остатки

Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
HF	Фтороводородная кислота (Плавиковая кислота)	-F	фторид
HCl	Хлороводородная кислота (Соляная кислота)	-Cl	хлорид
HBr	Бромоводородная кислота	-Br	бромид
HI	Иодоводородная кислота	-I	иодид
H ₂ S	Сероводородная кислота	=S	сульфид
HCN	Циановодородная кислота (Синильная кислота)	-CN	цианид

Названия кислотных остатков всех бескислородных кислот имеют одинаковые окончания «ид».

Кислородсодержащие кислоты

Названия оксокислот (табл. 9) образуются из русских названий кислотообразующих элементов с добавлением различных суффиксов.

Названия кислотных остатков образуются обычно из латинских названий кислотообразующих элементов с добавлением окончаний **-ат** (для кислотных остатков с большей валентностью элемента) или **-ит** (с меньшей валентностью). При образовании одним элементом более двух оксокислот названия их кислотных остатков включают префиксы **пер-** (для кислотных остатков с наибольшей валентностью элемента) и **гипо-** (с наименьшей валентностью).

Оксокислоты и их кислотные остатки

Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
H_2CO_3	Угольная кислота	$= CO_3$	карбонат
H_2SiO_3	Кремниевая кислота	$= SiO_3$	силикат
H_2NO_3	Азотная кислота	$- NO_3$	нитрат
HNO_2	Азотистая кислота	$- NO_2$	нитрит
H_3PO_4	Фосфорная кислота	$\equiv PO_4$	фосфат
H_3PO_3	Фосфористая кислота	$\equiv PO_3$	фосфит
H_2SO_4	Серная кислота	$= SO_4$	сульфат
H_2SO_3	Сернистая кислота	$= SO_3$	сульфит
H_2CrO_7	Хромовая кислота	$= CrO_7$	хромат
$H_2Cr_2O_7$	Дихромовая кислота	$= Cr_2O_7$	дихромат
$HClO_4$	Хлорная кислота	$- ClO_4$	перхлорат
$HClO_3$	Хлорноватая кислота	$- ClO_3$	хлорат
$HClO_2$	Хлористая кислота	$- ClO_2$	хлорит
$HClO$	Хлорноватистая кислота	$- ClO$	гипохлорит
$HMnO_4$	Марганцовая кислота	$- MnO_4$	перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая кислота	$= MnO_4$	манганат

Классификация кислот

Классифицировать кислоты можно по двум признакам:

1. По основности:

Основность кислоты — это число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла.

Кислоты, молекулы которых содержат один атом водорода, способный замещаться атомами металла, называются **одноосновными**. К ним относятся, например: HCl , HNO_3 .

Примеры двухосновных кислот: H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 .

Трехосновных кислот: H_3PO_4 , H_3BO_3 .

2. По составу кислотного остатка кислоты делятся на бескислородные и кислородсодержащие (оксокислоты).

Бескислородные кислоты состоят из атомов водорода и кислотного остатка, который не содержит атомов кислорода.

Оксокислоты в составе кислотного остатка содержат атомы кислорода.

Молекула любой оксокислоты содержит атомы водорода и кислорода, а также атом (или атомы) третьего элемента, который называется кислотообразующим элементом. Например, сера S является кислотообразующим элементом в кислотах H_2SO_4 и H_2SO_3 , хром Cr — в кислотах H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$ и т.д.

Валентность кислотообразующего элемента в молекуле оксокислоты равна разности между суммой валентностей атомов кислорода и суммой валентностей атомов водорода. Так, валентности серы в H_2SO_3 и H_2SO_4 равны:

$I \times II$	$I \times II$
H_2SO_3	H_2SO_4
$x = (2 \cdot 3) - (1 \cdot 2) = 4$	$x = (2 \cdot 4) - (1 \cdot 2) = 6$
Валентность серы	Валентность серы
равна IV	равна VI

Физические свойства кислот

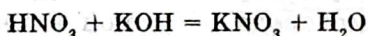
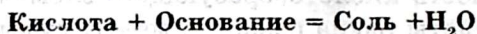
По агрегатному состоянию большинство кислот являются жидкостями (азотная кислота HNO_3 , серная кислота H_2SO_4 , хлорная кислота $HClO_4$ и др.). Некоторые жидкие кислоты представляют собой растворы газов в воде (соляная кислота HCl , сероводородная кислота H_2S , угольная кислота H_2CO_3 и др.) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , борная кислота H_3BO_3 , йодная кислота $HI O_4$ — твердые вещества. Кислоты могут быть бесцветными (сернистая кислота H_2SO_3 , бромоводородная кислота HBr) и окрашенными (хромовая кислота H_2CrO_4 существует в виде раствора желтого цвета, а марганцовая кислота $HMnO_4$ — в виде раствора фиолетово-красного цвета). По растворимости в воде почти все кислоты относятся к хорошо растворимым веществам, которые смешиваются с водой в любых соотношениях. Кремниевая кислота H_2SiO_3 не растворима в воде.

Химические свойства кислот

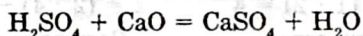
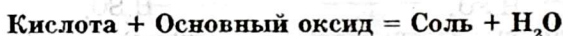
Кислоты диссоциируют с образованием катионов водорода: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

Поэтому кислоты изменяют цвет индикаторов (подробнее см. § 1.7).

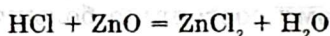
2. Кислоты взаимодействуют с любыми основаниями (растворимыми и нерастворимыми) с образованием соли и воды (реакция нейтрализации) — см. химические свойства оснований:



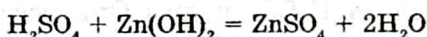
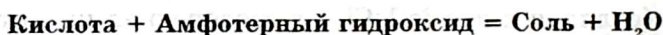
3. Кислоты вступают в реакцию с основными оксидами с образованием соли и воды:



4. Кислоты взаимодействуют с амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



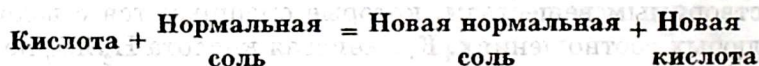
5. Кислоты взаимодействуют с амфотерными гидроксидами с образованием соли и воды:



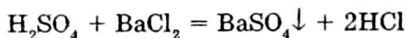
6. Кислоты взаимодействуют с нормальными и основными солями.

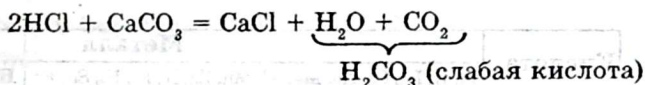
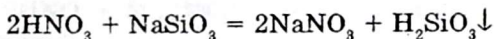
а) *Взаимодействие с нормальными солями*

При взаимодействии кислот с нормальной солью, образованной другой кислотой, образуется новая соль и новая кислота.



Реакция происходит только в том случае, если в результате получается нерастворимая соль (нерастворимая кислота) или если образующаяся кислота более слабая, чем кислота, образовавшая соль. Например:





При взаимодействии кислоты с нормальной солью, образованной этой же кислотой, образуется только один продукт — кислая соль.

Кислота + Нормальная соль = Кислая соль

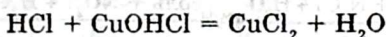


б) Взаимодействие с основными солями

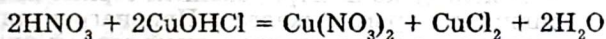
Кислоты вступают в реакцию с основными солями с образованием нормальных солей и воды:

Кислота + Основная соль = Нормальная соль + H₂O

а) При взаимодействии кислоты с основной солью этой же кислоты образуется нормальная соль и вода:



б) При взаимодействии кислоты с основной солью другой кислоты, образуются две нормальные соли и вода:



7. Кислоты взаимодействуют с металлами.

Кислота + Me = соль + разные продукты реакции

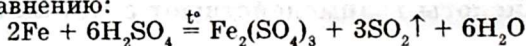
Продукты реакции между кислотой и металлом зависят: от кислоты, вступающей в реакцию; от активности металла (от его положения в электрохимическом ряду напряжений металлов)

Основные продукты реакций между кислотами и металлами представлены в таблице 10.

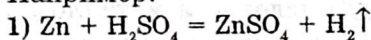
Таблица 10

Кислота	Металл		H ₂	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
	Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb			
1. Разбавленные H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₄ , HCl, HBr, HI	← соль + H ₂ ↑ →			✗ (не реагирует)
2. Концентрированная H ₂ SO ₄	← соль + H ₂ S↑ + H ₂ O →	Al ✗ Fe* ← соль + SO ₂ ↑ + H ₂ O →		→ Fe, Al
3. Разбавленная H ₂ NO ₃	← соль + NH ₃ ↑ + H ₂ O → (или NH ₄ NO ₃)	Al ← соль + NO↑ + H ₂ O →		→ Fe, Al
3. Концентрированная H ₂ NO ₃	← соль + N ₂ O↑ + H ₂ O →	✗ Fe ← соль + NO ₂ ↑ + H ₂ O →		→ Fe, Al

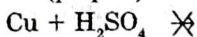
* на холоду концентрированная серная кислота пассивирует хром и железо. При нагревании железо реагирует с концентрированной серной кислотой по уравнению:



Например:



(разб.)



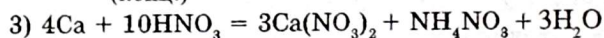
(разб.)



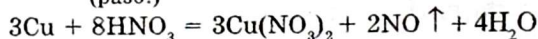
(конц.)



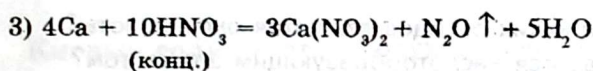
(конц.)



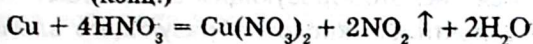
(разб.)



(разб.)



(конц.)



(конц.)

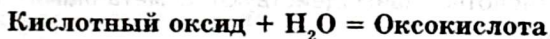
Получение кислот

1. Взаимодействие неметалла с водородом и последующее растворение водородного соединения в воде:

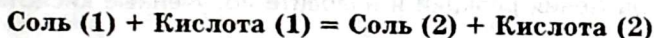


2. Взаимодействие солей бескислородных кислот с сильными кислотами.

3. Взаимодействие кислотных оксидов (кроме SiO_2)

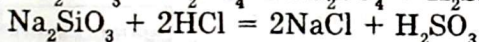
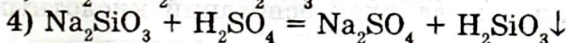
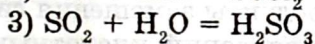
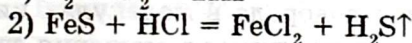
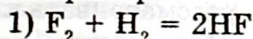


4. Взаимодействие солей с кислотами



При получении кислот этим способом исходная соль должна быть хорошо растворимой, а взятая для реакции кислота — более сильной или менее летучей, чем получаемая.

Например:



❓ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое кислоты?
2. Чем определяется валентность кислотного остатка?
3. Что такое основность кислоты?
4. Что такое одноосновные, многоосновные кислоты? Приведите примеры.
5. Что такое бескислородные кислоты? Приведите примеры.
6. Что такое кислородсодержащие кислоты (оксокислоты)? Приведите примеры.

7. Гидратами каких оксидов являются оксокислоты?
8. Что называется кислотообразующим элементом?
9. Чему равна валентность кислотообразующего элемента?
10. Приведите примеры формул и названий бескислородных кислот и их кислотных остатков.
11. Приведите примеры формул и названий оксокислот и их кислотных остатков.
12. Какие физические свойства имеют кислоты?
13. Как кислоты изменяют цвет индикаторов?
14. Что такое реакция нейтрализации?
15. Как кислоты взаимодействуют с оксидами, основаниями, амфотерными гидроксидами и солями? Приведите примеры.
16. Как кислоты взаимодействуют с металлами? Приведите примеры.
17. Какие способы получения кислот вы знаете? Напишите уравнения реакций и назовите полученные кислоты.

1.3.4. Соли, их состав, название, свойства, получение

Соли представляют собой наиболее обширный класс неорганических веществ. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металлов или как продукты замещения гидроксидных групп в молекулах оснований кислотными остатками.

Общая формула нормальных солей Me_xA_y ,

где x — число атомов металла, равное валентности кислотного остатка; y — число кислотных остатков, равное валентности металла.

Классификация солей дана в таблице 7.

Нормальные (средние) соли — это продукты полного замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла или полного замещения гидроксидных групп в молекулах оснований кислотными остатками.

Например: Na_2SO_4 , $BaCl$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Кислые соли — это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла.

Например: NaHCO_3 , KH_2PO_4 , BaHPO_4 .

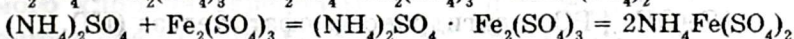
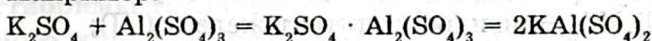
Основные соли — это продукты неполного замещения гидроксидных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками.

Например: CaOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Двойными солями называются такие соли, в состав которых входят катионы двух различных металлов (или катион аммония) и анионы одного кислотного остатка.

Такие соли образуются при соединении нейтральных молекул нормальных солей друг с другом:

Например:

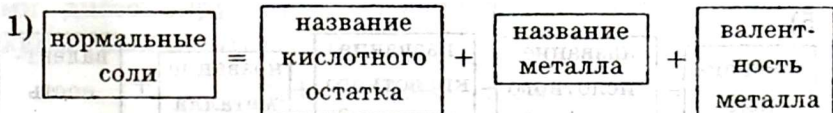


Смешанными солями называют такие соли, в состав которых входят катионы одного металла и анионы двух различных кислотных остатков.

Такие соли встречаются довольно редко. Примерами смешанных солей могут служить: PbFCl , $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$.

Комплексные соли будут рассмотрены в § 1.4.

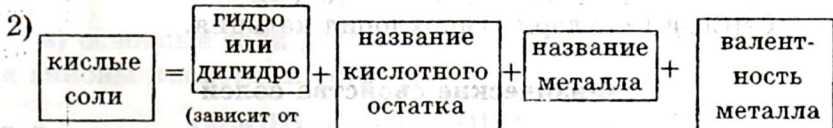
Номенклатура солей



Na_2SO_4 — сульфат натрия

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфат кальция

CuSO_4 — сульфат меди(II)



(зависит от количества атомов водорода в кислотном остатке)

Например:

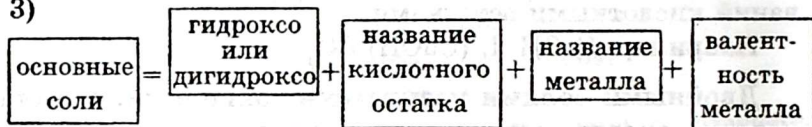
NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия;

$\text{Fe}(\text{HS})_2$ – гидросульфид железа;

K_2HPO_4 – дигидрофосфат калия;

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

3)



(зависит от количества гидроксильных групп, связанных с металлом)

Например:

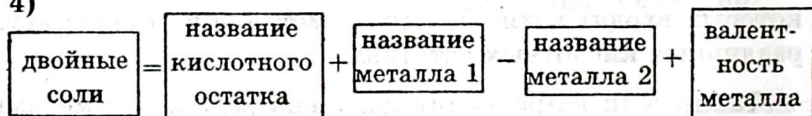
CuOHNO_3 – гидроксонитрат меди(II);

$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – гидросульфат меди (II);

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – дигидроксонитрат железа (III);

$[\text{Fe}(\text{OH})_2]_3\text{PO}_4$ – дигидроксофосфат железа (III).

4)

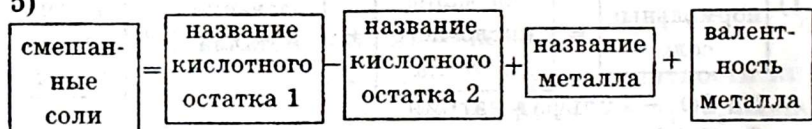


Например:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат калия-алюминия;

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат аммония-железа (III).

5)



Например:

PbFeCl_2 – фторид-хлорид свинца (II);

$\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ – хлорид-гипохлорид кальция.

Физические свойства солей

По агрегатному состоянию соли представляют собой твердые вещества. Большинство солей белого цвета

(KNO_3 , NaCl , BaSO_4 и др.). Соли дихромовой кислоты — дихроматы — имеют оранжевый цвет (например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), хроматы — желтого цвета (например, K_2CrO_4), соли хрома (III) и никеля (II) имеют различные оттенки зеленого цвета (например, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), сульфиды меди (II) CuS и свинца (II) PbS — черного цвета и т.д.

По растворимости в воде соли делятся на растворимые в воде, малорастворимые и нерастворимые. Растворимыми являются практически все соли щелочных металлов и соли аммония. Хорошо растворимы все соли азотной кислоты — нитраты и уксусной кислоты — ацетаты. Среди солей серной кислоты нерастворимым является лишь сульфат бария BaSO_4 , малорастворимы сульфаты кальция CaSO_4 и свинца (II) PbSO_4 . Хорошо растворимы также почти все хлориды, кроме нерастворимого хлорида серебра (I) AgCl и малорастворимого хлорида свинца (II) PbCl_2 . А вот большинство солей фосфорной кислоты — фосфатов, угольной кислоты — карбонатов и сероводородной кислоты — сульфидов относится к нерастворимым в воде веществам.

Химические свойства солей

1. Растворимые в воде соли диссоциируют в водных растворах на ионы (подробнее в § 1.7)

а) все средние соли являются сильными электролитами, диссоциирующими на катионы металлов и анионы кислотных остатков(A):



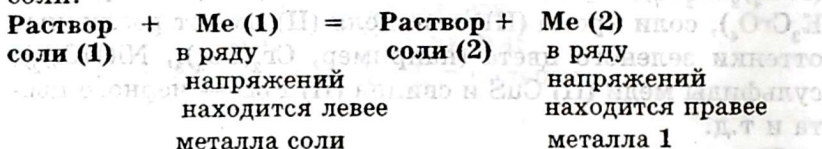
б) кислые соли диссоциируют на катионы металла и сложные анионы:



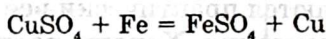
в) основные соли диссоциируют на сложные катионы и анионы кислотных остатков:



2. Растворимые в воде соли взаимодействуют с более активными металлами, чем металл, входящий в состав соли:

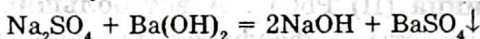
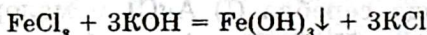


Например,

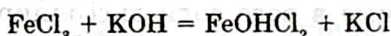
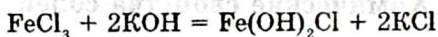


3. Соли реагируют со щелочами.

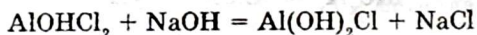
Растворы нормальных солей взаимодействуют с растворами щелочей. Эти реакции возможны в том случае, если в результате их образуется нерастворимое основание или новая нерастворимая соль. Например:



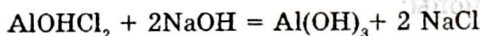
Если соль образована слабым многокислотным основанием, то в результате ее взаимодействия с недостатком щелочи могут образоваться основные соли, например:



Основная соль в зависимости от числа гидроксогрупп и количества щелочи может образовать при взаимодействии со щелочью нормальную соль и новую основную соль или нерастворимое основание. Например:

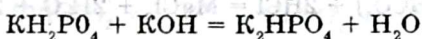
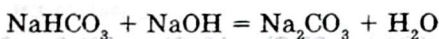


недостаток

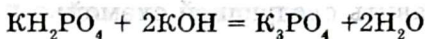


избыток

Кислые соли в зависимости от числа атомов водорода и количества щелочи взаимодействуют со щелочами с образованием кислой или средней соли и воды, например:



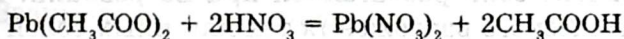
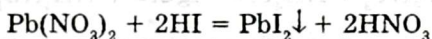
недостаток



избыток

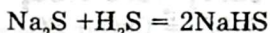
4. Соли взаимодействуют с кислотами.

При взаимодействии нормальной соли с избытком кислоты образуются новая нормальная соль и новая кислота. Реакция возможна, если образующая соль выпадает в осадок или если образующая кислота является более слабой, чем вступающая в реакцию. Например:

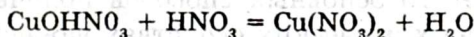


слабая кислота

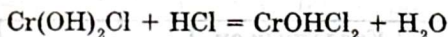
Взаимодействие нормальной соли, образованной многоосновной кислотой, с избытком этой кислоты, приводит к образованию кислой соли. Например:



Основная соль, содержащая одну гидроксогруппу $-\text{OH}$, при взаимодействии с избытком кислоты, образующей эту соль, образует нормальную соль и воду. Например:



При наличии двух групп $-\text{OH}$ в молекуле основной соли и недостатке кислоты образуется новая основная соль, а при избытке — нормальная соль. Например:

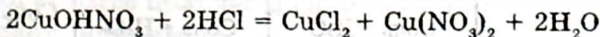


недостаток

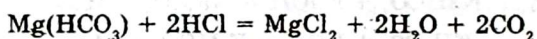


избыток

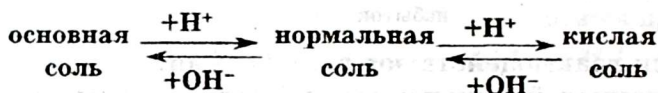
При взаимодействии основной соли с кислотой, не образующей эту соль, образуется смесь солей и вода. Например:



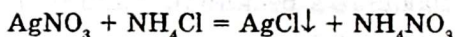
Кислые соли при взаимодействии с избытком кислоты, не образующей эту соль, образуют нормальную соль:



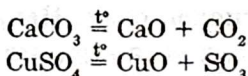
Таким образом, взаимопревращения трех типов солей можно представить следующей схемой:



5. Соли взаимодействуют между собой с образованием новых солей, при этом одна из образующих солей должна быть нерастворимой, например:



6. Многие соли разлагаются при нагревании. Характер термического разложения тех или иных солей различен и будет подробно излагаться в следующих разделах. Продуктами термического разложения многих солей являются соответствующие оксиды, например:



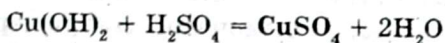
Основные способы получения солей

Существует 10 основных способов получения солей, основанных на химических свойствах важнейших классов неорганических соединений.

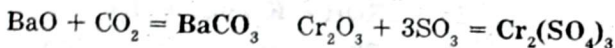
В представленной ниже таблице сведены все эти способы получения солей.

	Неметалл	Кислотный оксид	Кислота	Соль
Металл	Соль (10)	—	Соль + H ₂ (9)	Соль + металл (8)
Основной оксид	—	Соль (2)	Соль + H ₂ O (3)	—
Основание	—	Соль + H ₂ O (4)	Соль + H ₂ O (1)	Соль + основание (5)
Соль	—	—	Соль + кислота (6)	Соль + соль (7)

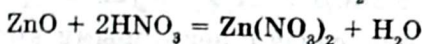
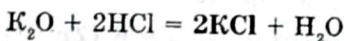
1. Взаимодействие кислот и оснований (реакция нейтрализации), например:



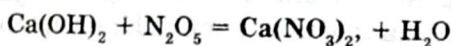
2. Взаимодействие основных или амфотерных оксидов с кислотными оксидами, например:



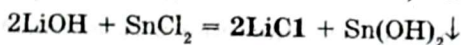
3. Взаимодействие основных или амфотерных оксидов с кислотами, например:



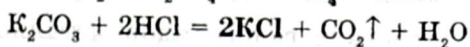
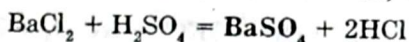
4. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами, например:



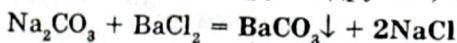
5. Взаимодействие щелочей с солями, например:



6. Взаимодействие солей с кислотами, например:



7. Взаимодействие солей друг с другом, например:

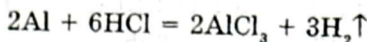


8. Взаимодействие солей с металлами, например:



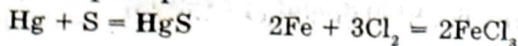
9. Взаимодействие металлов с кислотами.

При взаимодействии большинства кислот (кроме HNO_3 и конц. H_2SO_4) с металлами, находящимися в ряду напряжений до водорода, наряду с солью образуется водород, например:



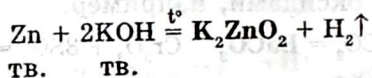
Азотная кислота и конц. серная кислота при взаимодействии с металлами также образуют соли, но вместо водорода образуются другие продукты (табл. 10).

10. Взаимодействие металлов с неметаллами. Этим способом могут быть получены соли некоторых бескислородных кислот, например:

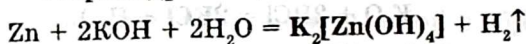


Специфические методы получения

1. Взаимодействие металлов, оксиды и гидроксиды которых амфотерны, со щелочами. Например, при сплавлении цинка с гидроксидом калия образуется соль — цинкат калия:

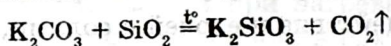


С водным раствором щелочи цинк образует комплексную соль — тетрагидроксоцинкат калия:



2. Сплавление солей с некоторыми кислотными оксидами.

При этом нелетучий кислотный оксид вытесняет из соли летучий кислотный оксид. Например:



3. Взаимодействие щелочей с галогенами, например



4. Взаимодействие галогенидов металлов с галогенами. Более активный галоген вытесняет менее активный из раствора его соли, например:

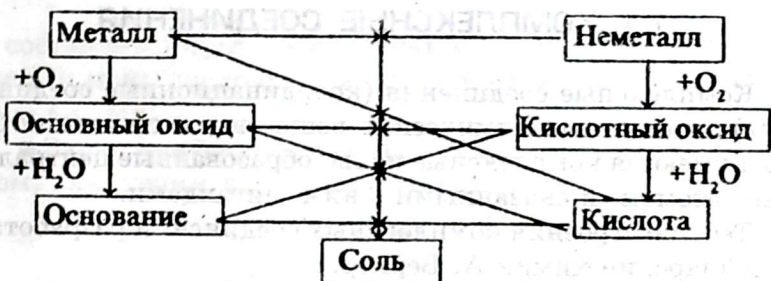


Генетическая связь между важнейшими классами неорганических веществ

Многочисленные способы получения солей из веществ, принадлежащих к разным классам, свидетельствуют о том, что между этими классами неорганических веществ существует тесная взаимосвязь.

Связь между классами неорганических соединений, которая основана на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется генетической.

Генетическая связь между изученными вами важнейшими классами неорганических веществ может быть проиллюстрирована следующей схемой:



Сходящиеся стрелки в этой схеме показывают взаимодействие тех веществ, от которых они направлены, с образованием солей.

Данная схема иллюстрирует принципиально возможные, типичные превращения, характерные для большинства представителей данного класса неорганических веществ.

❓ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое соли?
2. На какие типы делятся соли?
3. Что такое нормальные (средние) соли? Приведите примеры.
4. Что такое кислые соли? Приведите примеры. Какие атомы и группы атомов входят в состав молекул кислых солей?
5. Что такое основные соли? Приведите примеры. Какие атомы и группы атомов входят в состав основных солей?
6. Какие физические свойства солей вы знаете?
7. Как разделяются соли по растворимости в воде?
8. Как взаимодействуют соли с металлами? Приведите примеры.
9. Как взаимодействуют соли с кислотами? Приведите примеры.
10. Как взаимодействуют соли с другими солями? Приведите примеры.
11. Какие способы получения солей вы знаете?
12. Что называется генетической связью между классами неорганических соединений?

1.4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения (координационные соединения) — сложные химические вещества, в составе которых имеются комплексные ионы, образованные центральным атомом и связанными с ним лигандами.

Теорию строения комплексных соединений разработал швейцарский химик А. Вернер.

Согласно теории А. Вернера, в центре комплексного соединения находится **центральный ион-комплексобразователь**. Ионами-комплексобразователями являются катионы металлов. Наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют ионы d-элементов.

Вокруг центрального иона-комплексобразователя находятся противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, которые называют **лигандами**, или **аддентами**.

Ион-комплексобразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу комплексного соединения**, которую обозначают квадратными скобками. Число лигандов (аддентов), которые координируются вокруг центрального иона-комплексобразователя, называется **координационным числом**.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексобразователя и лигандов.

Например:



Комплексные соединения не всегда построены из ионов; заряды атомов и молекул, входящих в состав комплекса обычно невелики. Поэтому более правильно пользоваться термином «центральный атом», а не «центральный ион».

Центральный атом

■ Чаще всего центральными атомами являются ионы металлов, d-элементов: Cu, Ag, Pt, Cr, Fe, Zn и т.д. Но

в состав некоторых комплексных соединений могут входить и ионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, Ca, Mg).

■ Заряд центрального иона является основным фактором, влияющим на координационное число)

заряд центрального иона	$\left. \begin{array}{l} / \\ / \\ / \\ \backslash \end{array} \right\}$	+1	→	2	координационные числа (выделены наиболее характерные)
		+2	→	④, 6	
		+3	→	⑥, 4	
		+4	→	8, ⑥	

Координационное число не является неизменной величиной. Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от агрегатного состояния вещества, от концентрации, температуры.

Лиганды (lig)

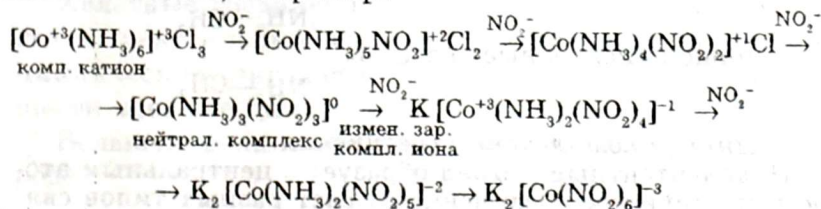
■ Могут быть нейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , этилендиамин (En), $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$ и т.д.)

■ Могут быть ионы: (OH^{-1} , Cl^{-1} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^{-} , NO_2^{-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, и т. д.)

■ Лиганды, занимающие во внутренней сфере одно место называются монодентатными, два места — бидентатными, несколько мест — полидентатными.

Дидентантность лиганда — число мест, которое занимает лиганд во внутренней сфере комплексного соединения.

■ Лиганды внутренней сферы могут замещаться на другие молекулы или ионы, при этом изменяется заряд комплексного иона, например:



Типы комплексных соединений

В зависимости от лигандов, входящих в состав комплексов, комплексные соединения делятся на:

1. *Аммиакаты*: lig NH_3 , например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

2. *Аминаты*: lig молекулы аминов $-\text{CH}_3\text{NH}_2$ — метиламин; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$ — этиламин, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$ — этилендиамин. Например, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$.

3. *Аквакомплексы*: $\text{lig H}_2\text{O}$.

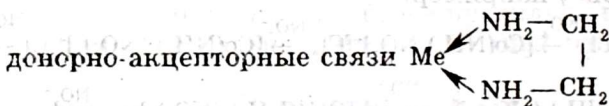
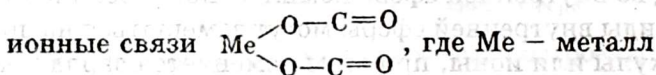
Например: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$.

4. *Ацидокомплексы*: лиганды — анионы кислотных остатков, например: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$.

5. *Гидроксиокомплексы*: лиганды — лиганды OH^- , например, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

6. *Смешанные комплексы (переходные)* включают различные лиганды. Например: переходный ряд между аммиакатами и ацидокомплексами (координационное число сохраняется), например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

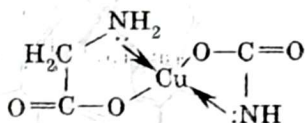
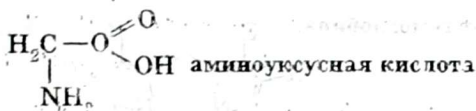
7. *Циклические (хелатные) комплексы*: содержат полидентатный лиганд, который захватывает центральный ион подобно клешням, образуя цикл. Между центральным атомом и лигандом образуется только один вид связи, например,



8. *Внутрикомплексные соединения*.

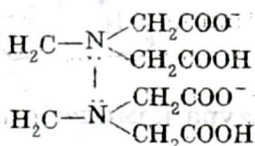
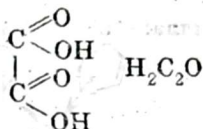
Полидентатный лиганд образует с центральным атомом циклическое соединение за счет разных типов связей: донорно-акцепторной и ионной связей.

Комплексы такого рода характерны например, для аминокислот:

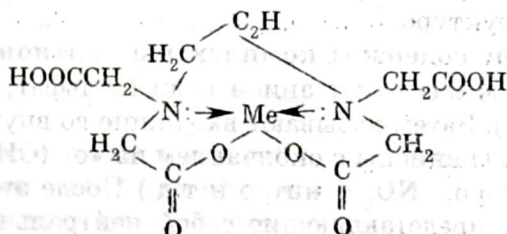


Наиболее важные полиидентантные лиганды, образующие циклические комплексы:

■ оксалат; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, остаток щавелевой кислоты



этилендиаминтетраацетат (ЭДТА, комплексон III, и трилон Б)

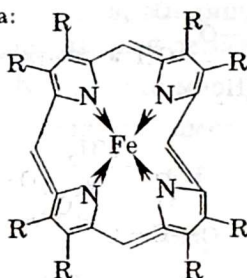


Хелатные соединения отличаются особой прочностью, т.к. центральный атом в них как бы «блокирован» циклическим лигандом. Наиболее устойчивы пяти- и шести-членные циклы.

Большую роль играют хелатные соединения и в природе.

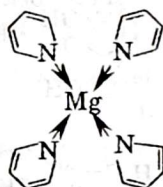
Например, гемоглобин – хелатный комплекс глобина (является лигандом) и центрального иона Fe^{2+} .

фрагмент гемоглобина:



Хлорофилл, участвующий в процессах фотосинтеза в растениях также представляет собой хелатное соединение:

фрагмент хлорофилла:



Номенклатура комплексных соединений

Названия солей, содержащих комплексный катион, и солей, содержащих комплексный анион, отличаются по своей структуре.

1. Соль содержит комплексный катион

Первым называют анион соли (сульфат, фосфат, хлорид и др.). Затем называют входящие во внутреннюю сферу лиганды-анионы с окончанием на «о» (OH^- – гидроксо, Cl^- – хлоро, NO_2^- – нитро и т.д.) После этого называют лиганды, представляющие собой нейтральные полярные молекулы (NH_3 называют «аммин», H_2O – «аква») Если одинаковых лигандов во внутренней сфере комплекса больше одного, то их количество указывают греческими числительными (2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса и т.д.)

Последними называют центральный ион-комплексобразователь, причем металлы называют в русской транскрипции.

Если центральный атом имеет переменную валентность, то ее указывают римской цифрой в скобках после названия комплексообразователя.

Например:

I

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (III)

II

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II)

III

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – хлорид дихлоротетрааммин кобальта (III).

2. Соль содержит комплексный анион

Сначала называют лиганды-анионы, затем молекулярные лиганды с окончанием «о», указывая количество их греческими числительными. Затем называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с прибавлением суффикса «ат». Валентность центрального иона (если это необходимо) отмечается римскими цифрами в скобках после названия элемента. Последним называют катион, находящийся во внешней сфере (русское название элемента в родительном падеже). Число катионов в названии соли не указывается.

Например:

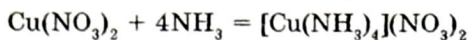
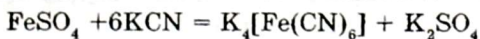
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия;

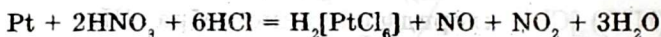
$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетрайодемеркуриат (II) калия.

Образование комплексных соединений

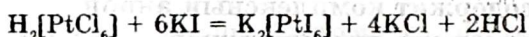
Комплексные соединения могут образовываться при взаимодействии исходных простых веществ в различных агрегатных состояниях. Особенно большое значение имеют реакции образования комплексных соединений в водных растворах. Для их протекания необходимо наличие в растворе соединения, содержащего атом-комплексообразователь, и ионов или молекул, которые могут выступать в качестве лигандов. Например:



Для получения заданных комплексных соединений чаще всего применяются реакции замещения лигандов в каких-либо комплексных соединениях. Например, при растворении платины в царской водке образуется платинохлористоводородная кислота:



Этот комплекс является исходным для получения многих других комплексных соединений платины. Например, при обработке его иодидом калия получается осадок гексаиодоплатината (IV) калия:



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое комплексные соединения?
2. Что такое центральный ион, лиганды?
3. Какое строение имеет комплексное соединение?
4. Какие элементы могут являться комплексообразователями?
5. Какие частицы могут быть лигандами?
6. Перечислите типы комплексов.
7. Какие типы химических связей могут быть между центральным атомом и лигандами?
8. Как называются комплексы анионного типа?
9. Как называются комплексы катионного типа?
10. Как можно получить комплексные соединения?

1.5. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

1.5.1. Скорость химических реакций

Понятие о скорости химических реакций — одно из важнейших. С ним связаны представления о превращении веществ и экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется химической кинетикой.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществ идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции, а потому по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентрации всех остальных. Обычно концентрацию выражают в моль/л, время — в секундах или минутах. Если, например, исходная концентрация одного из реагирующих веществ составляла 1 моль/л, а через четыре секунды от начала реакции она стала 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции будет равна $(1 - 0,6)/4 = 0,1$ моль/(л · с).

Рассмотрим скорость реакции в общем виде, протекающей по уравнению: $A+B=C+D$. По мере расходования вещества А скорость реакции будет уменьшаться, как это показано на рис. 7. Отсюда следует, что скорость реакции может быть установлена лишь для определенного промежутка времени. Так как концентрация вещества А в некоторый момент времени t_1 измеряется величиной C_1 , а в момент t_2 равна C_2 , то за промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ изменение концентрации вещества составит $\Delta C = C_2 - C_1$, откуда средняя скорость реакции (\bar{v}) равна:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

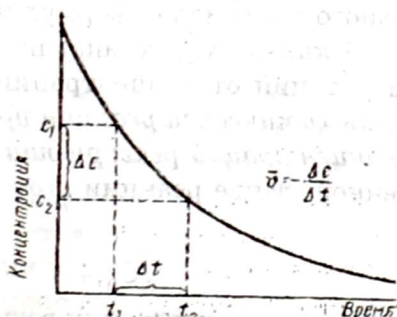


Рис. 7. Изменение концентрации реагирующего вещества во времени

Знак минус ставится потому, что несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $C_2 - C_1$ скорость реакции может быть только положительной величиной. Если же проследить за изменением концентрации одного из продуктов реакции — веществ С или D, то она в ходе реакции будет возрастать, и поэтому в правой части приведенного уравнения нужно ставить знак плюс.

Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только **истинную скорость реакции v** , понимая под ней скорость в данный момент времени.

Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации С, температуры t , присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления — в случае газовых реакций, от измельчения — в случае твердых веществ, от радиоактивного облучения).

Влияние концентрации реагирующих веществ. Чтобы осуществлялось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. А число столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован *основной закон химической кинетики*, устанавливающий зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ: *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для приведенной, выше реакции этот закон выразится уравнением

$$v = kC_A C_B,$$

где C_A и C_B — молярные концентрации веществ А и В; k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*.

Основной закон химической кинетики часто называют *законом действующих масс*. Из уравнения нетрудно установить физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Следует иметь в виду, что понятие скорости реакции относится к данной реакции, а не к отдельным реагирующим веществам. Очевидно, что для каждой реакции при постоянной температуре ее константа скорости будет величиной постоянной, и, следовательно, зная k , можно сравнивать скорости химического взаимодействия различных веществ: чем больше k , тем быстрее реагируют данные вещества. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации последних.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением реакции*. Для реакции, записанной в общей формуле $mA+nB=pC+qD$, кинетическое уравнение будет

$$v = kC_A^m C_B^n,$$

где m и n — коэффициенты в уравнении реакции.

Основной закон химической кинетики не учитывает концентрации реагирующих веществ, находящихся в твердом состоянии, ибо их концентрации постоянны и они реагируют лишь на поверхности, которая остается неизменной. Так, например, для реакции горения угля $C+O_2=CO_2$ кинетическое уравнение реакции имеет вид $v = kC_c \Pi CO_2$, где k — константа скорости; C_c — концентрация твердого вещества; Π — величина поверхности. Это величины постоянные. Обозначая произведение постоянных величин через k' , получим $v = k'CO_2$, т. е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа, согласно которому при повышении температуры на каж-

Вне 10° С скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{10 \frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_1} , v_{t_2} — скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, а γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10° С.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Температура влияет на скорость реакции увеличивая константу скорости.

Быстрое изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Согласно этой теории в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию, — этот процесс называется активацией. Один из способов активации — увеличение температуры: при повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Ее величина определяется опытным путем обозначается буквой E_a и обычно выражается в кДж/моль. Так, например, для распада водоводорода $E_a = 186,2$ кДж/моль, а для соединения водорода и йода $E_a = 167,4$ кДж/моль.

Величина энергии активации E_a зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции. Эти представления поясняются рис. 8. Что-

бы реагирующие вещества А и В образовали продукты реакции С и D, они должны преодолеть *энергетический барьер* ML (рис. 8). На это затрачивается энергия активации E_a , на величину которой возрастает энергия системы. При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая переходным *состоянием* или активированным комплексом (точка L), последующий распад которого приводит к образованию конечных продуктов С и D. Если при распаде активированного комплекса энергии выделяется больше, чем это необходимо для активации частиц, то реакция будет экзотермической, в противном случае — *эндотермической*.

Примером эндотермической реакции может служить обратный процесс — образование из веществ С и D веществ А и В. В этом случае начальному состоянию системы соответствует уровень энергии N, конечному — M, а энергия активации составляет E'_a равная $E_a + \Delta H$ (ΔH — тепловой эффект реакции). Для протекания эндотермических реакций требуется непрерывный подвод энергии извне.

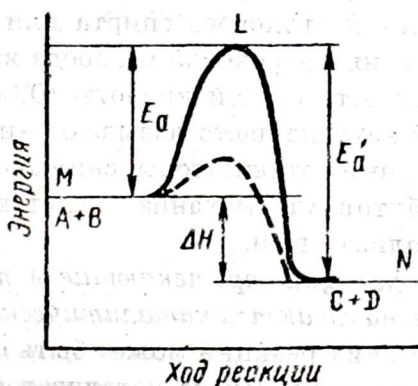


Рис. 8. Изменение энергии реагирующей системы: М — энергетическое состояние системы до реакции (исходные вещества); N — то же, после реакции (продукты реакции); E_a — энергия активации прямого процесса; E'_a — энергия активации обратного процесса; L — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

Скорость реакции непосредственно зависит от энергии активации. Если энергия активации мала, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер сумеет преодолеть большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации невелика, то реакция будет идти медленно.

При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью.

Влияние катализатора. Катализом называется изменение скорости химической реакции в присутствии веществ — катализаторов. Катализаторы, изменяя скорость реакции, сами не расходуются в процессе их протекания и не входят в состав конечных продуктов.

Одни катализаторы сильно ускоряют реакцию — это **положительный катализ**, или просто катализ, например получение серной кислоты или окисление аммиака в азотную кислоту с помощью платины; другие замедляют — это **отрицательный катализ**, например замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта или уменьшение скорости разложения пероксида водорода в присутствии небольших количеств серной кислоты (0,0001 мас. ч.). Отрицательный катализ часто называют **ингибированием**, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции, **ингибиторами** (механизм действия последних отличен от катализаторов).

Химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются каталитическими. На большинство химических реакций может быть оказано каталитическое воздействие. Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность весьма различна. Она определяется изменением скорости реакции, вызываемым катализатором.

Различают два вида катализа — *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный) катализ.

При **гомогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему — газовую или жидкую. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела фаз.

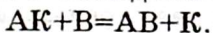
Для гомогенного катализа установлено, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора.

При **гетерогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор является твердым веществом, а реагирующие вещества — газами или жидкостями. Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность твердого катализатора будет зависеть и от свойств его поверхности (величины, химического состава, строения и состояния).

Действие положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции, другими словами, к снижению высоты энергетического барьера (см. на рис. 8 пунктирную кривую). В присутствии катализатора образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии, чем без него, а потому скорость реакции сильно возрастает.

Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием *промежуточных соединений* с одним из реагирующих веществ. Так, если медленно протекающую реакцию $A+B=AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение: $A+K=AK$.

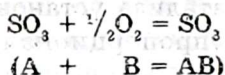
Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодействует с другим исходным веществом, выделяя катализатор K в свободном состоянии:



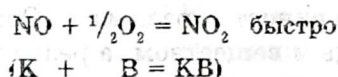
Энергия активации этого процесса также мала, а потому реакция протекает с достаточной скоростью. Если теперь оба процесса, протекающие одновременно, сумми-

ровать, то получим окончательное уравнение уже быстро протекающей реакции: $A+B=AB$

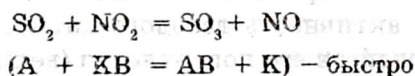
Приведем конкретный пример – окисление SO_2 в SO_3 с участием катализатора NO :



Эта реакция протекает медленно. После введения катализатора происходит образование промежуточного соединения:



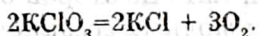
и далее



Необратимые и обратимые реакции

- Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми.

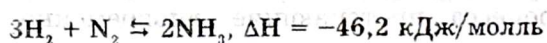
Примером необратимой реакции может служить разложение бертолетовой соли при нагревании:



Реакция прекратится тогда, когда вся бертолетовая соль превратится в хлорид калия и кислород. Необратимых реакций не так много. Большинство реакций является обратимыми:

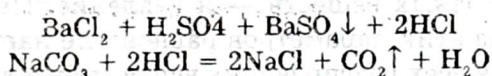
- Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставятся две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером обратимой реакции может служить синтез аммиака из водорода и азота:

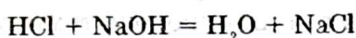


В технике различными способами (изменением, температуры, давления и др.) обратимые реакция делают практически необратимыми. У необратимых реакций обратный процесс выражен весьма незначительно. Обычно к ним относят те реакции, при протекании которых:

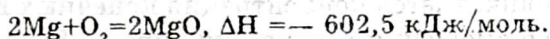
1) один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции — выпадает в виде осадка, выделяется в виде газа, например



2) образуется малодиссоциированное соединение, например



3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например горение магния



В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка.

Химическое равновесие

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением *химического равновесия*. В реакции синтеза аммиака (см. стр. 113) равновесие наступает тогда, когда в единицу времени будет образовываться столько же молекул аммиака, сколько их будет распадаться на молекулы азота и водорода. Следовательно, в общем случае *химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.*

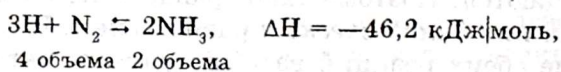
В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется *подвижным* или *динамическим равновесием*. И поскольку действие обеих реакций взаимно уничтожается, то в реагирующей смеси видимых изменений не происходит: концентрации всех реагирующих веществ — как исходных, так и образующихся — остаются строго постоянными.

ми. Концентрация реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются *равновесными*. Их принято обозначать формулами молекул реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки, например $[H_2]$, $[N_2]$, $[NH_3]$ в отличие от неравновесных концентраций, обозначаемых C_{H_2} , C_{N_2} , C_{NH_3} .

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ — и давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается и концентрация всех реагирующих веществ будет изменяться до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением* (или *сдвигом*) *химического равновесия*. Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия вправо. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещается влево.

Принцип Ле Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием **принципа подвижного равновесия** или **принципа Ле Шателье**: *если на систему находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие*. Поясним это на примере реакции синтеза аммиака:



Если внешнее воздействие выразится в увеличении концентрации азота или водорода, то оно способствует

реакции, вызывающей уменьшение концентрации этих веществ, и, следовательно, равновесие сместится вправо. Соответственно увеличение концентрации аммиака смещает равновесие влево.

Поскольку прямая реакция, как видно из уравнения, протекает с выделением теплоты, повышение температуры смеси благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, и равновесие сместится влево; понижение температуры вызовет смещение равновесия вправо.

Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молей газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. В приведенном выше примере в левой части уравнения содержится 4 моль (4 объема), а в правой — 2 моль (2 объема). Поскольку увеличение давления должно благоприятствовать процессу, ведущему к уменьшению объема, то в данном случае равновесие сместится вправо. Очевидно, уменьшение давления сместит равновесие влево. Если же в уравнении обратимой реакции число молей в левой части равно числу молей в правой части, например $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Следует заметить, что все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

Константа равновесия обратимых реакций

Химическое равновесие является динамическим равновесием. В равновесном состоянии продолжают протекать и прямая, и обратная реакции, но так как скорости их равны, концентрации всех веществ в реакционной системе не изменяются. Эти концентрации называются равновесными концентрациями.

Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ в состоянии равновесия:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [A]_p^a \cdot [B]_p^b; \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [C]_p^c \cdot [D]_p^d,$$

где $[A]_p$, $[B]_p$, $[C]_p$, $[D]_p$ — равновесные концентрации. Так как $v_{np} = v_{обр}$, то:

$$k_{np}[A]_p^a \cdot [B]_p^b = k_{обр}[C]_p^c \cdot [D]_p^d$$

Отсюда

$$\frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

$k_{np} = \text{const}$, $k_{обр} = \text{const}$, следовательно, $\frac{k_{np}}{k_{обр}} = \text{const}$.

○ Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является величиной постоянной и называется константой равновесия (K_p):

$$K_p = \frac{k_{np}}{k_{обр}}$$

$$K_p = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

Концентрации твердых веществ в выражение константы равновесия не входят.

Константа равновесия данной реакции зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. Присутствие катализатора также не влияет на константу равновесия; он одновременно увеличивает скорость прямой и обратной реакции, а поэтому только уменьшает время достижения равновесия.

Численное значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции. Чем больше K_p , тем полнее исходные вещества (А и В) превращаются в продукты реакции (С и D), т.е. тем больше выход продуктов реакции.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что называется скоростью реакции? Чему равна скорость реакции?
2. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
3. Как формулируется закон действующих масс?

4. Чему равна константа скорости реакции?
5. Как формулируется правило Вант-Гоффа?
6. Для чего необходима энергия активации? Какие молекулы называются активными?
7. Что такое катализатор? Что называется катализом?
8. Какой катализ называется гомогенным? Приведите пример такого катализа.
9. Какой катализ называется гетерогенным? Приведите пример.
10. Как называются вещества, которые замедляют химической реакции?
11. Какие реакции называются необратимыми? Приведите примеры.
12. Какие реакции называются обратимыми? Приведите примеры.
13. Что называется химическим равновесием?
14. Что называется константой равновесия?
15. От чего зависит и от чего не зависит константа равновесия?
16. Что характеризует численное значение константы равновесия?
17. Как формулируется принцип Ле-Шателье?
18. Какие внешние факторы влияют на смещение химического равновесия?
19. Как влияет изменение концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия? Приведите примеры.
20. Как влияет температура на состояние химического равновесия? Приведите примеры.
21. Как влияет давление на состояние химического равновесия? В каких случаях давление не влияет на химическое равновесие? Приведите примеры.

1.5.2. Окислительно-восстановительные реакции

- Химические реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Изменение степеней окисления связано с перемещением электронов от одного атома к другому. Одни атомы отдают электроны, а другие атомы присоединяют их.

Процесс отдачи электронов называется **окислением**.

В процессе окисления степень окисления элемента **повышается**.

Процесс присоединения электронов называется **восстановлением**.

В процессе восстановления степень окисления элемента **понижается**.

Окисление и восстановление — это два неразрывных процесса, они протекают одновременно и один из них не может осуществляться без другого.

Атомы, молекулы или ионы, которые отдают в ходе реакции электроны, называются **восстановителями**.

Восстановители в процессе реакции окисляются.

Атомы, молекулы или ионы, которые присоединяют в ходе реакции электроны, называются **окислителями**.

Окислители в процессе реакции восстанавливаются.

Окислительно-восстановительные свойства атомов (т.е. способность атомов принимать или отдавать электроны) зависят от степени окисления, в которой находятся эти атомы в соединениях.

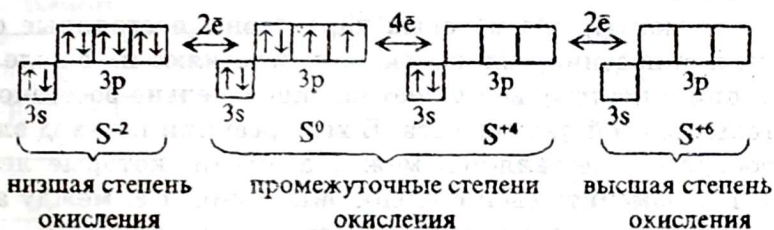
Окислитель в процессе реакции восстанавливается, т.е. присоединяет определенное число электронов. Поэтому окислителем может быть атом, который способен принять электроны на свой внешний электронный слой.

Восстановитель в процессе реакции окисляется, т.е. отдает определенное число электронов. Поэтому восстановителем может быть атом, способный отдавать электроны со своего внешнего электронного слоя.

Атомы в соединениях могут находиться в одном из следующих состояний: а) в высшей степени окисления; б) в промежуточной степени окисления; в) в низшей степени окисления.

Для примера рассмотрим окислительно-восстановительные свойства атома серы в различной степени окисления. Степень окисления показывает электрический заряд на

атоме (исходя из предположения, что вещества состоят из ионов), тогда условно состояние атома серы в разных степенях окисления, можно описать следующим образом:



У атома серы в высшей степени окисления отсутствуют электроны на внешнем электронном слое. Поэтому сера в степени окисления +6 в ходе реакции может только присоединять электроны и являться окислителем в окислительно-восстановительных реакциях.

В низшей степени окисления внешний электронный слой атома серы заполнен полностью. Сера в степени окисления -2 в ходе реакции способна только отдавать электроны и поэтому в окислительно-восстановительных реакциях является **восстановителем**.

Атом серы в промежуточных степенях окисления (S^0 и S^{+4}) может отдавать оставшиеся или присоединять недостающие электроны. Поэтому атом серы в промежуточных степенях окисления может являться и **окислителем**, и **восстановителем** в окислительно-восстановительной реакции (это зависит от второго участника реакции).

Таким образом, атомы в высшей степени окисления могут только **присоединять электроны** и являться **окислителями** в окислительно-восстановительных реакциях.

Атомы в низшей степени окисления могут только **отдавать электроны** и являться **восстановителями** в окислительно-восстановительных реакциях.

Атомы в промежуточной степени окисления могут **или отдавать, или присоединять электроны** и в окислительно-восстановительных реакциях являться **окислителями** или **восстановителями**.

Обычно рассматривают не окислительно-восстановительные свойства отдельных атомов, а окислительно-вос-

становительные свойства веществ в целом. Окислительно-восстановительные свойства веществ зависят от степеней окисления атомов, образующих молекулы этого вещества.

Элементы, для которых характерны постоянные степени окисления, как правило, не изменяют их в ходе реакции и поэтому не влияют на окислительно-восстановительные свойства веществ. В ходе реакции переход электронов осуществляется между атомами, которые легко могут изменить свои степени окисления, т.е. между атомами элементов с переменной степенью окисления.

Таким образом, окислительно-восстановительные свойства веществ определяются входящими в их состав элементами с переменной степенью окисления.

Например, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ является сильным окислителем, так как вещество содержит хром в высшей степени окисления (Cr^{+6}).

По окислительно-восстановительным свойствам все вещества можно разделить на 3 группы:

1. *Вещества, которые могут быть окислителями.* В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в высшей степени окисления (табл. 11)

Таблица 11

Важнейшие окислители

Элемент	Высшая степень окисления	Примеры веществ окислителей
N	+5	HNO_3 и нитраты
Mn	+7	$KMnO_4$, $HMnO_4$
Cr	+6	$K_2Cr_2O_7$, CrO_3
Pb	+4	PbO_2
F	0	F_2
Bi	+5	$HBiO_3$
S	+6	H_2SO_4 (конц.)

2. *Вещества, которые могут быть только восстановителями.* В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в низшей степени окисления (табл. 12)

Важнейшие восстановители

Элемент	Низшая степень окисления	Примеры веществ восстановителей
N	-3	NH_3
S	-2	H_2S
F, Cl, Br, I	-1	HF , HCl , HBr , HI
P	-3	PH_3
H	-1	Гидриды металлов (NaH)
Все металлы	0	Na, Fe, Al, Zn ...

3. *Вещества, которые могут быть и окислителями, и восстановителями.* Молекулы таких веществ содержат элементы в промежуточной степени окисления (табл. 13)

Вещества, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность

Элемент	Промежуточные степени окисления	Примеры веществ
O	-1	H_2O_2 и пероксиды металлов
Cr	+3	CrCl_2 , NaCrO_2 и др.
N	0 +3	N_2 HNO_2 и нитриты
S	0 +4	S SO_2 , H_2SO_3 и сульфиты
Fe	+2	FeSO_4 FeCl_2 и др.

Все простые вещества-неметаллы (кроме F_2) могут быть и окислителями, и восстановителями. Все простые вещества-металлы могут быть только восстановителями.

Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

Межмолекулярные реакции — реакции, которые идут с изменением степеней окисления атомов в различных

молекулах, т.е. элемент-окислитель и элемент-восстановитель находятся в разных веществах.

Внутримолекулярные реакции — реакции, в которых атомы, изменяющие свои степени окисления, находятся в одной молекуле, т.е. элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав одного вещества.

Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) — реакции, которые идут с изменением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атомы данного элемента с более высокой, а другое — с более низкими степенями окисления. Эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют метод электронного баланса и метод полуреакций.

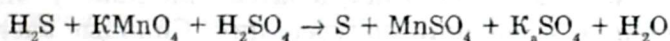
Метод электронного баланса: в его основе лежит правило: *общее число электронов, которое отдает восстановитель, должно быть равно общему числу электронов, которое присоединяет окислитель.*

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций осуществляется в несколько этапов: 1) записывают схему реакции с указанием степеней окисления элементов в молекулах исходных веществ и продуктов реакции и определяют элементы, которые изменяют свои степени окисления; 2) составляют уравнения процессов окисления и восстановления; 3) уравнивают число присоединенных и число отданных электронов введением множителей, исходя из наименьшего общего кратного для чисел электронов в процессах окисления и восстановления; 4) найденные коэффициенты подставляют в уравнение реакции перед формулами веществ, которые содержат частицы, участвующие в процессах окисления и восстановления; 5) коэффициенты перед формулами ос-

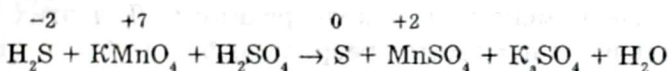
тавшихся веществ находят методом подбора; 6) проверяют правильность составления уравнения (обычно достаточно проверить баланс атомов кислорода в левой и правой частях уравнения)

Например: составить уравнение реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

Сначала пишут схему реакции — формулы исходных и полученных веществ:

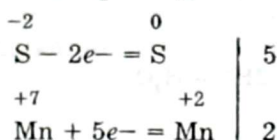


Затем определяют степени окисления атомов до и после реакции:

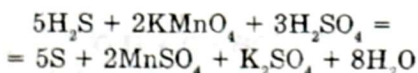


Изменяются степени окисления у серы и марганца (H_2S — восстановитель, KMnO_4 — окислитель).

Далее составляют электронные уравнения, т. е. процессы отдачи и присоединения электронов:



Находят коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 молекул H_2S и 2 молекулы KMnO_4 , тогда получится 5 атомов серы и 2 молекулы MnSO_4 . Кроме того, из сопоставления числа атомов в левой и правой частях уравнения находят, что образуется также 1 молекула K_2SO_4 и 8 молекул воды. Окончательное уравнение реакции имеет вид



Правильность написания уравнения подтверждается подсчетом атомов кислорода: в левой части их $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$ и в правой $2 \cdot 4 + 4 + 8 = 20$.

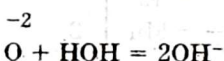
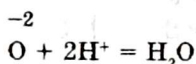
Метод полуреакций. Метод полуреакций или ионно-электронный метод, основан на составлении ионных урав-

нений для процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим суммированием их в общее уравнение.

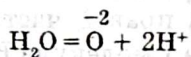
При составлении уравнений методом полуреакций необходимо соблюдать следующие условия.

1. Начинать, как и в случае метода электронного баланса, с составления схемы процесса. Для этого записывают в ионном виде восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия, а затем уже приступают к составлению уравнений полуреакций. Сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, осадки, газы — в виде молекул. Определяют частицы, которые изменились в ходе реакции. Для этих частиц записывают процессы превращений.

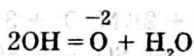
2. Если исходные вещества содержат больше кислорода, чем продукты реакции, то освобождающийся кислород в форме O^{-2} связывается в кислых растворах ионами H^+ в воду, а в нейтральных и щелочных — в гидроксид-ионы:



3. Если же исходные вещества содержат меньше атомов кислорода, чем образующиеся, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул воды:



а в щелочных — за счет гидроксид-ионов:



4. Уравнивают заряды в левой и правой частях уравнений полуреакций присоединением или отдачей электронов.

5. Подбирают коэффициенты к уравнениям полуреакций так, чтобы количество отданных электронов было равно количеству принятых электронов. Записывают сум-

марное уравнение процессов окисления и восстановления.

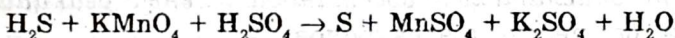
6. Найденные коэффициенты подставляют в ионное уравнение реакции перед формулами веществ, которые содержат частицы, участвующие в процессах окисления и восстановления.

7. Коэффициенты перед формулами других веществ находят методом подбора.

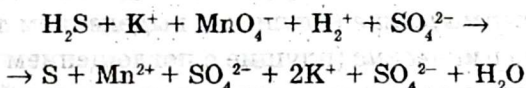
8. Одинаковые члены уравнения сокращают.

9. Проверяют правильность составления уравнения.

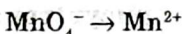
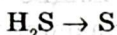
Например: Составить уравнение реакции методом полуреакции:



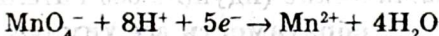
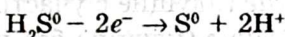
Переписывают реакцию в ионном виде:



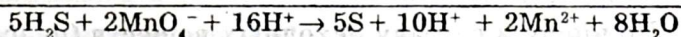
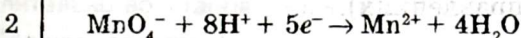
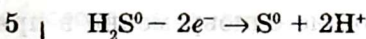
Из ионного уравнения видно, что в ходе реакции произошли следующие изменения:



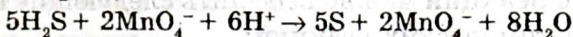
Для этих частиц составляют полуреакции:



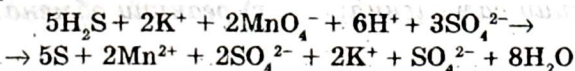
Для уравнения полуреакций подбирают коэффициенты, чтобы количество отданных и принятых электронов было одинаковым:



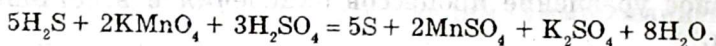
После сокращения H^+ :



Суммарное уравнение переносят в ионное уравнение реакции:



в молекулярном виде:



Общая классификация химических реакций

Классифицировать химические реакции можно по следующим признакам:

1. По признаку **изменения степеней окисления элементов** в молекулах реагирующих веществ все реакции делятся на:

а) *окислительно-восстановительные реакции* (реакции с переносом электронов);

б) *не окислительно-восстановительные реакции* (реакции без переноса электронов).

2. По знаку **теплового эффекта** все реакции делятся на:

а) *экзотермические* (идущие с выделением теплоты);

б) *эндотермические* (идущие с поглощением теплоты).

3. По признаку **однородности реакционной системы** реакции делятся на:

а) *гомогенные* (протекающие в однородной системе);

б) *гетерогенные* (протекающие в неоднородной системе).

4. В зависимости от **присутствия или отсутствия катализатора** реакции делятся на:

а) *каталитические* (идущие с участием катализатора);

б) *некаталитические* (идущие без катализатора).

5. По признаку **обратимости** все химические реакции делятся на:

а) *необратимые* (протекающие только в одном направлении);

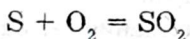
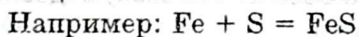
б) *обратимые* (протекающие одновременно в прямом и в обратном направлениях).

По числу и составу исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции можно выделить следующие важнейшие типы химических реакций:

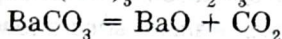
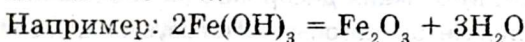
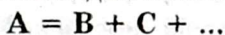
а) *реакции соединения*; б) *реакции разложения*;

в) *реакции замещения*; г) *реакции обмена*.

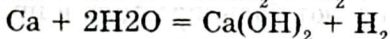
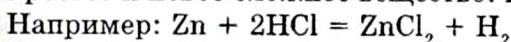
○ **Реакции соединения** — это реакции, в ходе которых из двух или нескольких веществ образуется одно вещество более сложного состава: $A + B + \dots = D$



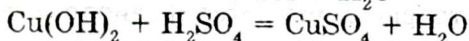
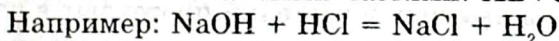
○ **Реакции разложения** — это реакции, при протекании которых из одного сложного вещества образуются два или несколько более простых веществ:



○ **Реакции замещения** — это реакции между простыми и сложными веществами, при протекании которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в молекуле сложного вещества. В результате реакции замещения образуются новое простое и новое сложное вещество: $A + BC = AC + B$



○ **Реакции обмена** — это реакции между двумя сложными веществами, молекулы которых обмениваются своими составными частями: $AB + CD = AD + CB$



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое окислительно-восстановительные реакции? Чем обусловлено изменение степеней окисления в ходе окислительно-восстановительных реакций?
2. Как называется: а) процесс отдачи электронов; б) процесс присоединения электронов? Как изменяются степени окисления атомов в этих процессах?
3. Как называются частицы (атомы, молекулы, ионы), которые: а) отдают электроны; б) присоединяют электроны?

4. Какие вещества могут выступать в роли: а) только окислителей; б) только восстановителей? Какие вещества могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность? Приведите примеры.
5. Приведите формулы и названия: а) важнейших веществ-окислителей; б) важнейших веществ-восстановителей.
6. На какие типы разделяются все окислительно-восстановительные реакции?
7. Что такое: а) межмолекулярные ОВР; б) внутримолекулярные ОВР; в) реакции диспропорционирования?
8. Как называется метод, который используется для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций?
9. По каким признакам можно классифицировать химические реакции?
10. Какие реакции являются реакциями соединения, разложения, обмена, замещения?

1.6. РАСТВОРЫ

Растворы играют большую роль в природе, повседневной жизни, промышленности, сельском хозяйстве, медицине, фармации, в научной деятельности человека.

Живые организмы представляют собой систему растворов. Сложные физико-химические процессы в организмах человека, животных и растений протекают в растворах. Растворами являются физиологические жидкости - плазма крови, лимфа, желудочный сок и др.

Все природные воды являются растворами. Из природных водных растворов образовались некоторые горные породы.

Растения усваивают из почвы необходимые для их произрастания питательные вещества в виде растворов. Поэтому для получения высоких урожаев необходимо поступление воды в почву. В виде водных растворов в сельском хозяйстве используются некоторые удобрения и средства для борьбы с вредителями растений.

Многие медицинские препараты являются растворами различных химических веществ в воде или спирте.

1.6.1. Дисперсные системы. Коллоидные растворы

Дисперсные системы – это такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в виде частиц в другом веществе. В таких системах различают дисперсионную среду и дисперсную фазу (раздробленное в дисперсионной среде вещество).

Важнейшей характеристикой дисперсных систем является степень дисперсности, т.е. средний размер частиц дисперсной фазы. По степени дисперсности дисперсные системы делятся на:

- а) *грубодисперсные* (средний диаметр частиц более 100 нм);
- б) *тонко (высоко) дисперсные*, или коллоидные системы (диаметр частиц от 1 до 100 нм);
- в) *истинные растворы* (диаметр частиц менее 1 нм).

От степени дисперсности зависят свойства дисперсных систем, в частности, их устойчивость. Грубодисперсные системы являются неустойчивыми и со временем разделяются на дисперсную фазу и дисперсионную среду. Коллоидные системы значительно более устойчивы.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы выделяют следующие основные виды дисперсных систем:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Дисперсные системы
Жидкая	Твердая	Суспензии (взвеси) Коллоидные растворы (золи)
Жидкая	Жидкая	Эмульсии (например, молоко — капли жидкого жира в воде)
Жидкая	Газообразная	Пены
Газообразная	Твердая	Аэрозоли (в т.ч. дым, пыль, смог)
Газообразная	Жидкая	Аэрозоли, жидкости в газе (например, туман)
Твердая	Твердая	Горные породы, минералосодержащие руды, рубиновые стекла и др.
Твердая	Жидкая	Жидкость в пористых телах
Твердая	Газообразная	Пористые материалы (например, кирпич, пемза)

Коллоидные растворы

Коллоидные растворы — это высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы размер частиц последней от 1 до 100 нм. Как видно, коллоидные растворы по размерам частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями. Коллоидные частицы обычно состоят из большого числа молекул или ионов.

Коллоидные раствору иначе называют золями. Их получают дисперсионными и конденсационными методами. Диспергирование чаще всего производят при помощи особых «коллоидных мельниц».

При конденсационном методе коллоидные частицы образуются за счет объединения атомов или молекул в агрегаты. Так, если возбудить в воде дуговой электрический разряд между двумя проволоками из серебра, то пары металла конденсируются в коллоидные частицы, на поверхности которых адсорбируются частицы OH^- , в результате чего золь делается стабильным. При протекании многих химических реакций также происходит конденсация и образуются высокодисперсные системы (выпадение осадков, протекание гидролиза, окислительно-восстановительные реакции и т. д.).

Золи обладают рядом специфических свойств, которые подробно изучает *коллоидная химия*. Так, золи в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску, а у истинных растворов она одинаковая. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для зелей характерен *эффект Тиндаля*, т. е. рассеяние света мелкими частицами. При пропускании через золь пучка света появляется светлый конус, видимый в затемненном помещении (рис. 9). Так можно распознать является данный раствор коллоидным или истинным. На основе эффекта Тиндаля построен ультрамикроскоп.

Основываясь на различной величине частиц коллоидных и истинных растворов, можно разделить их смесь.

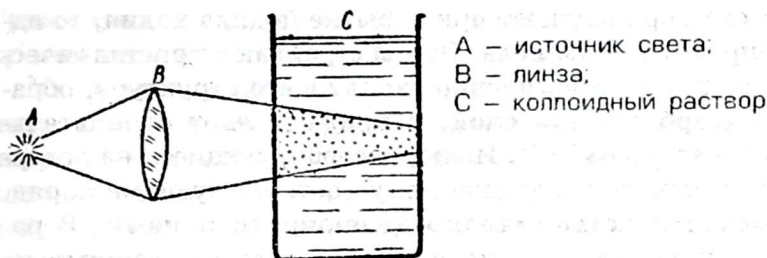
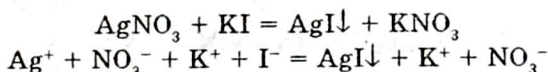


Рис. 9. Прохождение пучка света через коллоидный раствор

Для этого подбирают пористую перепонку (пергаментную бумагу, животный пузырь и др.) с такими мелкими порами, через которые коллоидные частицы пройти не могут, а проходят только молекулы и ионы. Такой способ освобождения золя от частиц истинного раствора называется диализом, а прибор — диализатором.

Коллоидные частицы называются мицеллами.

Строение мицеллы рассмотрим на примере образования коллоидного раствора йодида серебра, получаемого при взаимодействии очень разбавленных растворов нитрата серебра и йодида калия:



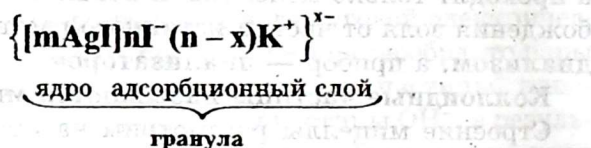
Нерастворимые молекулы йодида серебра образуют ядро коллоидной частицы. Вещество ядра, имеющее кристаллическую или аморфную структуру, нерастворимо в дисперсионной среде и состоит из нескольких тысяч нейтральных молекул или атомов. В рассматриваемом примере ядро — микрористаллик йодида серебра, состоящий из большого числа m молекул AgI :



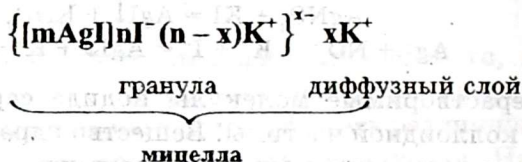
ядро коллоидной частицы

Полученное ядро адсорбирует на своей поверхности те или иные ионы, имеющиеся в растворе. Обычно адсорбируются те ионы, которые входят в состав ядра, т.е. в данном случае ионы серебра или ионы йода. Если коллоид-

ный раствор получают при избытке йодида калия, то адсорбируются ионы йода. Они достраивают кристаллическую решетку ядра, прочно входят в его структуру, образуя адсорбционный слой, и придают ядру отрицательный заряд: $m[\text{AgI}]n\text{I}^-$. Ионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра и придающие ему соответствующий заряд, называются потенциалопределяющими ионами. В растворе находятся также и ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, их называют противоионами. В нашем примере противоионами являются катионы K^+ , которые электростатически притягиваются потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя. Часть противоионов K^+ входит в адсорбционный слой. Ядро с адсорбционным слоем называется гранулой:



Оставшаяся часть противоионов образует диффузный слой ионов. Ядро с адсорбционным и диффузным слоями и представляет собой мицеллу:



Наличие одноименного заряда у всех гранул данного коллоидного раствора (золя) является важным фактором его устойчивости. Заряд препятствует слипанию и укрупнению коллоидных частиц.

При добавлении к золям электролитов происходит уменьшение зарядов гранул, что приводит к слипанию частиц. Соединение коллоидных частиц в более крупные агрегаты называется коагуляцией. В результате коагуляции частицы могут или выпасть в осадок под влиянием силы тяжести (этот процесс называется седиментацией), или образовать полутвердую упругую массу (гель, или студень).

Обычно коагуляцию проводят прибавлением к золю: 1) электролита; 2) другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд; 3) нагреванием.

Чаще всего золи коагулируют прибавлением электролита. В этом случае заряды коллоидных частиц нейтрализуются ионами электролита. Причем золи, содержащие положительно заряженные частицы, коагулируют под действием анионов, а золи, содержащие отрицательно заряженные частицы, — под действием катионов.

При смешении в определенных соотношениях двух зелей, частицы которых несут противоположные заряды, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (частицы заряжены положительно) и As_2S_3 (частицы заряжены отрицательно), заряды частиц нейтрализуются, происходит взаимная коагуляция.

Нагревание уменьшает адсорбцию ионов коллоидными частицами (уменьшает их заряд), что способствует коагуляции.

Коагуляции препятствуют так называемые защитные коллоиды (крахмал, желатин и некоторые другие высокомолекулярные органические соединения).

Процесс, обратный коагуляции, называется пептизацией. Он наблюдается при промывании осадков водой. При этом ионы электролита-коагулянта вымываются, частицы осадка снова приобретают заряды и переходят в состояние золя. Пептизации легко подвергаются осадки сульфидов.

Значение зелей исключительно велико, так они более распространены, чем истинные растворы. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — все это коллоидные растворы.

Коллоидные растворы широко применяются в различных технологических процессах: в мыловаренной, бумажной, текстильной промышленности, фармацевтическом производстве и т.д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое дисперсные системы?
2. Как классифицируются дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы?

3. Что такое суспензии? Приведите примеры.
4. Что такое эмульсии? Приведите примеры
5. Что такое коллоидные растворы?
6. Какое строение имеет мицелла?
7. Что такое коагуляция?
8. Как коагулируют коллоидные растворы?
9. Что такое седиментация? С чем она связана?
10. Что такое пептизация?

1.6.2. Истинные растворы

Истинные растворы, чаще называемые «растворами» в природе имеют огромное значение. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды тоже растворы. В растворах величина частиц растворенного вещества не превышает 1 нм. Это соответствует размерам атомов, ионов, молекул. Поэтому растворы представляют собой однородные системы.

Растворы — гомогенные (однородные системы) переменного состава, содержащие два или несколько компонентов.

Для приготовления любого раствора необходимы растворитель и растворяемое вещество, которые называются компонентами раствора.

Растворитель — это компонент, который преобладает в растворе и находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор.

Растворенное вещество — это вещество, молекулы которого равномерно распределены между молекулами растворителя.

Многообразие растворов велико и их можно квалифицировать по различным признакам:

1. По *агрегатному состоянию* растворы делятся на:

- жидкие (например, раствор сахара в воде);
- газообразные (например, воздух);
- твердые (например, сплавы металлов).

2. По *типу растворителя* жидкие растворы делятся на:

- водные (растворитель – вода);
- неводные (растворитель – спирт, бензол, эфир, ацетон и т.д.).

3. По *количеству растворенного вещества* растворы делятся на:

- концентрированные (растворы содержат такое количество растворенного вещества, которое сравнимо с количеством растворителя). Например, в 100 граммах воды растворено 30 граммов медного купороса. Это концентрированный раствор (30 и 100 – сравнимые величины);
- разбавленные (растворы содержат очень малое количество растворенного вещества по сравнению с количеством растворителя). Например, в 100 граммах воды растворено 0,2 грамма медного купороса. Это разбавленный раствор (0,2 г соли очень мало по сравнению со 100 г растворителя).

Границы между концентрированными и разбавленными растворами условны.

4. По *максимальному содержанию вещества* в растворе, последние бывают:

- насыщенные (растворы, в которых не может более растворяться данное вещество при данной температуре);
- ненасыщенные (растворы, в которых при данной температуре еще может раствориться данное вещество).

Количественной характеристикой растворимости является коэффициент растворимости.

Коэффициент растворимости, или растворимость, показывает, какая максимальная масса вещества может раствориться в одном литре растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора. Растворимость выражают в граммах на литр (г/л). Например, в 1 л воды при 60°C может максимально раствориться 400 г хлорида натрия. Это значит, что растворимость поваренной соли при 60°C равна 400 г/л. В результате образуется *насыщенный раствор* хлорида натрия.

Важной характеристикой любого раствора является количественный состав, который выражается концентрацией растворенного вещества.

Концентрация — это величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в смеси или растворе.

В практической деятельности медики ежедневно используют различные способы выражения концентраций. Понятие концентрации в медицине распространяется не только на растворы, но и на биологические жидкости, на клетки и ткани, которые можно рассматривать как сложные смеси веществ. Отклонение концентрации веществ в биологических жидкостях и тканях от нормы служит важным показателем состояния организма, признаком различных заболеваний. При изготовлении лекарственных препаратов и их дозировке знание концентраций является абсолютно необходимым. На измерении концентрации основана количественная характеристика компонентов окружающей среды, санитарный контроль за состоянием окружающей среды.

Количественный состав растворов может выражаться различными способами. Некоторые из них требуют высокой точности приготовления и называются растворами с аналитическими концентрациями, такие растворы готовятся с использованием точных расчетов, аналитических весов, специальной мерной посуды.

Растворы, которые не требуют специальных, высокоточных посуды и оборудования относятся к техническим способам выражения концентрации.

К техническим способам выражения концентрации растворов, применяемым в биологии, медицине, фармации, относятся:

- а) массовая процентная концентрация;
- б) объемная процентная концентрация;
- в) массо-объемная процентная концентрация.

К аналитическим способам выражения концентраций растворов относятся:

- а) молярная концентрация;

б) молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация;

в) массовая концентрация, титр раствора.

В таблице 15 приведены концентрации и основные единицы, необходимые для расчета концентраций.

Растворы технических и аналитических концентраций требуют разной техники приготовления.

Расчеты и техника приготовления растворов технических концентраций

Алгоритм действий при приготовлении раствора с заданной массовой долей (%) растворенного вещества

$$W(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%,$$

$$m(\text{р-ля}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{в-ва}),$$

где $W(\text{в-ва})$ — массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах;

$m(\text{р-ля})$ — масса растворителя, г;

$m(\text{в-ва})$ — масса растворенного вещества, г;

$m(\text{р-ра})$ — масса раствора, г.

1. Рассчитать массы растворенного вещества и растворителя по соответствующим формулам.
2. Взвесить рассчитанную массу (навеску) растворяемого вещества на теххимических весах.
3. Высыпать навеску в стакан.
4. Измерить мерным цилиндром необходимый объем дистиллированной воды.
5. Вылить воду из цилиндра в стакан с растворяемым веществом.
6. Перемешать раствор стеклянной палочкой до полного растворения вещества.

Расчеты и техника приготовления растворов аналитической концентрации

Алгоритм приготовления раствора с заданной молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента.

Для приготовления растворов с данными концентрациями используют только мерные колбы определенного объема.

$$C = \frac{n}{V},$$

где C — молярная концентрация, моль/л;

$n_{\text{эkv}}$ — количество растворенного вещества, моль;

V — объем раствора, л.

$$C_{\text{эkv}} = \frac{n_{\text{эkv}}}{V},$$

где $C_{\text{эkv}}$ — молярная концентрация эквивалента, моль/л;

n — количество моль эквивалентов растворенного вещества, моль;

V — объем раствора, л.

1. Рассчитать массу растворяемого вещества.
2. Взвесить рассчитанную навеску вещества на аналитических весах.
3. Перенести навеску через воронку в мерную колбу необходимой емкости.
4. Прилить в колбу небольшое количество дистиллированной воды (не более $1/2$ объема) и перемешать до полного растворения вещества.
5. Налить воду в мерную колбу почти до метки, не доходя до нее 0,3–0,5 см.
6. Колбу поместить на ровную поверхность и окончательно установить уровень жидкости, доводя объем по каплям из пипетки.
7. Закрыть колбу пробкой и перемешать раствор путем многократного переворачивания колбы (10–15 раз).

Внимание: масса и объем воды, необходимые для приготовления растворов заданной молярной концентрации, не рассчитываются.

В таблице 14 даны названия некоторых часто встречающихся растворов определенной молярной концентрации.

Обозначения и названия растворов с различной молярной концентрацией

Молярная концентрация (С), моль/л	Обозначение молярности	Название раствора	Количество растворенного в-ва в 1л раствора
1	1М	Одномолярный (молярный)	1 моль
0,5	0,5 М	Полумолярный	0,5 моль
0,1	0,1 М	Децимолярный	0,1 моль
0,01	0,01 М	Сантимольный	0,01 моль
0,001	0,001 М	Миллимолярный	0,001 моль

Нередко возникает необходимость перевести одну концентрацию раствора в другую, например, найти молярную концентрацию по известной массовой доле растворенного вещества в нем, и наоборот. В этом случае надо знать плотность раствора при данной температуре.

Водные растворы с различной массовой долей (%) растворенного вещества имеют разную плотность при данной температуре. Причем, чем больше массовая доля растворенного вещества, тем больше плотность раствора.

Сущность процесса растворения.

Тепловые эффекты при растворении

В 1887 г. Д. И. Менделеев разработал химическую (гидратную) теорию растворов. Химическая теория рассматривает процесс растворения как химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. В результате этого взаимодействия образуются химические соединения — сольваты. Если растворитель вода, то образуются химические соединения, называемые гидратами.

Сольваты образуются легко и обладают большой устойчивостью в том случае, когда молекулы растворителя полярны, а растворенное вещество состоит из сильно по-

Концентрации и основные единицы, необходимые для расчета концентраций

Термин	Единицы измерения	Определение	Обозначение, формула и примеры	Примечание
1	2	3	4	5
Относительная атомная масса	Безразмерная	Относительная атомная масса $A_r(x)$ – масса атома, отнесенная к $1/12$ массы атома углерода	$A_r(\text{эл-та})$ $A_r(\text{Br}) = 80$ $A_r(\text{Ca}) = 40$	Термин «относительная атомная масса» введен вместо терминов «атомный вес» и «атомная масса»
Относительная молекулярная масса	Безразмерная	Относительная молекулярная масса $M_r(\text{в-ва})$ равна сумме относительных атомных масс элементов	$M_r(\text{в-ва}) = \sum A_r$ $M_r(\text{HCl}) = 36,5$ $M_r(\text{Br}_2) = 160$	Термин «относительная молекулярная масса» введен вместо терминов «молекулярный вес» и «молекулярная масса»
Количество вещества	моль (моль) миллимоль (ммоль) микромоль (мкмоль)	Моль – количество вещества, содержащие столь же реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода	$n(\text{в-ва})$ или V $n(\text{NaCl}) = 2$ моль $n(\text{Ca}^{2+}) = 3$ ммоль	Под реальными частицами понимают атомы, ионы, молекулы, электроны и т.п., под условными – такие как, например $1/5$ молекулы KMnO_4 в случае окислительно-восстановительной реакции в кислой среде. Слово «моль» после числа не склоняют.

1	2	3	4	5
Молярная масса	г/моль кг/моль	Молярная масса – масса одного моля вещества. Молярная масса вещества численно равна молекулярной массе	M (в-ва) M (Hg ₂ Cl ₂) = 472 г/моль M (Ca ²⁺) = 40,08 г/моль	При использовании термина «молярная масса» следует указывать вид частицы, молекулярная масса которой определяется. Например, молярная масса хлорида калия, молярная масса иона кальция
Фактор эквивалентности	безразмерная	Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данном окислительно-восстановительной реакции	$f_{\text{зав. (к-ты)}} = \frac{1}{\text{основность к-ты}}$ $f_{\text{зав. (осн-я)}} = \frac{1}{\text{кислотность основания}}$ $f_{\text{зав. (соли)}} = \frac{1}{\text{сток-я Me} \cdot \text{число ат Me}}$ $f_{\text{зв. (эл-та)}} = \frac{1}{\text{валентность эл-та}}$ $f_{\text{зав. (ок-ля, восст-ля)}} = \frac{1}{Z}$ <p>где Z – число отданных или принятых e</p>	Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрии данной реакции. Реакция обязательно должна быть указана

1	2	3	4	5
Эквивалент	безразмерная	Реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону	$Э(в-ва) = f_{\text{э.в.}} \cdot Mr$ $Э(\text{NaCl}) = 1 \cdot 58,5 = 58,5$ $Э(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49$	Понятие эквивалент распространяется на реакции ионного обмена и др.
Молярная масса эквивалента	г/моль кг/моль	Молярная масса эквивалента вещества – масса одного моль эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества	$M_{\text{э.в.}}(в-ва) \text{ или } M(f_{\text{э.в.}}, в-ва)$ $M_{\text{э.в.}} = f_{\text{э.в.}} \cdot M$ $M_{\text{э.в.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}$ $M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 49 \text{ г/моль}$	Молярная масса эквивалента численно равна эквиваленту вещества
Количество вещества эквивалента	моль ммоль мкмоль	Количество вещества в молях, в котором частицами являются эквиваленты	$n_{\text{э.в.}}(в-ва) \text{ или } n(f_{\text{э.в.}}, в-ва)$ $n_{\text{э.в.}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1 \text{ моль}$ $n\left(\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{OH})_2\right) = 1 \text{ моль}$	

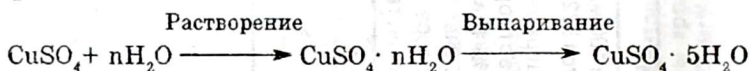
1	2	3	4	5
Молярная концентрация	моль/л	Молярная концентрация – отношение количества вещества (в молях) к объему раствора. Молярная концентрация показывает количество моль вещества в 1 литре раствора	$C(\text{в-ва}) = \frac{n}{V} \text{ моль/л}$ или $C(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{M \cdot V}$ $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$	Возможное обозначение этой концентрации – молярность. Обозначается большой буквой М: $(0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4)$
Молярная концентрация эквивалента	моль/л моль/мл	Молярная концентрация эквивалента – отношение количества вещества эквивалента в системе в молях к объему раствора. Молярная концентрация эквивалента показывает количество моль эквивалента в одном литре раствора	$C_{\text{экв}} = \frac{n_{\text{экв}}}{V} \text{ моль/л}$ или $C_{\text{экв}} = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{\text{экв}} \cdot V}$ $C_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,1 \text{ моль/л}$	Возможное обозначение этой концентрации – нормальность (N или Н) $(0,1 \text{ N Ca}(\text{OH})_2)$ или $(0,1 \text{ н. Ca}(\text{OH})_2)$
Титр раствора	г/мл	Масса вещества, содержащаяся в одном миллилитре раствора	$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}$	
Массовая концентрация	г/л г/мл	Отношение массы компонента, содержащегося в растворе к объему раствора	$\text{Массовая концентрация} = \frac{M(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}$	

1	2	3	4	5
Массовая доля (массовая процентная концентрация)	относительная	Отношение массы данного компонента, содержащегося в этой системе, к общей массе этой системы. Массовая доля вещества показывает количество граммов вещества в 100 г раствора	$W = \frac{m(v-va)}{m(p-ra)}$ или $W = \frac{m(v-va)}{m(p-ra)} \cdot 100\%$	Массовую долю можно выразить в долях единицы, процентах (%)
Объемная доля (объемная процентная концентрация)	относительная	Отношение объема растворенного вещества к общему объему раствора. Показывает количество мл вещества в 10 мл раствора	$\frac{V(v-va)}{V(p-ra)}$ $40^\circ = 40\%$	Объемную долю можно выразить в градусах или процентах
Массо-объемная доля	относительная мг. %	Отношение массы вещества к общему объему раствора Показывает количество миллиграммов растворенного вещества в 100 мл раствора	$\frac{M(v-va)}{V(p-ra)}$ Запись: «концентрация натрия плазмы крови составляет 322 мг%» обо-	К этой концентрации относятся такие устаревшие концентрации в медицине и фармации, как «миллиграмм-процент» (мг%) и «промилле» (‰) В настоящее время эти концентрации не рекомендуются к употреблению, а содержание вещества вы-

1	2	3	4	5
Плотность раствора	г/мл г/см ³ кг/м ³	Показывает количество миллиграммов растворенного вещества 1000 мл раствора	<p>значает, что в 100 мл плазмы содержится 322 мг Na⁺</p> <p>Запись: «содержание вещества в растворе составляет 2 ‰ (два промиле)» обозначает, что в 1000 мл раствора содержится 2 мг вещества</p>	ражают в других единицах (г/л, моль/л, ммоль/л)
Плотность раствора		Показывает массу 1 мл раствора	$\rho = \frac{m}{V}$	Плотность воды равна 1 г/мл, поэтому массы воды всегда численно равны объему воды

лярных молекул или ионов. Из всех обычных растворителей наиболее полярны молекулы воды, поэтому она и образует большое число гидратов с различными растворенными в ней веществами.

Гидраты некоторых веществ можно выделить в кристаллическом виде при выпаривании растворов. Например, если растворить в воде сульфат меди (II) CuSO_4 , имеющий белый цвет, то образуется водный раствор синего цвета. При выпаривании этого раствора выделяется кристаллическое вещество синего цвета, содержащее молекулы воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Этот процесс схематично можно выразить так:



- **Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются кристаллогидратами. Вода, входящая в их состав, называется кристаллизационной водой.**

Состав кристаллогидрата выражают формулой, в которой указывают число молекул кристаллизационной воды на одну молекулу вещества: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – **медный купорос**, или кристаллогидрат сульфата меди (II);

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль;

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическая сода;

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – английская соль;

Растворение веществ сопровождается, как правило, тепловым эффектом. Это явление объясняет современная теория растворов. Она рассматривает растворение как совокупность химического и физического процессов. Согласно современной теории растворов, при растворении веществ одновременно протекают следующие процессы:

1. Разрушение структуры растворяемого вещества и диффузия его частиц в массу растворителя. Это *физический процесс*, он протекает с поглощением теплоты, $\Delta H_{\text{физ.}} \geq 0$.

2. Сольватация (гидратация) частиц растворенного вещества. Это *химический процесс*, который сопровождается выделением теплоты, $\Delta H_{\text{хим.}} < 0$.

Общий тепловой эффект растворения равен сумме тепловых эффектов физического и химического процессов:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{физ.}} + \Delta H_{\text{хим.}}$$

1. Если $|\Delta H_{\text{хим.}}| < |\Delta H_{\text{физ.}}|$, то $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$. В этом случае процесс растворения – **эндотермический процесс**. Температура раствора понижается. Это происходит при растворении таких веществ, как NaNO_3 ; KCl ; K_2SO_4 ; KNO_3 ; NH_4Cl и др.

2. Если $|\Delta H_{\text{хим.}}| > |\Delta H_{\text{физ.}}|$, то $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ – растворение является **экзотермическим процессом**, температура раствора повышается. Выделение теплоты происходит при растворении в воде AgNO_3 ; NaOH ; KOH ; ZnSO_4 ; H_2SO_4 и др.

Из сказанного можно сделать вывод: **растворы – физико-химические системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества.**

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое растворы?
2. Как классифицируются растворы по агрегатному состоянию?
3. Из каких компонентов состоит жидкий раствор?
4. Что такое водные и неводные растворы?
5. Какие процессы протекают при растворении веществ в жидких растворителях?
6. Что такое гидраты (сольваты); гидратация (сольватация)?
7. Какие вещества называются кристаллогидратами? Приведите примеры?
8. Кто и когда создал химическую (гидратную) теорию растворов?
9. Чему равен тепловой эффект растворения?
10. Что такое насыщенные растворы; ненасыщенные растворы?

11. Что показывает коэффициент растворимости?
12. Что такое разбавленный раствор; концентрированный раствор?
13. Что называется массовой долей растворенного вещества?
14. По каким формулам можно рассчитать массовую долю растворенного вещества; массу раствора?
15. Что показывает молярная концентрация раствора?
16. По какой формуле можно рассчитать молярную концентрацию раствора; молярную концентрацию эквивалента раствора?
17. Каков порядок действий при приготовлении растворов с техническими концентрациями?
18. Каков порядок действий при приготовлении растворов с аналитическими концентрациями?

1.7. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

1.7.1. Теория электролитической диссоциации.

Механизм электролитической диссоциации веществ.

Тела проводят электрический ток если в них содержатся заряженные частицы, которые могут свободно перемещаться. К таким телам относятся металлы. В металлах переносчиками электрического заряда являются свободные электроны. Металлы – проводники первого рода, они имеют электронную проводимость.

Существуют также проводники второго рода. К ним относятся водные растворы и расплавы солей, оснований и кислот.

Электропроводность раствора можно испытать с помощью прибора, показанного на рис. 10. Прибор состоит из склянки, в которую помещается исследуемый раствор и погружаются электроды. Электроды последовательно соединяются с электрической лампочкой и подключаются к источнику тока. Если раствор проводит электрический ток, то цепь замыкается и лампочка загорается. Если

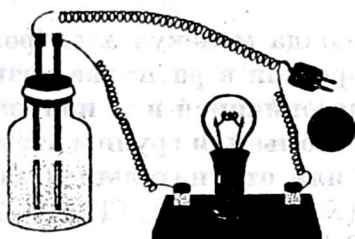


Рис. 10. Прибор для испытания электропроводности жидкостей

жидкость в склянке не проводит электрический ток, то лампочка не загорается.

Испытания на данном приборе показывают, что **водные растворы солей, кислот и оснований проводят электрический ток.** Аналогично ведут себя **расплавы солей и щелочей.** В то же время водные растворы и расплавы многих органических веществ, например сахарозы, глюкозы, ацетона, этилового спирта и других, не проводят электрический ток.

Следовательно по способности проводить электрический ток в водном растворе или в расплаве все вещества можно разделить на электролиты и неэлектролиты.

Электролитами называют вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся *соли, кислоты и основания.* В молекулах этих веществ имеются ионные или ковалентные сильно полярные химические связи.

Неэлектролитами называют вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток. К неэлектролитам относятся, например, *кислород, водород, многие органические вещества.* В молекулах этих веществ существуют ковалентные неполярные или малополярные связи.

Явление это было объяснил в 1887 г. шведский ученый Сванте Аррениус в разработанной им **теории электролитической диссоциации (ТЭД).** Сущность ее сводится к следующим основным положениям:

1. Молекулы электролитов при растворении в воде или расплавлении распадаются на ионы («ион» в переводе с греческого-«идуций»).

Процесс распада молекул электролитов на ионы в водном растворе или в расплаве называется электролитической диссоциацией или ионизацией.

Ионы — это атомы или группы атомов, имеющие положительный или отрицательный заряд. Ионы могут быть простые (Na^+ , Mg^{2+} , S^{2-} , Cl^- и др.); сложные (SO_3^{2-} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , и др.).

2. В растворе или расплаве электролитов ионы движутся хаотически. При пропускании через раствор или расплав электрического тока положительно заряженные ионы движутся к отрицательно заряженному электроду (катоде), а отрицательно заряженные ионы движутся к положительно заряженному электроду (аноду), как показано на рис. 11.

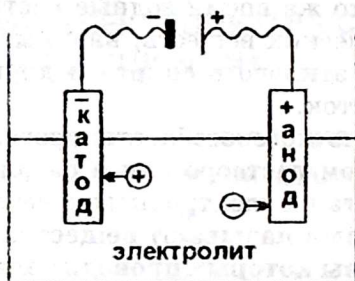


Рис. 11. Направленное движение ионов в растворе электролита под действием электрического тока

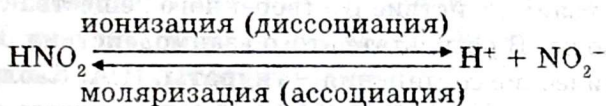
Поэтому положительные ионы называются катионами, отрицательные ионы — анионами.

К катионам относятся ион водорода H^+ , ион аммония NH_4^+ , ионы металлов Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , катионы основных солей CuOH^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, FeOH^{2+} и т.д.

К анионам относятся гидроксид-ион OH^- , ионы кислотных остатков I^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; анионы кислотных солей HCO_3^- , H_2PO_4^- , H_2PO_4^- и т.д.

3. Диссоциация многих электролитов — процесс обратимый. Это значит, что одновременно идут два противоположных процесса: распад молекул на ионы (ионизация или диссоциация) и соединение ионов в молекулы (ассоциация или моляризация).

Диссоциацию молекул электролитов выражают уравнениями, в которых ставят знак обратимости (\rightleftharpoons). В левой части уравнения электролитической диссоциации записывают формулу молекулы электролита, в правой — формулы образующихся ионов. Например, уравнение диссоциации азотистой кислоты HNO_2 , записывается так:



Это уравнение показывает, что каждая молекула HNO_2 диссоциирует на 2 иона: ион водорода H^+ и нитрит-ион NO_2^- .

Общая сумма зарядов катионов равна общей сумме зарядов анионов, так как растворы и расплавы нейтральны.

Электролиты имеют ионную проводимость в отличие от металлов, характеризующихся электронной проводимостью. С. Аррениус, будучи сторонником физической теории растворов, не учитывал взаимодействия растворенного вещества с растворителем и считал, что молекулы в растворе распадаются на свободные ионы, не связанные с растворителем. Поэтому теория С. Аррениуса не могла объяснить причину диссоциации электролитов.

Механизм электролитической диссоциации.

Гидратация ионов

Современные представления о причинах и механизме диссоциации электролитов основаны на химической теории растворов Д.И. Менделеева и исследованиях выдающегося химика И.А. Каблукова.

Электролитическая диссоциация в растворе происходит за счет сложного физико-химического взаимодействия молекул растворителя с электролитом. При этом большую роль играет характер химической связи и строение молекул растворителя и растворенного вещества. Как известно, к электролитам относятся вещества с ионными и ковалентными полярными связями. Растворители, в ко-

торых электролиты распадаются на ионы, состоят из полярных молекул, то есть являются полярными растворителями. Типичным полярным растворителем является вода.

Согласно химической теории растворов Д.И. Менделеева, при растворении веществ в воде происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с молекулами воды. В результате этого взаимодействия образуются химические соединения — гидраты. И.А. Каблуков развил это положение Д.И. Менделеева, впервые высказав мысль о возможной гидратации не только молекул, но и ионов, которые особенно склонны к гидратации. Соединяясь с молекулами воды, ионы становятся гидратированными и более устойчивыми.

Число молекул воды, присоединенных к иону, определяется его размером. Так, небольшие по размеру катионы бериллия Be^{2+} образуют тетрагидраты $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Катионы большего размера образуют гексагидраты: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Катионы, имеющие меньшие размеры, чем анионы, притягивают молекулы воды сильнее и прочнее удерживают их. Особенно устойчивы гидраты многозарядных катионов (Me^{2+} , Me^{3+} и др.). Силы взаимодействия между некоторыми катионами и молекулами воды настолько прочны, что образуемые ими гидратированные ионы существуют не только в растворе, но и в кристаллическом состоянии. Например, тетрагидрат бериллия $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, присутствовавший в водных растворах его солей, входит также в состав различных твердых солей: $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Диссоциация электролитов с ионной и полярной связями протекает различно. Рассмотрим механизм диссоциации электролитов в водных растворах.

I. Механизм диссоциации электролитов с ионной связью. При растворении в воде ионных соединений, например, хлорида натрия, его ионы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, взаимодействуют с диполями

воды. При этом положительные полюсы молекул воды притягиваются к отрицательным хлорид-ионам Cl^- , отрицательные полюсы — к положительным ионам натрия Na^+ . Между ионами электролита и диполями воды возникают силы взаимного притяжения (ион-дипольные связи), которые оказываются прочнее межионных связей в кристалле. В результате связь между ионами в кристалле ослабляется, кристаллическая решетка ионного соединения разрушается, и ионы в гидратированном виде переходят в раствор (рис. 12)

Процесс электролитической диссоциации хлорида натрия с учетом гидратации ионов можно выразить следующим уравнением:

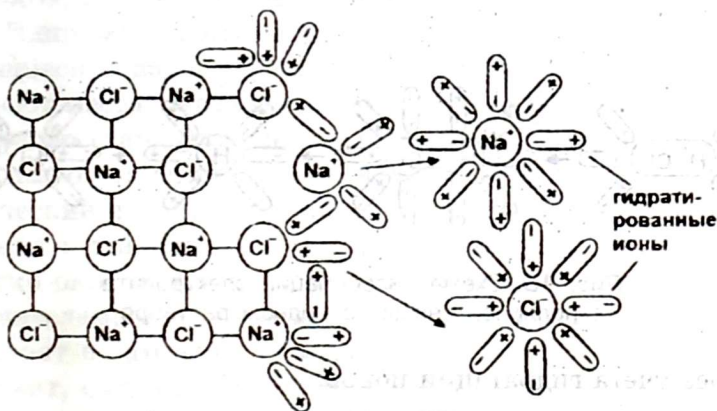
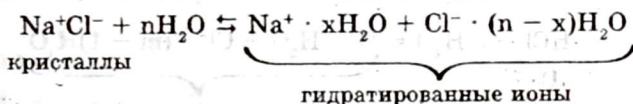
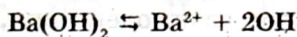


Рис. 12. Схема электролитической диссоциации электролита с ионной связью (хлорида натрия) в водном растворе

Обычно уравнения электролитической диссоциации записывают в упрощенном виде, без учета гидратации ионов, например:



II. Механизм диссоциации электролитов с полярной ковалентной связью. При растворении в воде веществ, состоящих из полярных молекул, вокруг каждой молекулы растворяемого вещества, например HCl , происходит ориентация диполей воды и возникают междипольные связи. В результате такого диполь-дипольного взаимодействия изменяется характер химической связи в молекуле HCl . Связь в молекуле электролита становится более полярной, а затем превращается в ионную. Эта связь легко разрывается с образованием гидратированных ионов, которые переходят в раствор (рис. 13).

Процесс электролитической диссоциации хлороводорода с учетом гидратации можно представить так:

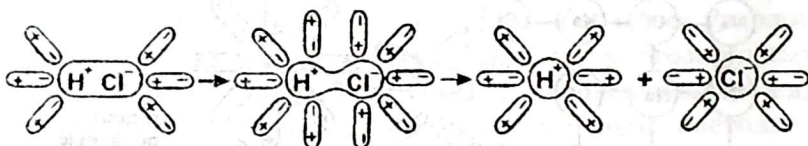
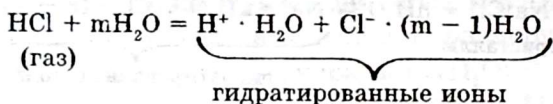
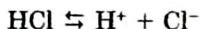


Рис. 13. Схема диссоциации электролита с полярной связью в водном растворе

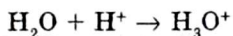
Без учета гидратации ионов:



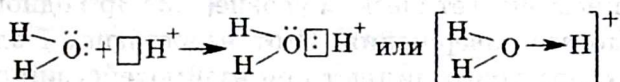
Так диссоциируют кислородсодержащие и бескислородные кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HI , H_2S и др.

Итак, главной причиной диссоциации молекул электролитов на ионы в водных растворах является гидратация ионов. В образовании гидратированных ионов большую роль играют донорно-акцепторное, диполь-дипольное и ион-дипольное взаимодействия, водородные связи

и др. Например, ионы водорода, соединяясь в растворе с молекулой воды, образуют ионы гидроксония H_3O^+ :



Роль донорно-акцепторного взаимодействия в образовании иона H_3O^+ можно показать следующей схемой:



Хотя в водных растворах все ионы гидратированы, для простоты в химических уравнениях ионы изображают без молекул воды: H^+ , Ag^+ , Mg^+ , F^- , SO_3^{2-} , NO_3^- и т.д.

Свойства ионов

Ионы по физическим, химическим, физиологическим свойствам отличаются от свойств нейтральных молекул и атомов, из которых они образовались.

Например, ионы натрия Na^+ и хлорид-ионы Cl^- , находящиеся в водном растворе поваренной соли Na Cl , не имеют цвета, запаха, не ядовиты. Ионы натрия не обладают восстановительными свойствами, хлорид-ионы Cl^- не имеют окислительных свойств. В то же время металлический натрий, состоящий из атомов Na^0 , бурно реагирует с водой, образуя газообразный водород и едкий натр, легко окисляется на воздухе, является сильным восстановителем; а простое вещество Cl_2 , молекулы которого состоят из атомов хлора Cl^0 — газ желто-зеленого цвета, ядовит, сильный окислитель.

Различные свойства атомов и ионов одного и того же элемента объясняются разным электронным строением этих частиц.

Химическая активность металлического натрия обусловлена наличием в его атомах одного валентного электрона на внешнем уровне (... $3s^1$), который атом натрия легко отдает при химических реакциях, превращаясь в катион натрия Na^+ . Ионы натрия имеют заверченный

внешний энергетический уровень ($\dots 2s^2 2p^6$), поэтому не могут отдавать электроны и не могут быть восстановителями.

Атомы неметаллов легко присоединяют электроны и превращаются в отрицательно заряженные ионы. Так, химическая активность хлора объясняется отсутствием на внешнем энергетическом уровне ($\dots 3s^2 3p^5$) одного электрона до его завершения. Этот недостающий электрон атомы хлора присоединяют при взаимодействии с другими атомами, превращаясь в отрицательно-заряженные хлорид-ионы Cl^- , имеющие заверченный внешний электронный слой ($\dots 3s^2 3p^6$). Различное электронное строение внешнего уровня атома хлора Cl^0 и его иона Cl^- обуславливает их разные свойства.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы, так как их внешние уровни завершены. Ионы имеют различную окраску. Гидратированные и негидратированные ионы s- и p-элементов обычно бесцветны. Так, бесцветны ионы H^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} и др. Ионы некоторых d-элементов имеют окраску. Окраска гидратированных и негидратированных ионов одного и того же d-элемента может быть различной. Например, негидратированные ионы Cu^{2+} — бесцветные, а гидратированные ионы меди $Cu^{2+} \cdot 4H_2O$ — синего цвета; негидратированные ионы Cr^{3+} имеют красно-фиолетовую окраску, гидратированные ионы хрома $Cr^{3+} \cdot 6H_2O$ имеют темно-зеленый цвет; негидратированные ионы кобальта Co^{2+} — ярко-синего цвета, гидратированные $Co^{2+} \cdot 6H_2O$ — розового цвета.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие вещества называются электролитами, а какие неэлектролитами?
2. Какие вещества относятся к электролитам и неэлектролитам? Приведите примеры.

3. Что называется электролитической диссоциацией или ионизацией?
4. Кто и когда предложил теорию электролитической диссоциации?
5. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации.
6. Что такое ионы? Какие ионы называются катионами, а какие анионами? Приведите примеры катионов и анионов?
7. Какая химическая связь существует в молекулах электролитов?
8. Как происходит диссоциация электролитов с ионной связью? Покажите схематически на примере.
9. Как происходит диссоциация электролитов с полярной связью? Покажите схематически на примере.
10. Какова главная причина электролитической диссоциации в водных растворах?
11. Чем объясняется различие в свойствах ионов и атомов одного и того же элемента?

1.7.2. Степень и константа электролитической диссоциации

Степень диссоциации (ионизации)

В водных растворах некоторые электролиты полностью распадаются на ионы. Другие электролиты распадаются на ионы частично. Большая часть их молекул остается в растворе в недиссоциированном виде. В растворах таких электролитов одновременно присутствуют и ионы и недиссоциированные молекулы растворенного вещества. Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита используют понятие «степень электролитической диссоциации».

Для каждого электролита степень электролитической диссоциации определяют опытным путем, измеряя электропроводность его водного раствора.

Степень диссоциации обозначают буквой « α » и часто выражают в процентах, реже в долях единицы. Степень

электролитической диссоциации равна отношению числа молекул, которые распались на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{n}{N},$$

где n – число молекул, распавшихся на ионы; N – общее число растворенных молекул.

Например, степень диссоциации (α) уксусной кислоты CH_3COOH в 0,1 М растворе равна 1,36 %. Это означает, что из 10000 молекул CH_3COOH 136 распадаются на ионы по уравнению: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Степень диссоциации зависит от природы растворителя и природы растворенного вещества.

Одно и то же вещество в одних растворителях может вести себя как электролит, в других – как неэлектролит. Например, молекулы серной кислоты H_2SO_4 хорошо диссоциируют в воде, слабее в этаноле и совсем не диссоциируют в бензоле. Это объясняется тем, что вода является одним из наиболее полярных растворителей, этанол – слабополярный, а бензол – неполярный растворитель.

Так как на практике в качестве растворителя наиболее часто используется вода, рассмотрим классификацию электролитов по степени диссоциации в водных растворах.

На степень ионизации влияет тип химической связи в молекулах электролита. Электролиты, отличающиеся друг от друга типом химической связи, диссоциируют в водном растворе в разной степени. Так, для электролитов с ионными или сильно полярными ковалентными связями диссоциация протекает в воде практически нацело. Эти электролиты называют сильными.

Таким образом, **сильные электролиты** – это такие электролиты, для которых степень диссоциации в водных растворах равна 1 (100%). К сильным электролитам относятся:

1. Практически все соли;

2. Кислоты — HClO_4 , HClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HI , HBr , HCl , H_2CrO_4 ;

3. Щелочи — LiOH , NaOH , KOH , CsOH , RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Кислоты и основания, являющиеся сильными электролитами, относятся к **сильным кислотам и сильным основаниям**.

Электролиты со слабо полярными связями диссоциируют в воде частично. Степень ионизации зависит от степени полярности связей в их молекулах. Электролиты, диссоциирующие не полностью, называют слабыми.

Следовательно, **слабые электролиты** — это такие электролиты, для которых степень диссоциации в водных растворах меньше 1 (100%).

К слабым электролитам относятся:

1. Слабые кислоты — HClO_2 , HClO , HNO_2 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , HF , H_3BO_3 ; CH_3COOH , H_2S , HCN и др.;

2. Слабые малорастворимые в воде основания и амфотерные гидроксиды: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$;

3. Вода H_2O .

4. NH_4OH .

Не следует путать растворимость вещества с его принадлежностью к сильным и слабым электролитам. Например, хлорид серебра AgCl имеет очень низкую растворимость в воде. Однако вся растворившаяся соль находится в растворе в виде ионов Ag^+ и Cl^- , поэтому AgCl относят к числу сильных электролитов.

С другой стороны, например, газ аммиак NH_3 очень хорошо растворяется в воде, но только часть молекул NH_3 взаимодействуют с водой с образованием ионов NH_4^+ и OH^- . Значит гидроксид аммония является слабым электролитом.

На степень диссоциации слабых электролитов влияет несколько факторов.

Степень ионизации электролита зависит от его концентрации в растворе. Разбавление раствора ведет к по-

вышению степени диссоциации электролита. Это происходит потому, что с уменьшением его концентрации уменьшается вероятность встречи ионов в растворе.

Повышение концентрации электролита в растворе понижает степень его ионизации.

Чем слабее электролит, тем больше повышается его степень диссоциации по мере разбавления раствора.

Изменение температуры раствора электролита также влияет на степень ионизации.

При повышении температуры степень диссоциации электролита увеличивается. Это объясняется тем, что с повышением температуры энергия молекул увеличивается, химическая связь в них ослабляется, что облегчает процесс диссоциации электролитов, то есть их распад на ионы. И наоборот, понижение температуры уменьшает степень ионизации электролита.

На степень диссоциации влияет добавление одноименных ионов к раствору слабого электролита.

Например, если к раствору уксусной кислоты CH_3COOH прилить раствор ацетата натрия CH_3COONa , то есть увеличить концентрацию ацетат-ионов CH_3COO^- , то равновесие обратимого процесса диссоциации уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ согласно принципу Ле-Шателье смещается влево. Поэтому степень диссоциации уксусной кислоты уменьшается.

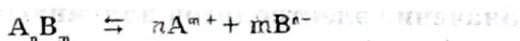
Константа диссоциации (ионизации)

Степень диссоциации не удобна для сравнения силы различных электролитов, так как зависит от их концентрации в растворе.

Для количественной характеристики слабых электролитов применяют константу диссоциации (K_d). Вследствие того, что слабые электролиты диссоциируют на ионы не полностью, в их растворах устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Поэтому к процессу диссоциации можно применить закон действия масс. Константу равновесия в

этом случае называют константой диссоциации (K_d), или константой ионизации.

Напишем уравнение диссоциации для слабого электролита общей формулы: $A_n B_m$



Согласно закону действия масс, в состоянии равновесия, когда скорости прямого и обратного процессов равны, между концентрацией ионов и концентрацией недиссоциированных молекул имеет место соотношение:

$$K_d = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]}$$

где $[A^{m+}]$, $[B^{n-}]$, $[A_n B_m]$ — равновесные концентрации ионов A^{m+} и B^{n-} и недиссоциированных молекул $A_n B_m$. Это соотношение выражает константу диссоциации слабого электролита.

Величина константы ионизации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше константа диссоциации, тем больше ионов в его растворе, тем сильнее электролит. Например:

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2 \cdot 10^{-5},$$

$$K_d(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Из значений констант диссоциации этих кислот видно, что уксусная кислота приблизительно в 30 000 раз сильнее диссоциирует, чем циановодородная кислота, то есть в растворе CH_3COOH содержится в $3 \cdot 10^4$ раз больше ионов, чем в растворе HCN .

Константа диссоциации не зависит от концентрации раствора. Поэтому для любой концентрации раствора электролита величина константы ионизации постоянна, но изменяется с изменением температуры.

Понятие константы диссоциации для сильных электролитов не имеет смысла, так как в водных растворах они полностью диссоциируют на ионы.

Значение электролитов для живых организмов

Электролиты являются составной частью жидкостей и плотных тканей живых организмов. Ионы натрия Na^+ , калия K^+ , кальция Ca^{2+} , магния Mg^{2+} , анионы OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- имеют большое значение для физиологических и биохимических процессов. Концентрация различных ионов в организме человека различна. Концентрация водородных ионов H^+ и гидроксид-ионов OH^- очень мала, но они играют большую роль в жизненных процессах. Водородные ионы H^+ способствуют нормальному функционированию ферментов, обмену веществ, перевариванию пищи и т.д. Концентрации ионов натрия Na^+ и хлорид-ионов Cl^- в нашем организме большие. Эти ионы человек получает ежедневно, используются в пищу поваренную соль NaCl . В медицине применяется 0,85%-й раствор хлорида натрия в качестве физиологического раствора при большой потере жидкости организмом.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

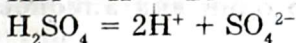
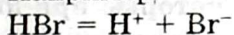
1. Что называется степенью диссоциации? Отчего она зависит?
2. Какие электролиты называются сильными, а какие слабыми? Приведите примеры сильных и слабых электролитов?
3. Что характеризует константа диссоциации?
4. Каково значение электролитов для физиологических и биохимических процессов в живых организмах?

1.7.3. Диссоциация кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей в водных растворах

Диссоциация кислот

- Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации образуют только один вид катионов – катионы водорода H^+ .

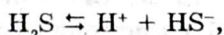
Например:



В водных растворах кислот присутствуют одинаковые катионы – ионы водорода H^+ (точнее ионы гидроксония H_3O^+).

Слабые многоосновные кислоты (H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2S , H_3PO_4 и др.) диссоциируют ступенчато и характеризуются несколькими константами диссоциации. Число ступеней диссоциации равно основности слабой кислоты.

Например: на первой ступени диссоциации сероводородной кислоты:



$$K'_d = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 6,0 \cdot 10^{-8}.$$

Константа K'_d характеризует распад молекул H_2S на ионы водорода H^+ и гидросульфид-ионы HS^- .

На второй ступени диссоциации от сложного гидросульфид-иона HS^- отщепляется катион водорода H^+ по уравнению:



$$K''_d(HS^-) = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Константа диссоциации K''_d характеризует распад гидросульфид-ионов HS^- на катионы водорода H^+ и сульфид-ионы S^{2-} .

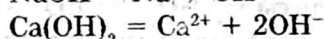
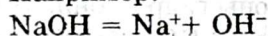
Сравнение величин K'_d и K''_d показывает, что диссоциация по второй ступени протекает в значительно меньшей степени, чем по первой.

Растворы кислот имеют некоторые общие свойства, который согласно теории электролитической диссоциации, объясняется присутствием в их растворах гидратированных ионов водорода $H^+(H_3O^+)$.

Диссоциация оснований

- Основания — это электролиты, которые при диссоциации образуют только один вид анионов — гидроксид-ионы OH^- .

Например:

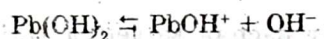


В водных растворах оснований есть только один вид отрицательных ионов — гидроксид-ионы OH^- .

Слабые многокислотные основания диссоциируют ступенчато и характеризуются несколькими константами диссоциации. Число ступеней диссоциации равно кислотности слабого основания.

Например:

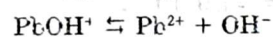
на первой ступени диссоциации от $Pb(OH)_2$ диссоциирует один гидроксид-ион OH^- :



$$K'_d = \frac{[PbOH^+][OH^-]}{[Pb(OH)_2]} = 9,6 \cdot 10^{-4} \quad (t^\circ = 25^\circ C)$$

Константа K'_d характеризует распад молекул $Pb(OH)_2$ — гидроксид-ионы OH^- и сложные катионы $PbOH^+$.

На второй ступени диссоциации происходит отщепление гидроксид-иона от сложного катиона $PbOH^+$:



$$K''_d = \frac{[Pb^{2+}][OH^-]}{[PbOH^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8}$$

Основания имеют некоторые общие свойства, которые обусловлены присутствием в их водных растворах гидроксид-ионов OH^- .

Как уже отмечалось, каждая ступень диссоциации слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований характеризуется определенной константой диссоциации: K'_d , K''_d , K'''_d , причем $K'_d > K''_d > K'''_d$. Это объясняется тем, что энергия, которая необходима для отрыва иона H^+ или OH^- от нейтральной молекулы кислоты или основания, минимальна. При диссоциации по следующей ступени энергия увеличивается, потому что отрыв ионов происходит от противоположно заряженных частиц.

Диссоциация амфотерных гидроксидов

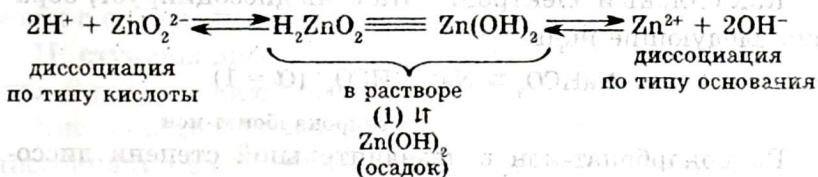
Амфотерные гидроксиды могут реагировать и с кислотами, и с основаниями, то есть имеют двойственные свойства:

- 1) свойства оснований;
- 2) свойства кислот.

Двойственный характер амфотерных гидроксидов объясняет теория электролитической диссоциации.

- Амфотерные гидроксиды – это слабые электролиты, которые при диссоциации образуют одновременно катионы водорода H^+ и гидроксид-анионы OH^- , т. е. диссоциируют по типу кислоты и по типу основания.

Например: диссоциация $\text{Zn}(\text{OH})_2$ без учета диссоциаций по ступеням:



Диссоциация солей

Как известно, важнейшими типами солей являются нормальные, кислые и основные соли.

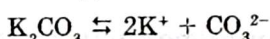
- **Нормальные соли** — сильные электролиты, образующие при диссоциации катионы металла и анионы кислотного остатка.

Составим уравнения электролитической диссоциации нормальных солей:

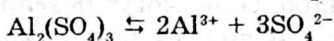
а) карбоната калия K_2CO_3 ,

б) сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$.

а) Молекула карбоната калия K_2CO_3 диссоциирует на два катиона калия K^+ и один анион — карбонат-ион CO_3^{2-} :



б) Уравнение диссоциации соли $Al_2(SO_4)_3$ таково:

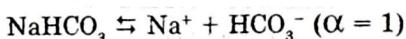


- **Кислые соли** — сильные электролиты, диссоциирующие на катион металла и сложный анион, в состав которого входят атомы водорода и кислотный остаток.

Кислые соли сначала полностью диссоциируют, отщепляя катионы металла Me^{n+} и сложный анион. Сложный анион, содержащий атомы водорода и кислотный остаток, **частично** диссоциирует с образованием катионов водорода H^+ и кислотного остатка Ac^{x-} .

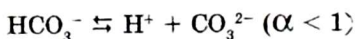
Составим уравнения электролитической диссоциации гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$.

Как сильный электролит эта соль диссоциирует, образуя следующие ионы:



гидрокарбонат-ион

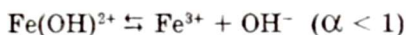
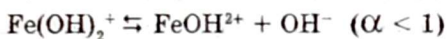
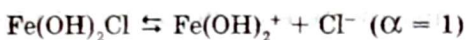
Гидрокарбонат-ион в незначительной степени диссоциирует по уравнению:



Таким образом, в водных растворах кислых солей содержатся следующие ионы: катионы металла Me^{n+} , катионы водорода H^+ , сложные анионы, содержащие атомы водорода и анионы кислотного остатка A^{x-} .

- Основные соли – электролиты, которые при диссоциации образуют анионы кислотного остатка и сложные катионы, состоящие из атомов металла и гидроксогрупп OH^- .

Составим уравнения электролитической диссоциации дигидрохлорида железа (III) $Fe(OH)_2Cl$:



Основные соли, как и кислые соли, сначала диссоциируют как сильные электролиты. Затем незначительно диссоциируют сложные ионы.

Следовательно, в водных растворах основных солей находятся ионы: катионы металла Me^{n+} , сложные катионы, содержащие гидроксогруппы, анионы кислотного остатка Ac^{x-} и анионы гидроксогрупп OH^- .

Электролитическая диссоциация комплексных и двойных солей

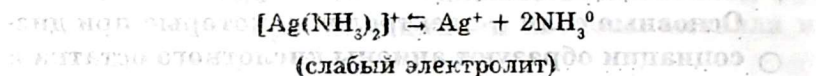
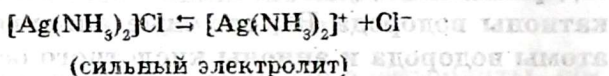
Электролитическая диссоциация комплексных солей в водных растворах происходит по двум ступеням.

I ступень: диссоциация на комплексный и простой ионы с сохранением внутренней сферы комплекса.

II ступень: диссоциация внутренней сферы, приводящая к разрушению комплекса.

Диссоциация по первой ступени происходит по типу диссоциации сильных электролитов, а диссоциация комплексного иона – по типу диссоциации слабых электролитов.

Например, диссоциацию $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ можно представить уравнениями:

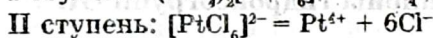
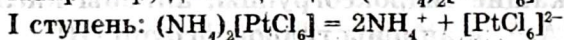


Диссоциация внутренней сферы комплекса, как всякого слабого электролита, является процессом обратимым. В растворе в момент равновесия устанавливается определенное соотношение между концентрациями комплексного иона и продуктов его диссоциации (простых ионов или нейтральных молекул). Напишем выражение для константы равновесия диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Величина K называется константой диссоциации, или константой нестойкости комплексного иона ($K_{\text{нест.}}$).

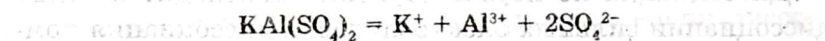
Например, диссоциация $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$:



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6}{[\text{PtCl}_6]^{2-}}$$

Чем меньше константа нестойкости комплексного иона, тем он более устойчив, тем меньше он способен распадаться.

Двойные соли могут существовать только в твердом виде, так как в водном растворе они диссоциируют на катионы двух металлов (или аммония) и анионы кислотного остатка:





ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Что такое кислоты с точки зрения теории электролитической диссоциации?
2. Почему кислоты имеют общие свойства?
3. Что такое основания с точки зрения теории электролитической диссоциации?
4. Почему основания имеют общие свойства?
5. Что такое амфотерные гидроксиды с точки зрения теории электролитической диссоциации?
6. Чем объясняется диссоциация амфотерных гидроксидов одновременно по типу оснований и по типу кислот?
7. Какие амфотерные гидроксиды вы знаете?
8. Что такое нормальные соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?
9. Что такое кислые соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?
10. Что такое основные соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?
11. Как диссоциируют комплексные соли?
12. Как диссоциируют двойные соли?

1.7.4. Диссоциация воды. pH

Вода как слабый электролит в незначительной степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Как видно из уравнения диссоциации воды, в ней концентрация ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ одинаковы. опытом установлено, что в 1 л воды при комнатной температуре ($22^\circ C$) диссоциации подвергаются лишь 10^{-7} моль и при этом образуется 10^{-7} моль/л ионов H^+ и 10^{-7} моль/л ионов OH^- .

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется ионным произведением воды (обозначается K_w). При определенной температуре K_w — величина постоянная. Численное значение его при температуре $22^\circ C$ равно 10^{-14} :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Постоянство произведения $[H^+]$ и $[OH^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация гидроксид-ионов не может быть равна нулю. Иными словами, любой водный раствор кислоты, основания или соли содержит как H^+ ионы, так и гидроксид-ионы OH^- . Действительно для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль. Если в нее добавить кислоту, то ионов $[H^+]$ станет больше 10^{-7} , а $[OH^-]$ меньше 10^{-7} моль/л. И наоборот, если к воде добавить щелочь, то $[H^+]$ становится меньше 10^{-7} , а $[OH^-]$ больше 10^{-7} моль/л.

Из постоянства произведения $[H^+]$ и $[OH^-]$ следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислять концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация гидроксид-ионов OH^- , и наоборот. Например, если в водном растворе $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л, то $[OH^-]$ определяется так :

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выражать через концентрацию либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . На практике пользуются первым способом. Тогда для кислого раствора $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом рН (читается «пэ-аш»). *Водородным показателем рН называется отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:*

$$pH = -\lg[H^+]$$

где $[H^+]$ концентрация ионов водорода, моль/л.

Понятие водородный показатель было введено датским химиком Соренсом в 1909 г.: буква «р» — начальная бук-

ва датского слова potens- математическая степень, буква Н – символ водорода. С помощью рН реакция растворов характеризуется так: нейтральная рН 7, кислая рН < 7, щелочная рН > 7. Наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой. Из схемы видно, что чем меньше рН, тем больше концентрация ионов Н⁺, т. е. выше кислотность среды; и наоборот чем больше рН, тем меньше концентрация ионов Н⁺, т. е. выше щелочность среды.



В качестве примера можно привести значения рН некоторых растворов и указать соответствующую им реакцию среды. Так, у желудочного сока рН 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды рН 4 (слабокислая), у дождевой воды рН 6 (слабокислая), у водопроводной воды рН 7,5 (слабощелочная), у крови рН 7,4 (слабощелочная), у слюны рН 6,9 (слабокислая), у слез рН 7 (нейтральная). В зависимости от величины рН почвенного раствора почвы подразделяются на шесть групп – на сильнокислые (рН 3-4), кислые (рН 4-5), слабокислые (рН 5-6), нейтральные (рН 6-7), слабощелочные (рН 7-8) и, наконец, сильнощелочные (рН 8-9).

Существуют различные методы измерения рН. Качественно реакцию среды и рН водных растворов электролитов определяют с помощью индикаторов, меняющих свою окраску в определенном интервале рН.

Индикаторами называются вещества, которые обратимо изменяют свой цвет в зависимости от среды раствора, т.е. рН раствора.

На практике применяют индикаторы лакмус, метиловый оранжевый (метиловый оранжевый) и фенолфталеин (табл. 16).

Индикаторный метод основан на сравнении окраски индикатора в испытуемом водном растворе с окраской его в условиях известной величины рН.

Таблица 16
Цвета индикаторов в различных средах

Индикаторы	Среда раствора		
	кислая рН < 7	нейтральная рН = 7	щелочная рН > 7
метилоранж	Красный	Оранжевый	Желтый
лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде при 25°C ?
2. Что называется ионным произведением воды?
3. Чему равно ионное произведение воды при 25°C ?
4. Является ли ионное произведение воды постоянной величиной для разбавленных водных растворов?
5. Как можно охарактеризовать среду любого водного раствора?
6. Что называется водородным показателем? По какой формуле можно рассчитать водородный показатель?
7. Какие типы сред водных растворов вы знаете?
8. Каковы концентрация ионов водорода и водородный показатель в кислой среде? В щелочной среде? В нейтральной среде?
9. С помощью каких веществ можно определить характер среды раствора?
10. Какие вещества называются индикаторами? Какие индикаторы вы знаете?

1.7.5. Реакции обмена в водных растворах электролитов. Ионные реакции и уравнения

Многие химические реакции протекают в водных растворах. Если в этих реакциях участвуют электролиты, то следует учитывать, что они находятся в водном ра-

створе в диссоциированном состоянии, т.е. или только в виде ионов (сильные электролиты) и частично в виде молекул (слабые электролиты). Таким образом, реакции между водными растворами электролитов – это реакции, в которых участвуют ионы. Поэтому такие реакции называются ионными реакциями.

Эти реакции возможны только в том случае, если между ионами происходит химическое взаимодействие, т.е. какие-либо ионы одного электролита и какие-либо ионы другого электролита связываются друг с другом и образуют:

- а) нерастворимое вещество;
- б) газообразное вещество;
- в) малодиссоциирующее вещество (слабый электролит).
- г) комплексные соединения.

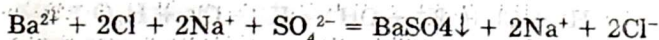
При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, малорастворимые (выпадающие в осадок) и газообразные изображаются в молекулярной форме. Стрелка вниз ↓, стоящая при формуле вещества, обозначает, что вещество уходит из сферы реакции в виде осадка, а стрелка вверх ↑ обозначает, что вещество удаляется из сферы реакции в виде газа. Сильные растворимые электролиты, как полностью диссоциированные, пишутся в виде ионов. Сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части.

Напишем уравнение реакции взаимодействия растворов хлорида бария и сульфата натрия в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах.

Разобьем решение задачи на четыре этапа.

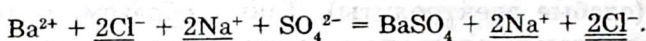
1. Записываем уравнение реакции в молекулярной форме: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$

2. Переписываем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов, а уходящие из сферы реакции – в виде молекул:

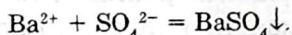


Это ионное уравнение реакции.

3. Исключаем из обеих частей равенства одинаковые ионы, т.е. ионы, не участвующие в реакции (подчеркнуты):



4. Выписываем уравнение реакции в окончательном виде:



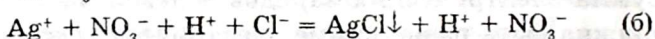
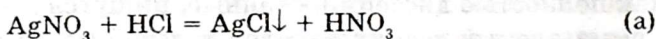
Это сокращенное ионное уравнение реакции.

Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , в результате чего образуется осадок BaSO_4 .

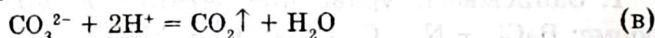
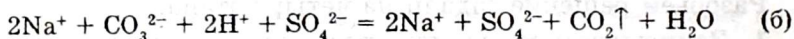
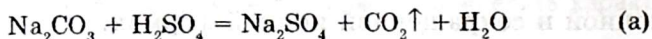
При этом вовсе не имеет значения, в состав каких электролитов эти ионы входили до их взаимодействия.

Ионными уравнениями могут быть изображены любые реакции, протекающие в растворах между электролитами. Если при таких реакциях не происходит изменения зарядов ионов (не изменяется степень окисления), то они называются *обменными*. Многочисленные реакции обмена в растворах электролитов делятся на необратимые и обратимые. Необратимыми являются реакции, если они протекают по следующим схемам:

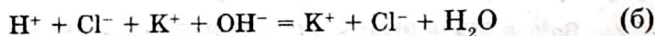
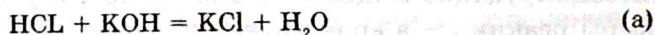
1. Реакция с образованием осадков, например:



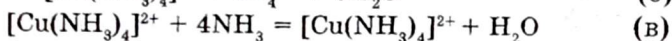
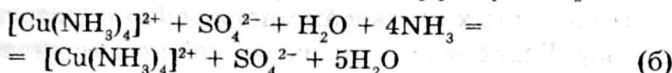
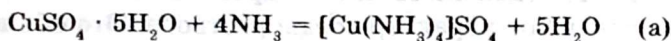
2. Реакция с образованием газообразных малорастворимых веществ, например:



3. Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ (слабых электролитов), например:



4. Реакции с образованием комплексных соединений (ионов). Такова реакция медного купороса с аммиаком:



Таким образом, реакции обмена в растворах электролитов практически необратимо протекают в сторону образования осадков (малорастворимых веществ), газов (легколетучих веществ), слабых электролитов (малодиссоциирующих соединений) и комплексных ионов.

Остальные реакции обмена являются обратимыми.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие реакции называются ионными реакциями?
2. Какими уравнениями выражаются ионные реакции?
3. Формулы каких веществ в ионных уравнениях записываются в виде ионов?
4. Формулы каких веществ в ионных уравнениях записываются в виде молекул?
5. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов являются необратимыми?
6. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов являются обратимыми?
7. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов не протекают?

1.7.6. Гидролиз солей

Водные растворы различных солей характеризуются разными значениями pH и имеют различную реакцию среды – кислую, щелочную, нейтральную.

Например, водный раствор хлорида алюминия AlCl_3 имеет кислую среду ($\text{pH} < 7$), раствор карбоната калия K_2CO_3 – щелочную среду ($\text{pH} > 7$), растворы хлорида натрия NaCl и нитрита свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ являются нейт-

рными (рН = 7). Эти соли не содержат в своем составе ионы водорода H^+ или гидроксид-ионы OH^- , которые определяют характер среды раствора. Это объясняется тем, что в водных растворах многие соли подвергаются гидролизу. Гидролиз — одно из важнейших химических свойств солей.

О Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуются слабые электролиты.

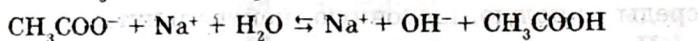
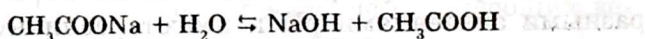
Например при растворении в воде ацетата натрия в системе протекают следующие процессы:

Ацетат натрия как сильный электролит при растворении в воде полностью диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Они взаимодействуют с H^+ и OH^- ионами воды. При этом ионы Na^+ не могут связать ионы OH^- в молекулы, так как $NaOH$ является сильным электролитом и существует в растворе только в виде ионов. В то же время ацетат-ионы связывают ионы H^+ с образованием молекул слабого электролита — уксусной кислоты, в результате чего новые молекулы H_2O диссоциируют на H^+ и OH^- ионы. Эти процессы протекают до тех пор, пока не установится равновесие:



Суммарное уравнение одновременно протекающих процессов имеет вид $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$.

Это уравнение показывает, что в результате образования слабого электролита (уксусной кислоты) смещается ионное равновесие диссоциации воды и создается избыточное количество гидроксид-ионов, что определяет щелочную среду раствора ацетата натрия. Уравнение гидролиза соли имеет следующий вид:



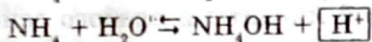
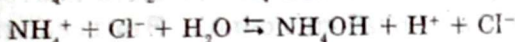
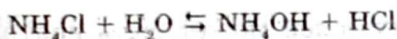
В зависимости от состава соли гидролиз солей может проходить по катиону соли или аниону соли или по катиону соли и аниону соли.

I. Гидролиз по катиону.

Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаются гидролизу по катиону соли, при этом в растворе создается кислая среда ($\text{pH} < 7$)

Например:

NH_4Cl – соль образована $\begin{cases} \rightarrow \text{основание } \text{NH}_4\text{OH} - \text{слабое} \\ \rightarrow \text{кислота } \text{HCl} - \text{сильная} \end{cases}$



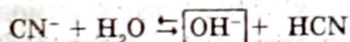
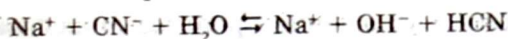
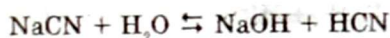
гидролиз идет по катиону соли,
среда кислая

II. Гидролиз по аниону:

Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу по аниону соли, при этом в растворе создается щелочная среда ($\text{pH} > 7$)

Например:

NaCN – соль образована $\begin{cases} \rightarrow \text{основание } \text{NaOH} - \text{сильное} \\ \rightarrow \text{кислота } \text{HCN} - \text{слабая} \end{cases}$



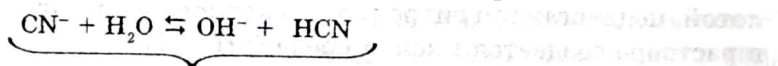
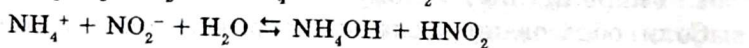
Гидролиз идет по аниону соли,
среда щелочная

III. Гидролиз по катиону и аниону

Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то она гидролизуеться по катиону и аниону соли, при этом среда раствора близка к нейтральной.

Например:

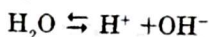
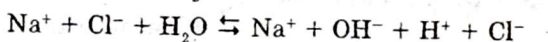
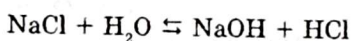
NH_4NO_2 – соль образована $\begin{cases} \rightarrow \text{основание } \text{NH}_4\text{OH} - \text{слабое} \\ \rightarrow \text{кислота } \text{HNO}_2 - \text{слабая} \end{cases}$



Гидролиз идет по катиону и аниону соли, в растворе нет избытка катионов водорода (H^+) или гидроксид-ионов (OH^-), поэтому среда раствора близка к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$).

Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциаций слабой кислоты и слабого основания, которые образуются в результате гидролиза.

Описанные выше типы солей в водных растворах образуют слабые электролиты, поэтому для них возможен процесс гидролиза. Если при взаимодействии соли с водой не образуются слабые электролиты, такие соли гидролизу не подвергаются. Такими солями являются соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой. Например, при растворении в воде хлорида натрия происходят следующие процессы:



Сокращенное ионное уравнение процесса показывает, что между водой и солью нет химического взаимодействия, равновесие диссоциации воды не смещается. Среда растворов таких солей близка к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$), так как концентрации H^+ и OH^- в их растворах равны, как в чистой воде.

Для большинства солей гидролиз — процесс обратимый.

Поэтому гидролитическое равновесие количественно характеризуется **степенью гидролиза**, подобно тому, как равновесие диссоциации слабого электролита характеризуется степенью диссоциации. Степень гидролиза соли h — это отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул. Если, например, в

воде было растворено 2 моль соли, а гидролизу подверглось 0,01 моль, то степень гидролиза $h=0,01:2=0,005$ или $0,005 \cdot 100=0,5\%$.

На величину степени гидролиза влияют температура и концентрация раствора соли. Чем выше температура и чем больше разбавлен раствор водой, тем больше степень гидролиза. Однако на опыте найдено, что степень гидролиза солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, от разбавления не зависит.

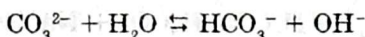
Итак, чтобы усилить гидролиз соли, надо разбавить раствор соли и нагреть его. Во многих случаях таким путем удастся довести гидролиз практически до конца.

Гидролитическое равновесие можно легко смещать. Так, если в систему, в которой установилось равновесие $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_4\text{OH}$, ввести продукт гидролиза — NH_4OH , то равновесие сместится влево (гидролиз соли уменьшается). Наоборот, если удалять продукты гидролиза, равновесие сместится вправо (гидролиз соли усиливается). Когда продукты гидролиза уходят из сферы реакции, гидролиз протекает необратимо, например: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\downarrow$ (в уравнениях необратимого гидролиза ставится знак равенства).

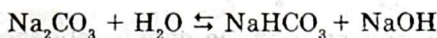
Составление уравнений гидролиза солей

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато (соответственно обратному процессу — ступенчатой диссоциации) и при этом получают **кислые соли** (точнее, анионы кислых солей). Так, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 может быть выражен уравнениями:

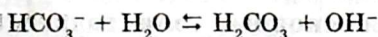
Первая ступень



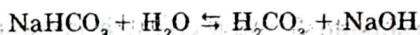
или



Вторая ступень



или

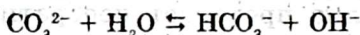


Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью: ионы CO_3^{2-} связывают ионы H^+ из воды, образуя сначала ионы HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . И лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

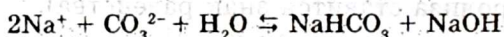
Для составления уравнений гидролиза Na_2CO_3 исходят из следующего положения. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому ион CO_3^{2-} (анион слабой кислоты) будет связывать ионы водорода из воды. Так как ион CO_3^{2-} содержит два заряда, то следует писать две ступени гидролиза и в каждой ступени уравнения: а) в сокращенной ионной форме; б) в ионной форме; в) в молекулярной форме. При этом должны быть учтены правила написания ионных уравнений реакций обмена.

Первая ступень:

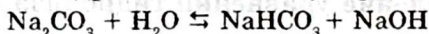
а) уравнение гидролиза в сокращенной ионной форме:



б) уравнение гидролиза в ионной форме:

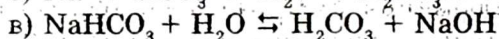
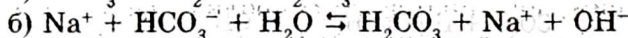
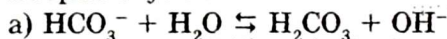


в) уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Таким образом, чтобы перейти от уравнения в сокращенной ионной форме, надо к ионам уравнения (а) приписать ионы противоположного знака (б). Объединяя ионы уравнения (б) в молекулы, получим уравнения гидролиза в молекулярной форме (в).

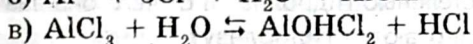
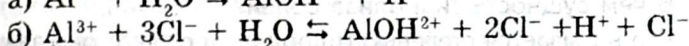
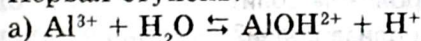
Вторая ступень:



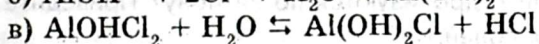
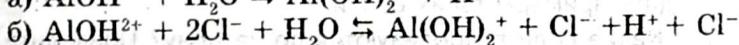
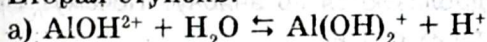
Аналогично при гидролизе солей, образованных многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами получаются **основные соли** (точнее, катионы основных солей). Гидролиз протекает главным образом по пер-

вой ступени, например AlCl_3 . При составлении уравнения гидролиза исходим из того, что в примере дается соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой. Ион Al^{3+} (катион слабого основания) будет связывать гидроксид-ионы из воды. Но поскольку Al^{3+} имеет три заряда, то гидролиз будет протекать по трем ступеням. Уравнения составляем так же, как и в предыдущем примере.

Первая ступень:



Вторая ступень:

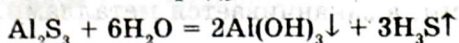


Третья ступень – реакция практически не протекает (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается влево). Однако разбавление раствора, повышение температуры усиливают гидролиз. В этом случае можно писать уравнение гидролиза и по третьей ступени.

Для большинства солей гидролиз является обратимым процессом. В состоянии равновесия гидролизуется только небольшая часть соли. Однако некоторые соли полностью разлагаются водой, т.е. для них гидролиз является необратимым.

Необратимому (полному) гидролизу подвергаются соли, которые образованы слабым нерастворимым (или летучим) основанием и слабой летучей (или нерастворимой) кислотой. Такие соли не могут существовать в водных растворах, они полностью разлагаются водой, что отмечается в таблице растворимости солей, кислот и оснований в воде черточкой.

Рассмотрим, как протекает гидролиз одной из этих солей – сульфида алюминия Al_2S_3 . Эта соль образована слабым нерастворимым гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слабой летучей кислотой H_2S . Следовательно, гидролиз этой соли протекает практически полностью с образованием выше названных продуктов:



В уравнениях гидролиза этих солей ставят знак равенства (=), так как гидролиз в этих случаях необратим. Ионные уравнения необратимого гидролиза не записывают.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какую реакцию среды показывают водные растворы различных солей? Почему?
2. Что называется гидролизом соли?
3. В чем сущность гидролиза солей?
4. Что называется степенью гидролиза и от чего она зависит?
5. Какие соли подвергаются гидролизу?
6. Какие соли гидролизуются по аниону? Почему? Приведите примеры таких солей.
7. Какие соли гидролизуются по катиону? Приведите примеры таких солей.
8. Какие соли гидролизуются и по катиону и по аниону? Приведите примеры таких солей.
9. Для каких солей гидролиз протекает необратимо? Приведите примеры таких солей.
10. Какие соли не гидролизуются? Почему?
11. Какие соли гидролизуются ступенчато? Приведите примеры таких солей.

2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. P-элементы

Общая характеристика p-элементов и их соединений

В периодической системе Д.И. Менделеева 30 p-элементов они располагаются в IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA группах. Для p-элементов характерно заполнение электронами p-подуровня внешнего энергетического уровня. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне от трех до восьми валентных электронов (два s- и от одного до шести p-электронов). Каждая из групп, начиная от III A и до VII A, исключая VIII A, начинается типичными неметаллами, а заканчивается металлами.

p-элементы, расположенные в верхнем правом углу таблицы Д.И. Менделеева, образуют анионы. Они имеют переменную степень окисления и способны к образованию различных кислот, причем, сила кислот возрастает с увеличением степени окисления элементов. Большинство p-элементов образуют кислородные кислоты (H_2SO_4 , H_3BO_3 и др.), только элементы VI и VII групп могут образовывать бескислородные кислоты (H_2S , HF, HCl, HBr и др.).

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы-окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления (NO_3^-), анионы восстановители с низшей степенью окисления (Cl^- , Br^- , S^{2-}) и нейтральные анионы, не проявляющие окислительно-восстановительных свойств (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}).

Серная кислота в концентрированном виде может проявлять свойства окислителя. Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов (NO_2^- , SO_3^{2-}) зависят от условий проведения реакций и могут изменяться.

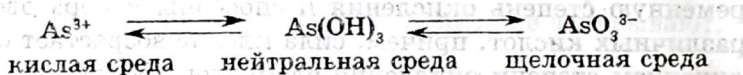
Из p-элементов-катионов наибольшее значение имеют катионы Al, Sn, Pb, As, Sb, Bi.

Гидроксиды этих элементов амфотерны (кроме $Bi(OH)_3$). p-элементы (кроме Al) образуют катионы с различными степенями окисления (от +2 до +5). Их соли с сильными кислотами хорошо растворимы в воде (кроме сульфата и хлорида свинца), обладают высокой способностью к реакции гидролиза по катиону. Катионы p-элементов склонны к образованию комплексных соединений вследствие наличия свободных p-орбиталей. Комплексные соединения они образуют как с неорганическими (хлорид-, бромид-, йодид-ионы), так и с органическими лигандами (алюминон, дитизон).

В высших степенях окисления они вступают в комплексобразование с отрицательно заряженными ионами кислорода, серы, галогенидов, образуя комплексные анионы типа AsO_4^{3-} , $[SbCl_6]^-$. На образовании комплексов основаны реакции обнаружения Al^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} и других ионов.

В силу амфотерности гидроксиды p-элементов переходят в анионы кислот в щелочной среде, в кислой же сре-

де они существуют в виде катионов. В растворах в связи с этим существует равновесие типа:



Как обладающие переменной валентностью р-элементы легко вступают в реакции окисления-восстановления.

К р-элементам относятся все органогены — важнейшие элементы живой «природы» (кроме водорода — это s-элемент): углерод, кислород, азот, фосфор, сера. Кроме того, биогенными элементами являются алюминий, кремний, мышьяк, селен, фтор, хлор, бром, йод.

Р-элементы — органогены участвуют в построении всех биологических структур и содержатся в организме в макроколичествах. Кроме того, различные соединения р-элементов широко используются в качестве лекарственных препаратов.

2.1.1. Галогены

Общая характеристика элементов главной подгруппы VII группы

Главную подгруппу VII группы образуют элементы *фтор* (F), *хлор* (Cl), *бром* (Br), *йод* (I) и *астат* (At), имеющие групповое название «галогены», что в переводе означает «солеобразователи». Общий символ — Hal.

Астат — один из самых редких на Земле элементов. Он был предсказан Д.И. Менделеевым под названием «экайод». Получен в 1940 году путем ядерных превращений. Обладает естественной радиоактивностью, самый устойчивый изотоп астата имеет период полураспада, равный 54с. В связи с малой изученностью и отсутствием стабильных изотопов в дальнейшем рассматриваться не будет.

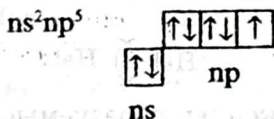
Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов галогенов — ns^2np^5 . Одинаковая структура этого слоя обуславливает большое сходство элементов подгруппы: все они относятся к семейству р-элементов, являются самыми типичными неметаллами, обладают высокой электроотрицательностью и, как следствие, высо-

кой окислительной способностью. Имея на внешнем уровне по 7 электронов, их атомы очень легко присоединяют недостающий до октета один электрон и в соединениях проявляют устойчивую степень окисления, равную -1.

Хлор, фтор и бром в некоторых соединениях (чаще всего с более электроотрицательным кислородом) проявляют и положительные степени окисления.

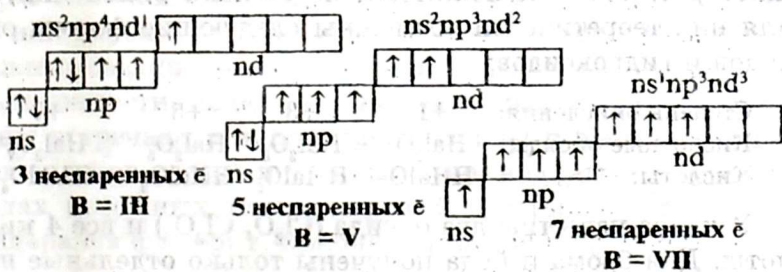
Фтор — самый электроотрицательный элемент, поэтому его атомы могут только присоединять электроны $F^0 + 1e \rightarrow F^-$. В связи с этим фтор во всех соединениях имеет постоянную степень окисления -1.

Строение внешнего электронного слоя атомов галогенов в основном (невозбужденном) состоянии:



Наличие одного неспаренного электрона обуславливает самую характерную для всех галогенов валентность, равную I.

У атомов галогенов, кроме фтора, в возбужденном состоянии может увеличиваться число неспаренных электронов за счет перехода электронов с p-подуровня и s-подуровня на свободный d-подуровень. При этом возможны следующие валентные состояния атомов



Так как у фтора валентными являются электроны второго уровня, не имеющего d-уровня, то для его атомов переход в возбужденное состояние невозможен. Единствен-

ная возможная валентность фтора I и степень окисления -1.

Для атомов хлора, брома и йода возможны валентности I, III, V, VII и степени окисления -1, 0, +1, +3, +5, +7.

С увеличением атомного радиуса в подгруппе сверху вниз происходит закономерное ослабление неметаллическости: уменьшаются сродство к электрону, электроотрицательность и окислительная способность элементов.

Простые вещества, образуемые галогенами в свободном состоянии состоят из двухатомных молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Связь между атомами в молекулах - ковалентная неполярная, осуществляемая одной общей парой электронов:



Оксиды и гидроксиды, образуемые галогенами, являются неустойчивыми соединениями. В отличие от большинства других простых веществ, галогены с кислородом непосредственно не соединяются, поэтому их оксиды получают косвенным путем.

Фтор образует фторид кислорода OF_2 , в котором атом кислорода находится в необычной для него степени окисления +2. Других кислородных соединений у фтора нет.

Хлор, бром и йод в соединениях с кислородом проявляют различные положительные степени окисления, и для них теоретически возможны следующие формы оксидов и гидроксидов:

Степень окисления:	+1	+3	+5	+7
Кислотные оксиды:	Hal_2O	Hal_2O_3	Hal_2O_5	Hal_2O_7
Кислоты:	$HHalO$	$HHalO_2$	$HHalO_3$	$HHalO_4$

У хлора известны два оксида (Cl_2O , Cl_2O_7) и все 4 кислоты. Для брома и йода получены только отдельные немногочисленные кислородные соединения.

Все кислородсодержащие соединения галогенов являются сильными окислителями, легко воспламеняются и даже взрываются. Непрочность и высокая реакционная

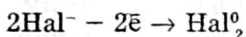
способность их объясняется тем, что положительные степени окисления для галогенов являются нестабильными, и при любой возможности они стремятся уйти в устойчивые состояния Hal_2^0 или Hal^{-1} .

Водородные соединения – галогеноводороды общей формулы HHal . Являются очень характерными и практически важными соединениями галогенов.

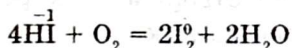
Все галогеноводороды при обычных условиях – газообразные вещества с резким запахом. В молекулах HHal атомы водорода и галогена связаны между собой полярной ковалентной связью, благодаря чему они хорошо растворяются в воде, полностью диссоциируя при этом на ионы: $\text{HHal} = \text{H}^+ + \text{Hal}^-$.

Водные растворы галогеноводородов являются **сильными кислотами** (за исключением HF).

Анионы Hal^- в большей или меньшей степени обладают **восстановительными свойствами**. При взаимодействии с окислителями они теряют электроны и превращаются в молекулы свободных галогенов:



Наибольшей восстановительной способностью обладает иодид-анион I^- – он окисляется даже кислородом воздуха:



Галогениды – соли галогеноводородных кислот, являются типичными ионными соединениями. Большинство из них хорошо растворяются в воде. Представляют собой важные соединения галогенов, используемые в быту, промышленности, медицине. Именно в виде этих солей галогены встречаются в природе: хлориды и бромиды – в водах океанов, морей и соляных озер, иодиды – в буровых водах нефтяных месторождений, фториды – в составе минералов флюорит, криолит, фторапатит.

Медико-биологическое значение галогенов

Фтор входит в состав эмали зубов. Изменение содержания фтора в питьевой воде приводит к различным за-

болеваниям зубов (кариес - при недостатке фтора, флюороз - при его избытке).

Хлор в организме находится в виде хлорид-анионов, которые служат источником для образования соляной кислоты, являющейся активатором ферментов желудочного сока, влияют на электропроводность клеточных мембран. Человек нуждается в 5-10 г поваренной соли ежедневно. Употребление чрезмерно соленой пищи ведет к развитию гипертонии и к интенсификации процессов склероза.

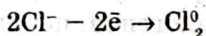
Йод содержится в гормоне щитовидной железы - тироксине. Недостаток в питьевой воде йода приводит к развитию эндемического зоба. Для профилактики этого заболевания в эндемических районах йодируют поваренную соль.

Хлор. Получение, свойства

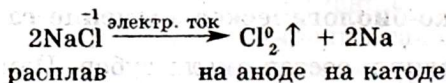
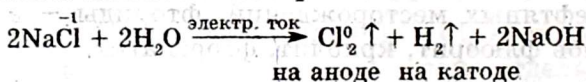
Физические свойства. При обычных условиях хлор - газ желто-зеленого цвета с резким запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха, ядовит. Вдыхание даже небольших количеств хлора вызывает раздражение дыхательных путей.

Хлор в воде малорастворим, но хорошо растворяется в органических растворителях.

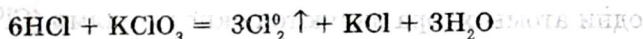
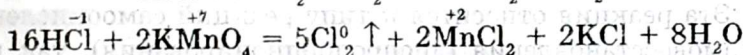
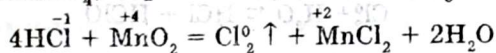
Получение. Все способы получения свободного хлора основаны на окислении галогенид-ионов Cl^- , входящих в состав хлороводорода и хлоридов металлов:



В промышленности хлор получают электролизом водного раствора или расплава хлорида натрия (при этом окислителем является электрический ток на аноде):



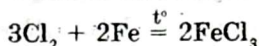
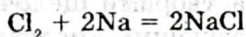
В лаборатории небольшие количества хлора можно получить действием различных окислителей на концентрированную соляную кислоту. Чаще всего в качестве окислителей применяют оксид марганца (IV) MnO_2 , перманганат калия $KMnO_4$, бертолетову соль $KClO_3$:



Химические свойства. Хлор характеризуется высокой химической активностью. Как **очень сильный окислитель** он взаимодействует со многими простыми и сложными веществами.

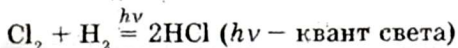
Взаимодействие с простыми веществами.

1. **С металлами** хлор реагирует очень активно, с выделением большого количества тепла, при этом образуются галогениды металлов в их высшей степени окисления:

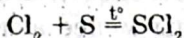
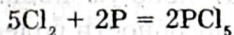


Многие металлы в атмосфере хлора воспламеняются и горят.

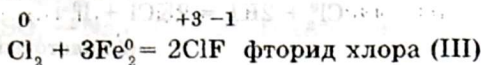
2. **С водородом** хлор взаимодействует на солнечном свете или при нагревании:



3. С некоторыми менее электроотрицательными металлами хлор также активно реагирует:

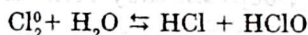


4. **С элементами, имеющими высокую ЭО** — кислородом и азотом — хлор непосредственно не взаимодействует. С самым электроотрицательным элементом — фтором — хлор соединяется, проявляя в этой реакции необычные для него восстановительные свойства:



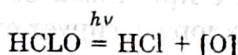
Взаимодействие со сложными веществами

1. При растворении в воде хлор с ней обратимо взаимодействует с образованием двух кислот – соляной HCl и хлорноватистой HClO:

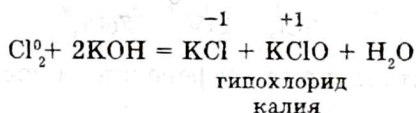


Эта реакция относится к типу реакций самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования), так как одни атомы хлора являются окислителями ($\text{Cl}^0 + 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$), а другие – восстановителями ($\text{Cl}^0 - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^+$).

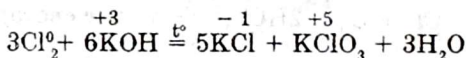
Раствор хлора в воде носит название «хлорная вода» и обладает окисляющим и отбеливающим действием, так как хлорноватистая кислота на свету разлагается с образованием атомарного кислорода:



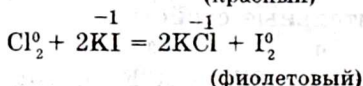
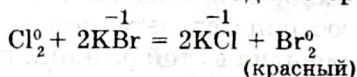
2. Аналогичным образом протекает взаимодействие хлора с водными растворами щелочей, при этом образуются соли соответствующих кислот:



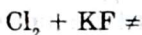
При нагревании образуется более окисленное соединение хлора – хлорат калия KClO_3 :



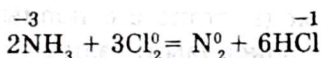
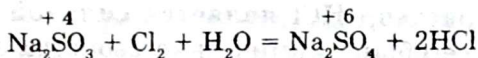
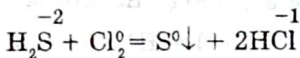
3. Как обсуждалось ранее, окислительная активность галогенов последовательно уменьшается от фтора к йоду. Это проявляется в способности более активных галогенов окислять галоген-ионы менее активных галогенов. Так, например, хлор взаимодействует с растворами бромидов и йодидов, вытесняя их свободные бром и йод:



С фторидами металлов хлор не реагирует, так как его окислительная способность ниже окислительной способности фтора:



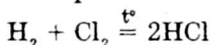
4. Хлор взаимодействует также с некоторыми другими веществами-восстановителями, например:



Хлороводород и соляная кислота. Хлориды

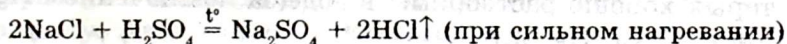
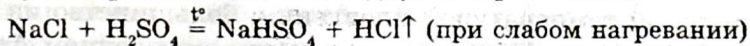
Физические свойства. В обычных условиях хлороводород представляет собой бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде. В жидком состоянии (при температурах ниже -85°C) HCl является неэлектролитом, химически инертным по отношению к металлам, их оксидам и гидроксидам. В твердом состоянии (при температурах ниже -114°C) имеет молекулярную кристаллическую решетку.

Получение. В промышленности хлороводород получают прямым синтезом из простых веществ:



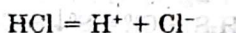
Этот процесс осуществляется путем сжигания водорода в струе хлора.

В лабораторных условиях хлороводород можно получить действием концентрированной серной кислоты на кристаллический хлорид натрия. Необратимому протеканию этой реакции способствует летучесть HCl и незначительная растворимость его в концентрированной H_2SO_4 . В зависимости от температуры реакция протекает по одному из приводимых ниже двух направлений:



Химические свойства. Все важнейшие химические свойства хлороводорода связаны с поведением его водного раствора (хлороводородная, или соляная кислота).

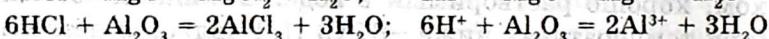
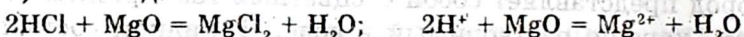
При растворении HCl в воде происходит сильная поляризация ковалентной связи $\text{H}-\text{Cl}$ под действием дипольных молекул воды, что приводит к ионной диссоциации молекул хлороводорода на ионы:



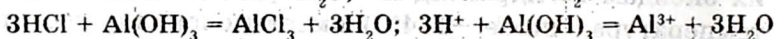
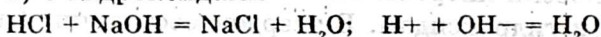
Водный раствор HCl является сильной кислотой и проявляет все общие химические свойства этого класса соединений: взаимодействие с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами; взаимодействие с металлами, находящимися в ряду напряжений до водорода; взаимодействие с солями более слабых кислот.

Примеры реакций в молекулярном и ионном виде:

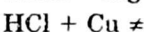
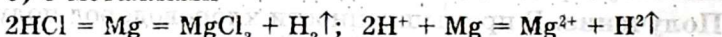
1) с оксидами



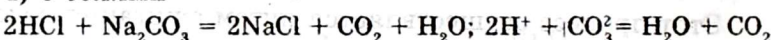
2) с гидроксидами



3) с металлами



4) с солями



Химические свойства соляной кислоты определяются также восстановительной способностью хлорид-аниона Cl^- .

Соли хлороводородной кислоты — хлориды

Хлороводородная кислота образует соли почти со всеми катионами металлов. Хлориды являются типично ионными соединениями: прочные кристаллические вещества с высокой температурой плавления, большинство из которых хорошо растворимы в воде (за исключением AgCl , PbCl_2 , CuCl , Hg_2Cl_2).

Хлорид натрия (поваренная или каменная соль) NaCl .

Эта соль широко распространена в природе в виде мощных залежей в недрах Земли и в форме осадков в соляных озерах. Несмотря на хорошую растворимость в воде, хлорид натрия образует осадки из-за сильной перенасыщенности воды этой солью в соляных озерах.

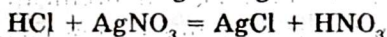
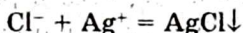
Хлорид калия KCl используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Хлорид ртути(II) HgCl_2 , или сулема – очень сильный яд. Разбавленные растворы сулемы используются в медицине как сильно действующее дезинфицирующее средство.

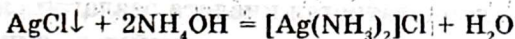
Хлорид серебра (I) AgCl – наименее растворимая соль соляной кислоты. Применяется в фотографической промышленности при изготовлении светочувствительных материалов.

Качественная реакция на хлорид-анион

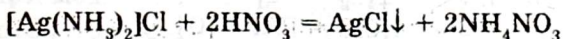
Для обнаружения анионов хлора Cl^- в водных растворах используют очень чувствительную реакцию взаимодействия их с катионами Ag^+ , в результате которой выпадает белый творожистый осадок AgCl , практически нерастворимый в воде и кислотах:



Осадок хлорида серебра(I) растворяется в избытке аммиака. При действии на раствор кислоты, вновь выпадает в осадок хлорид серебра(I):



раствор



раствор конц. белый

Аналогичные реакции AgNO_3 с бромидами и иодидами приводит к образованию нерастворимых бромидов серебра AgBr и иодида серебра AgI , отличающихся от AgCl по цвету: AgBr – светло-желтого, AgI – желтого цвета.

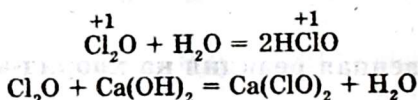
Кислородные соединения хлора

Кислородсодержащие соединения хлора являются неустойчивыми веществами, легко разлагаются со взрывом и обладают сильным окисляющим действием.

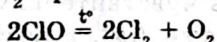
Применяются кислородные соединения хлора, в основном, в качестве отбеливающих, дезинфицирующих, легко воспламеняющихся и взрывчатых веществ.

Соединения со степенью окисления хлора +1

Оксид хлора (I) Cl_2O — газ желто-бурового цвета, по химическим свойствам кислотный оксид. При растворении в воде образует хлорноватистую кислоту, а при взаимодействии с водными растворами щелочей — соли этой кислоты гипохлориты:

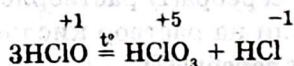


При нагревании Cl_2O разлагается на хлор и кислород:

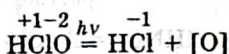


Хлорноватистая кислота HClO существует только в водных растворах. При попытках выделить ее в свободном виде разлагается на Cl_2O и H_2O .

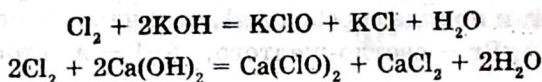
При нагревании водных растворов HClO происходит разложение по типу реакции диспропорционирования:



На свету хлорноватистая кислота разлагается с выделением атомарного кислорода — сильнейшего окислителя:



Гипохлориты несколько более устойчивы, чем HClO . Они образуются, например, при пропускании хлора в холодный раствор щелочи:



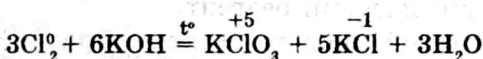
Смесь солей $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и CaCl_2 (состав этой смеси иногда выражают общей формулой CaOCl_2) носит название белильной, или хлорной извести. Обладает сильным отбеливающим и дезинфицирующим действием, так как на воздухе из нее выделяется хлорноватистая кислота, разлагающаяся с образованием атомарного кислорода.

Соединения со степенью окисления хлора +3

Оксид хлора (III) Cl_2O_3 пока не получен. Соответствующая ему хлористая кислота HClO_2 существует только в водных растворах. Ее соли — хлориты, используются при отбеливании тканей.

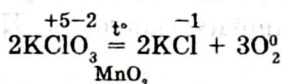
Соединения со степенью окисления +5

Оксид хлора (V) Cl_2O_5 также не получен. Соответствующая ему хлорноватая кислота HClO_3 практического применения не имеет. Более известны ее соли, особенно хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль). Она образуется при пропускании Cl_2 в горячий раствор едкого калия:



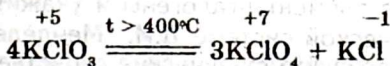
Бертолетова соль разлагается, причем характер продуктов разложения зависит от условий протекания реакции.

1. При нагревании в присутствии катализатора MnO_2 :



Эта реакция используется для лабораторного получения кислорода.

2. При медленном нагревании в отсутствие катализатора бертолетова соль сначала плавится, а потом разлагается:



Эта реакция относится к типу реакций диспропорционирования.

В смеси с другими веществами (серой, фосфором, углеродом) бертолетова соль образует взрывчатые смеси и используется в пиротехнике, в производстве спичек, для изготовления артиллерийских снарядов.

Хлорат калия является сильным окислителем, часто используется в лабораторной практике (см. получение Cl_2).

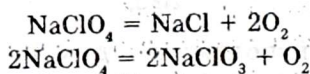
Соединения со степенью окисления хлора +7

Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 представляет собой бесцветную, маслообразную жидкость. При ударе и нагревании разлагается.

Хлорная кислота HClO_4 — это единственная из кислородных кислот хлора, которая существует в свободном состоянии и представляет собой сильно дымящуюся на воздухе жидкость. При нагревании сначала окрашивается в коричнево-красный цвет, а затем взрывается.

Водный раствор HClO_4 является сильной кислотой, довольно устойчив и безопасен в обращении. Обладает очень сильным окислительным действием, используется как активный химический реагент.

Соли хлорной кислоты — перхлораты — образуются при взаимодействии HClO_4 с металлами их оксидами и гидроксидами, а также с карбонатами. Являются неустойчивыми соединениями и разлагаются при нагревании в результате внутримолекулярного окисления-восстановления. Продукты разложения могут быть различными в зависимости от многих факторов. Например, возможны реакции:



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Назовите элементы-галогены и укажите их положение в периодической системе Д.И. Менделеева.
2. Охарактеризуйте физические свойства простых веществ-галогенов.
3. Какие валентности и степени окисления характерны для атомов галогенов в различных соединениях?

4. Как изменяются радиусы атомов, сродство к электрону и электроотрицательность галогенов в подгруппе?
5. Какой из галогенов является самым активным и какой — наименее активным окислителем?
6. Какие свойства — окислительные или восстановительные — проявляют галогенид-ионы?
7. Какой галогенид-ион является самым активным восстановителем?
8. Назовите все галогеноводороды и охарактеризуйте их физические свойства.
9. Какими свойствами обладают водные растворы галогеноводородов?
10. Напишите формулы известных оксидов хлора и назовите их. Напишите формулы кислот, соответствующих этим оксидам. Назовите кислоты.
11. Приведите примеры солей, образованных кислородсодержащими кислотами хлора. Назовите эти соли.
12. Охарактеризуйте физические свойства и физиологическое действие хлора.
13. В виде каких соединений хлор встречается в природе?
14. Как получают хлор в промышленности, в лабораториях?
15. С какими простыми веществами взаимодействует хлор? Какие свойства проявляет хлор в этих реакциях?
16. Как называется раствор хлора в воде?
17. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится взаимодействие хлора с водой?
18. Взаимодействует ли хлор с кислотами?
19. Что образуется при взаимодействии хлора со щелочами на холоду и при нагревании?
20. Почему хлор взаимодействует с бромидами и йодидами металлов и не взаимодействует с фторидами металлов?
21. Охарактеризуйте физические свойства хлороводорода.
22. Как называется раствор хлороводорода в воде?
23. Охарактеризуйте химические свойства хлороводородной (соляной кислоты).
24. Какая реакция является качественной реакцией на хлорид-ион?
25. Какова физиологическая роль соляной кислоты в организме человека?

2.1.2. Халькогены

Общая характеристика

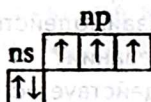
Главную подгруппу VI группы образуют элементы кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po), имеющие групповое название «халькогены», что в переводе означает «рудобразователи».

Строение внешнего электронного слоя атомов этой подгруппы ns^2np^4 . Одинаковая структура валентного уровня обуславливает сходство халькогенов: все они относятся к семейству p-элементов, являются неметаллами (кроме полония). Имея на внешнем слое по 6 электронов, атомы данных элементов присоединяют недостающие до октета 2 электрона, и в соединениях проявляют низшую степень окисления, равную - 2.

Сера, селен, теллур и полоний образуют также устойчивые соединения, в которых они проявляют положительные степени окисления.

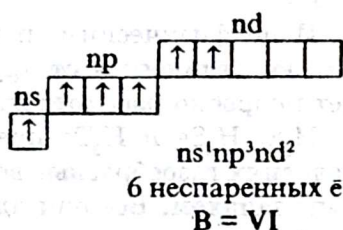
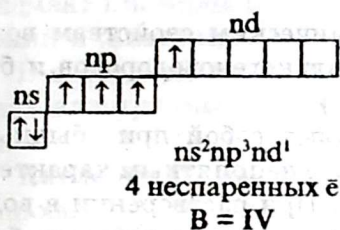
Кислород по электроотрицательности уступает фтору, поэтому в единственном соединении OF_2 его степень окисления положительна (+2). В подавляющем большинстве соединений кислород имеет постоянную степень окисления, равную -2.

Электронно-графическая формула атомов халькогенов в основном (невозбужденном) состоянии:



Наличие двух неспаренных электронов обуславливает типичную для всех халькогенов валентность, равную II.

У атомов всех халькогенов (кроме кислорода) в возбужденном состоянии может увеличиваться число неспаренных электронов за счет перехода электронов с np- и ns-подуровней на свободный nd-подуровень. При этом возможны следующие валентные состояния атомов:



Так как у атома кислорода валентными являются электроны второго уровня, не имеющие d-подуровня, то для атомов кислорода переход в возбужденное состояние невозможен. Поэтому кислород имеет постоянную валентность II.

Сера, селен и теллур в соединениях с кислородом проявляют степени окисления +4 и +6. Эти элементы образуют оксиды типа ЭO_2 и ЭO_3 , которые имеют кислотный характер. Соответствующие гидроксиды являются кислотами (табл. 17).

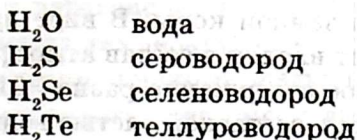
Таблица 17

Оксиды и гидроксиды серы, селлена, теллура

Степень окисления +4		Степень окисления +6	
Оксиды	Кислоты	Оксиды	Кислоты
SO_2 (газ)	H_2SO_3 сернистая	SO_3 (ж.)	H_2SO_4 серная
SeO_2 (тв.)	H_2SeO_3 селенистая	SeO_3	H_2SeO_4 селеновая
TeO_2 (тв.)	H_2TeO_3 теллуристая	TeO_3	H_2TeO_4 теллуровая

Из всех кислот, приведенных в табл. 17, к сильным относятся только серная и селеновая кислоты, остальные являются очень слабыми. С ростом степени окисления возрастают и кислотные, и окислительные свойства оксидов и соответствующих кислот.

В соединениях с водородом халькогены проявляют валентность, равную II (степень окисления -2), и образуют халькогеноводороды:



И по физическим, и по химическим свойствам вода сильно отличается от других халькогеноводородов и будет подробно рассмотрена в (§...)

H_2S , H_2Se и H_2Te представляют собой при обычных условиях газообразные вещества с неприятным характерным запахом. Все они ядовиты. При растворении в воде слабо диссоциируют на ионы и поэтому являются слабыми кислотами. Степень диссоциации немного увеличивается при переходе от H_2S к H_2Te . В этом же направлении уменьшается прочность молекул (при нагревании H_2Se и H_2Te разлагаются).

Анионы S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} обладают восстановительными свойствами.

Все соединения селена и теллура ядовиты.

Сравнение свойств элементов главных подгрупп VI и VII групп, а также их соединений, приводит к следующим выводам:

1. У халькогенов неметаллические свойства выражены слабее, чем у галогенов.
2. Кислородные соединения халькогенов (оксиды и кислоты) гораздо более устойчивы, чем у галогенов.
3. Халькогеноводороды (исключая воду) менее полярны и менее прочны, чем галогеноводороды.
4. В подгруппе халькогенов различия между элементами выражены сильнее, чем в подгруппе галогенов.

Наиболее важными в главной подгруппе VI группы являются кислород и сера, а также их соединения.

Кислород и его соединения

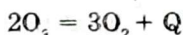
Кислород — самый распространенный на Земле элемент. Атомы кислорода составляют приблизительно половину всей массы земной коры. В виде простого вещества O_2 этот элемент входит в состав атмосферного воздуха, где его объемное содержание равно $\approx 21\%$. В связанном виде он является составной частью воды, различных минералов и горных пород, многих органических веществ.

Элемент кислород составляет 50–85% массы тканей растений и животных.

В свободном состоянии кислород существует в виде двух аллотропных модификаций: O_2 – кислород и O_3 – озон.

Кислород O_2 при обычных условиях – газ без цвета и запаха; $T_{\text{кип.}} = -183^\circ\text{C}$; немного тяжелее воздуха, плотность 1,43. В воде малорастворим: в 1 л ее при н.у. растворяется $\approx 0,07$ г O_2 . Жидкий кислород – подвижная, слегка голубоватая жидкость.

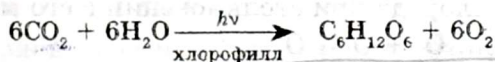
Озон O_3 при обычных условиях – газ синего цвета, с резким запахом; $T_{\text{кип.}} = -112^\circ\text{C}$. Растворимость в воде выше, чем у кислорода. Жидкий озон – вещество темно-синего, почти черного цвета. Взрывоопасен во всех агрегатных состояниях, так как самопроизвольно разлагается с выделением большого количества энергии:



В природе озон существует в верхних слоях атмосферы, образуя очень тонкий так называемый «озоновый слой», который защищает Землю и ее обитателей от губительного ультрафиолетового излучения Солнца.

Получение свободного кислорода

В природе кислород образуется в процессе фотосинтеза в зеленых листьях растений. Поглощая солнечную энергию, растения синтезируют на CO_2 и H_2O глюкозу, выделяя при этом свободный кислород:

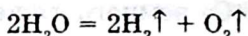


Промышленное получение кислорода связано с извлечением его из воздуха, где O_2 находится в смеси с азотом N_2 , инертными и некоторыми другими газами. Процесс называется «**фракционной перегонкой воздуха**» и заключается в переводе воздуха сначала в жидкое состояние (при низких температурах и высоком давлении), а потом в испарении жидкого воздуха. При этом первым испаряется (отгоняется) из смеси азот, имеющий более

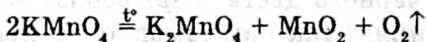
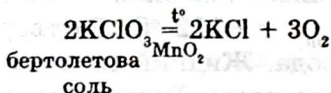
низкую $T_{\text{кип}}$. В остающейся после этого жидкой фракции содержится почти чистый кислород.

Очень чистый кислород получают путем электролитического разложения воды в присутствии электролита (например, щелочи):

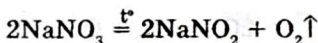
электролиз



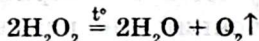
В лабораторных условиях кислород можно получить путем разложения при нагревании неустойчивых соединений, содержащих в своем составе кислород, например:



перманганат калия

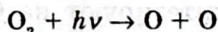


нитрат натрия



пероксид водорода

Озон образуется в верхних слоях атмосферы (на высоте около 50 км) из свободного кислорода. Под влиянием ультрафиолетового облучения молекулы кислорода диссоциируют с образованием атомарного кислорода:



Атомы кислорода при столкновении с его молекулами образуют озон: $\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3$.

В небольших количествах озон образуется в нижних слоях атмосферы во время грозных разрядов.

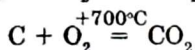
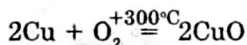
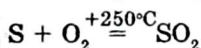
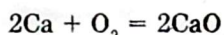
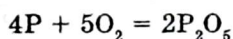
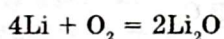
В промышленности озон получают в специальных установках-озонаторах. Через воздух или чистый кислород пропускают электрический ток, который инициирует образование атомарного кислорода. Реакция $\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3$ очень обратима, поэтому выход озона не превышает 10 %.

Химические свойства свободного кислорода

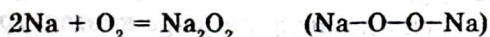
Кислород — одно из самых химически активных веществ. Это обусловлено его высокой окислительной способностью ($O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2}$).

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме инертных газов (He, Ne, Ar), причем со всеми простыми веществами, за исключением галогенов, золота и платиновых металлов, он взаимодействует непосредственно.

При взаимодействии O_2 с простыми веществами — металлами и неметаллами — обычно образуются оксиды, например:

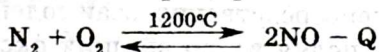


Однако имеются и исключения. Например, при окислении кислородом таких щелочных металлов, как натрий и калий, образуются главным образом пероксиды (а оксиды являются побочным продуктом):



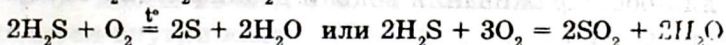
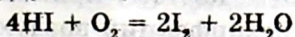
пероксид натрия

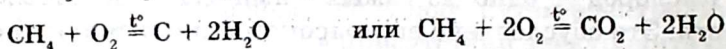
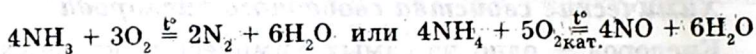
Почти все реакции с участием O_2 экзотермичны, за редким исключением, например:



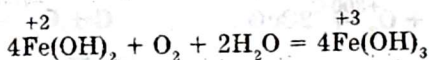
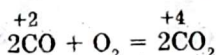
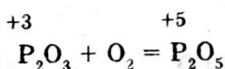
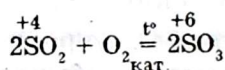
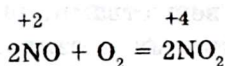
Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является выделение теплоты и света. Такие реакции называются **горением**.

Многие сложные вещества также окисляются кислородом. При взаимодействии O_2 с водородными соединениями неметаллов образуется вода, и неметалл выделяется либо в свободном состоянии, либо в виде своего оксида, в зависимости от условий проведения реакции:

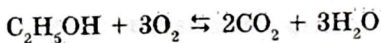




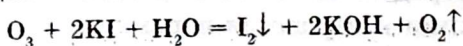
Под действием кислорода низшие оксиды и гидроксиды переходят в соответствующие соединения с более высокой степенью окисления:



В кислороде сгорают практически все органические вещества. Продуктами полного окисления являются, главным образом, углекислый газ и вода. Например, горение этилового спирта на воздухе выражается уравнением:



Еще более сильным окислителем является озон O_3 , так как он образует при разложении атомарный кислород. Озон может непосредственно взаимодействовать даже с галогенами, окисляя их до высших оксидов. Качественно и количественно озон определяют при помощи следующей реакции:



Бумага, смоченная растворами KI и крахмала, моментально синеет, если в воздухе содержится озон (крахмал с I_2 образует окрашенное в синий цвет соединение). Озон ядовит, если его концентрация превышает $1 \cdot 10^{-5} \%$. Он обладает бактерицидным действием, поэтому применяется для обеззараживания воды и дезинфекции воздуха.

Медико-биологическое значение кислорода

Кислород играет исключительно важную роль в природе. При участии кислорода совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание. Окисление кислородом углеводов, жиров и белков служит источником энергии для живых организмов. Важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — гниение и гниение погибших животных и растений; при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном итоге в CO_2 , H_2O и N_2), а последние вновь вступают в общий круговорот. Единственным источником, пополняющим атмосферу кислородом, является жизнедеятельность зеленых растений (процесс фотосинтеза). Поэтому серьезной экологической проблемой является сохранение растительного мира нашей планеты.

Соединения кислорода с водородом

Вода

Вода в природе

Вода — самое распространенное на Земле вещество. Поверхность земного шара на $\frac{3}{4}$ покрыта водой (океаны, моря, озера, ледники). В больших количествах вода также находится в атмосфере и земной коре. Наша планета буквально пропитана водой и окутана водяным паром. Общие запасы свободной воды на Земле составляют 1,4 млрд. км³. Почти столько же воды находится в физически и химически связанном состоянии, например в природных кристаллогидратах: глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, бокситах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

Однако запасы пресной воды, пригодной для питья и бытовых нужд весьма ограничены. Поэтому в настоящее время охрана водных ресурсов и очистка сточных вод стали наиболее актуальными экологическими проблемами, стоящими перед человечеством.

Организмы животных и растений содержат от 50 до 90 % воды. В организме человека она составляет около 65 % от массы тела. Большая часть воды в организме находится внутри клеток (70 %), около 23 % составляет

межклеточная вода, а остальная (7 %) находится внутри кровеносных сосудов и в составе плазмы крови. Потеря организмом человека более 10 % воды может привести к смерти. При продолжительности жизни 70 лет человек потребляет около 25 т воды.

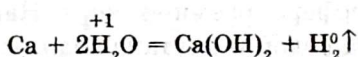
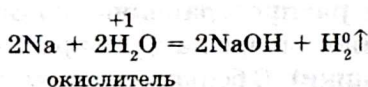
Химические свойства

Вода — одно из наиболее реакционноспособных веществ.

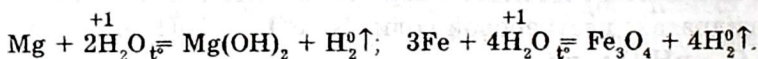
Окислительно-восстановительные свойства

В молекуле воды и водород, и кислород находятся в устойчивых степенях окисления, соответственно +1 и -2. Поэтому вода не обладает сколько-нибудь ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами. Окислительно-восстановительные реакции возможны при взаимодействии воды только с очень активными восстановителями или очень активными окислителями.

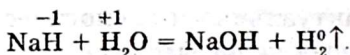
Так, вода при обычной температуре взаимодействует с такими сильнейшими восстановителями, как щелочные и щелочноземельные металлы:



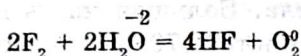
При нагревании возможно взаимодействие воды или водяного пара с менее активными металлами:



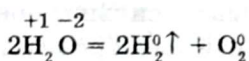
В роли окислителя вода выступает также при взаимодействии с гидридами щелочных и щелочноземельных металлов, являющихся очень сильными восстановителями:



При взаимодействии с таким сильнейшим окислителем, как фтор, вода выступает в роли восстановителя:

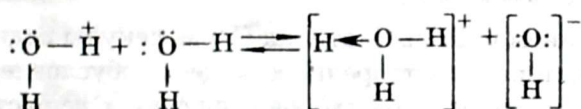


При температуре выше 1000°C водяной пар разлагается на водород и кислород, т. е. происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс:

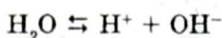


Кислотно-основные свойства

Для жидкой воды характерна самоионизация. Молекулы ее взаимно влияют друг на друга. Тепловое движение частиц вызывает ослабление и гетеролитический разрыв связей O—H в отдельных молекулах воды. При этом протон присоединяется к атому кислорода соседней молекулы воды по донорно-акцепторному механизму:



В сущности, ион гидроксония является гидратированным ионом водорода $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, поэтому упрощенно процесс ионизации воды обычно выражают следующим уравнением:

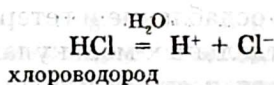


Таким образом, при ионизации одновременно образуются ионы H^+ и OH^- , т.е. вода является **амфотерным электролитом**. Но степень ионизации воды незначительна. При комнатной температуре примерно лишь одна из 10^8 молекул воды находится в диссоциированной форме, что подтверждается весьма низкой электропроводностью чистой воды. Вода — **очень слабый электролит**, ее константа диссоциации и ионное произведение при 25°C равны:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}; \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

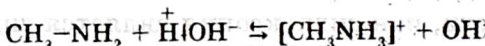
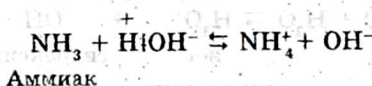
Концентрация ионов H^+ и OH^- в воде равны 10^{-7} моль/л. Поэтому вода не проявляет сколько-нибудь выраженных кислотных или основных свойств.

Однако вода оказывает сильное ионизирующее действие на растворенные в ней электролиты. Под действием диполей воды полярные ковалентные связи в молекулах растворенных веществ превращаются в ионные, в результате чего растворы многих веществ в воде проявляют кислотные свойства:



уксусная кислота

Присоединением протона (катиона H^+) молекулы воды к молекулам некоторых растворенных веществ обусловлены основные свойства водных растворов следующих веществ:



Метиламин

Реакции гидратации

Полярность и малые размеры молекул определяют ее сильные гидратирующие свойства.

Гидратация — это присоединение воды к веществу.

а) Гидратация ионов

При растворении в воде электролитов образующиеся в результате электролитической диссоциации ионы присоединяют определенное число молекул воды и существуют в растворе в виде гидратированных ионов. Прочность связей между ионом и молекулами воды зависит от природы иона, его заряда, размера, строения электронной оболочки, а также от концентрации и температуры раствора.

Некоторые ионы образуют столь прочные связи с молекулами воды, что их гидратированные ионы могут существовать не только в растворе, но и в твердом состоянии. Этим объясняется образование кристаллогидратов типа медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др., а также большого числа аквакомплексов, например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_4$ и др.

б) Гидратация оксидов

При гидратации кислотных оксидов образуются кислоты:



При гидратации основных оксидов образуются основания:



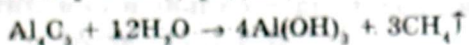
Реакции гидролиза

Гидролизом называется процесс разложение веществ в результате обменного взаимодействия между молекулами вещества и молекулами воды.

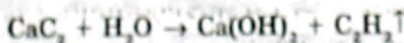
а) Гидролиз солей

Подробно гидролиз солей рассматривался при изложении соответствующей темы.

б) Гидролиз карбидов металлов является одним из способов получения углеводородов:



карбид алюминия метан



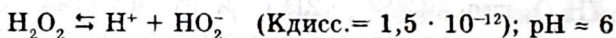
карбид кальция ацетилен

Пероксид водорода

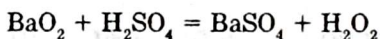
Кроме воды, существует еще одно соединение водорода с кислородом. Это пероксид водорода H_2O_2 , представляющий собой бесцветную жидкость с $T_{\text{пл}} = -0,41^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 150,2^\circ\text{C}$ и плотностью $1,45 \text{ г/см}^3$. В чистом (свободном от воды виде) H_2O_2 очень взрывоопасен. В продажу

поступает обычно 30% -ный водный раствор, называемый пергидролем, или 3% -ный раствор.

Раствор пероксида водорода имеет кислую реакцию, что обусловлено диссоциацией его молекул по типу слабой кислоты:



Некоторые пероксиды металлов, например Na_2O_2 , BaO_2 , можно рассматривать как соли слабой кислоты пероксида водорода. Из них можно получать H_2O_2 действием более сильных кислот:



Пероксиды характеризуются наличием в молекулах перекисной цепочки из атомов кислорода:



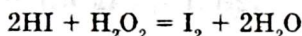
Пероксиды металлов рассматриваются как соли слабой кислоты – пероксида водорода H_2O_2 (ст. окисления кислорода -1)



Раствор пероксида водорода обнаруживает слабокислую реакцию среды ($\text{pH} \approx 6$).

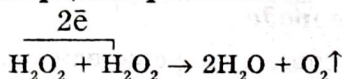
Пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

Пероксид водорода – сильный окислитель.



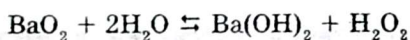
Восстановительные свойства менее характерны.

Вследствие двойственности окислительно-восстановительного характера пероксида водорода, он вступает в реакции диспропорционирования:

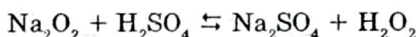


Для пероксидов характерны следующие химические свойства:

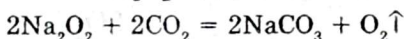
1) Пероксиды взаимодействуют с водой (гидролиз), обнаруживая сильнощелочную реакцию среды:



2) взаимодействует с кислотами (даже угольной):



3) взаимодействие Na_2O_2 с двуокисью углерода по схеме:



служит основой применения пероксида натрия в качестве источника кислорода (на подводных лодках).

Применение H_2O_2 в медицине

Раствор пероксида водорода (2,7–3,3 %) является фармакопейным препаратом, применяется как бактерицидное и кровоостанавливающее средство.

Бактерицидное действие объясняется разложением H_2O_2 в тканях под действием фермента каталазы с освобождением молекулярного кислорода, окисляющего различные органические соединения (в частности, белки протоплазмы микроорганизмов), что приводит к гибели микроорганизмов.

Кровоостанавливающее действие H_2O_2 объясняется обильным образованием пузырьков кислорода, на поверхности которых ускоряется процесс перехода фибриногена в фибрин. Образующаяся при разложении H_2O_2 пена уносит с поверхности кожи и из раневых полостей частички инородных тел, сгустки крови, гноя, способствуя механическому очищению ран.

Сера и ее соединения

Относительная электроотрицательность серы намного ниже, чем у кислорода, поэтому в сравнении с ним окислительная способность серы в значительной мере ослаблена.

Тем не менее, сера образует устойчивые соединения с водородом и металлами, в которых находится в степени окисления -2 . Но, в отличие от кислорода, сера существует в соединениях и в положительной степени окисления. К наиболее важным соединениям, образуемым се-

рой в различных степенях окисления, относится следующие:



H_2S ,
сульфиды
 Me_xS_y



S,
свободная



SO_2 ,
 H_2SO_3 ,
сульфиты
 $Me_x(SO_3)_y$



SO_3 ,
 H_2SO_4 ,
сульфаты
 $Me_x(SO_4)_y$

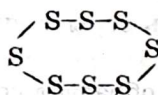
В природе сера встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в виде различных соединений, главным образом в виде сульфидов металлов Me_xS_y . Сера также содержится в небольших количествах в организмах растений и животных. Общее содержание серы в земной коре составляет около 0,1 %.

Аллотропия свободной серы

В виде простого вещества сера имеет большое число аллотропных модификаций, различающихся между собой составом и строением молекул. Число атомов в молекулах различных аллотропов серы изменяется в широком диапазоне — от 3 до 20; молекулы могут иметь циклическое и линейное строение.

Наиболее устойчивы 3 модификации серы: ромбическая (α)- S_8 ; моноклинная (β)- S_8 и пластическая (полимерная).

В обычных условиях сера существует в виде ромбической модификации. Ее молекулы содержат по 8 атомов серы, соединенных одинарными ковалентными связями в замкнутый цикл:

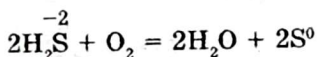
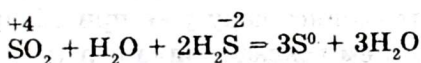


Ромбическая сера — твердое кристаллическое вещество желтого цвета, практически нерастворимое в воде, но хорошо растворимое в сероуглероде CS_2 и ацетоне.
 $T_{кип.} = +112 \text{ }^\circ\text{C}$.

При температуре выше 95 °С ромбическая сера превращается в моноклинную модификацию. Расплавы серы содержат почти все ее аллотропы.

Получение серы осуществляется на ее природных месторождениях. В подземные отложения серы под давлением нагнетают перегретую воду, которая расплавляет серу. Затем подают сжатый воздух, заставляющий жидкую серу подниматься на поверхность по специально проложенным трубам. Получаемая сера имеет высокую степень чистоты (~ 99,5 %).

В лабораторных условиях свободную серу можно получить из ее соединений с помощью окислительно-восстановительных реакций, например:

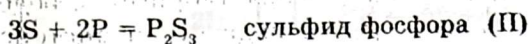
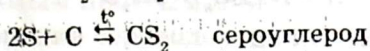
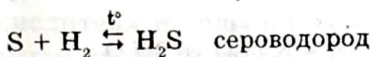
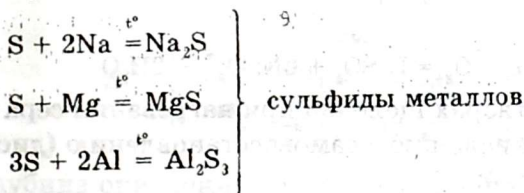


Химические свойства серы

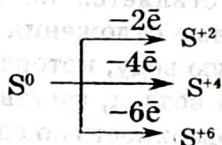
Сера — химически активный неметалл. Известны ее соединения почти со всеми элементами, кроме инертных газов, золота и платиновых металлов.

При взаимодействии с простыми веществами, образованными элементами с меньшей ЭО, сера проявляет окислительные свойства: $\text{S}^0 + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{-2}$

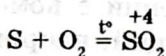
Примеры реакций:



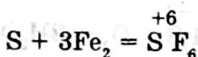
При взаимодействии с простыми веществами, образованными элементами с большей ЭО, сера проявляет восстановительные свойства:



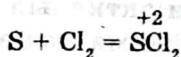
Так, сера горит на воздухе голубоватым пламенем, при этом образуется диоксид серы:



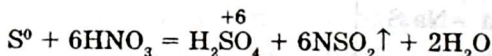
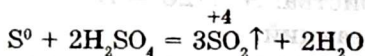
Фтор воспламеняет серу уже при обычной температуре с образованием гексафторида серы:



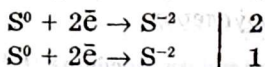
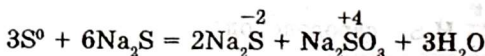
Хлор и бром реагируют с серой при небольшом нагревании с образованием галогенидов, например:



Сера может быть окислена не только простыми веществами, но и некоторыми сложными, например, концентрированными серной и азотистой кислотами:



В водных растворах щелочей при нагревании сера подвергается самоокислению – самовосстановлению (диспропорционированию):



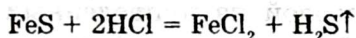
Сероводород. Сероводородная кислота и ее соли

Сероводород H_2S – бесцветный, сильно ядовитый газ с неприятным запахом; $T_{\text{пл.}} = -85^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип.}} = -60^\circ\text{C}$. Растворимость H_2S в воде невелика (при комнатной температуре в одном объеме воды растворяется 2,5 объема H_2S).

В природе сероводород образуется в больших количествах за счет биохимических процессов.

Бактерии, производящие H_2S являются самыми древними организмами на Земле. Сероводород содержится также в вулканических газах и в водах минеральных источников.

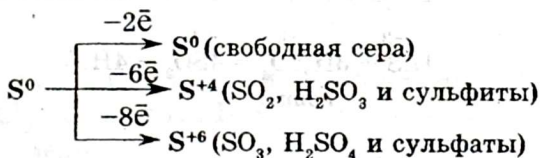
В промышленности и в лаборатории сероводород получают действием сильных кислот на сульфиды металлов, например:



Химические свойства сероводорода определяются, с одной стороны, его *высокой восстановительной способностью*, а с другой стороны, *кислотными свойствами его водных растворов*.

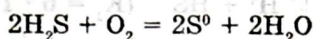
Восстановительные свойства

Атом серы в молекуле H_2S находится в низшей степени окисления (-2), поэтому под действием окислителей довольно легко теряет электроны и повышает свою степень окисления:

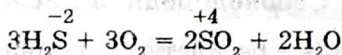


Глубина окисления сероводорода зависит от активности окислителя и условий взаимодействия.

Самым простым примером этого типа реакций является горение сероводорода на воздухе:

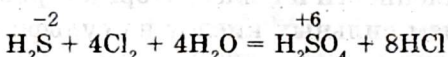
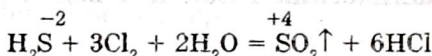
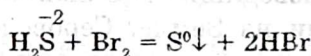


(при ограниченном доступе воздуха)



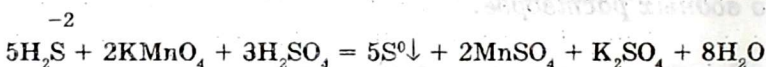
(в избытке воздуха)

При взаимодействии H_2S с галогенами образуются различные продукты окисления сероводорода в зависимости от условий: температуры, концентрации окислителя, концентраций H_2S в растворе. Например:

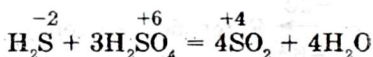
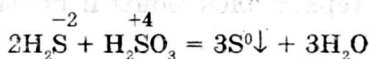


Протекание первой из приведенных реакций легко обнаружить по обесцвечиванию бромной воды, имеющей обычно желто-бурю окраску.

При пропускании H_2S в фиолетовый раствор перманганата калия последний также обесцвечивается:



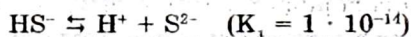
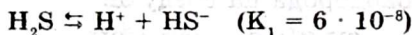
Сероводород способен восстанавливать серу, входящую в состав сернистой и концентрированной серной кислоты:



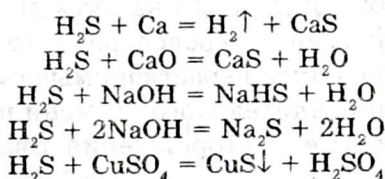
конц.

Кислотные свойства

Подобно галогеноводородам HNaI , сероводород при растворении в воде диссоциирует с образованием ионов водорода:



Однако, как показывают константы диссоциации, сероводородная кислота, в отличие от галогеноводородных кислот является слабой кислотой. Тем не менее, она проявляет все общие свойства кислот, реагируя с металлами (довольно активными), с оксидами металлов, основаниями и некоторыми солями, например:

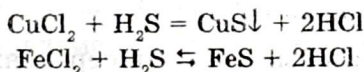


Взаимодействие сероводорода с растворимыми солями имеет важное значение как в лабораторной практике, так и в природных процессах.

В химических лабораториях эти реакции используют для качественного анализа катионов металлов и их разделения. Основано это на различной растворимости сульфидов металлов в воде и в кислотах, а также на характерной окраске многих сульфидов. В качестве примера приведем данные о растворимости некоторых сульфидов:

$\underbrace{\text{Na}_2\text{S}, \text{K}_2\text{S}, (\text{NH}_4)_2\text{S}}_{\text{растворяются в воде и кислотах}}$	$\underbrace{\text{FeS}, \text{MnS}, \text{ZnS}}_{\text{не растворяются в воде, но растворяются в кислотах}}$	$\underbrace{\text{CuS}, \text{HgS}, \text{PbS}}_{\text{не растворяются ни в воде, ни в кислотах (кроме азотной)}}$
---	---	---

Например, если в водный раствор смеси двух солей CuCl_2 и FeCl_2 пропустить H_2S , то выпадет в осадок только сульфид меди:



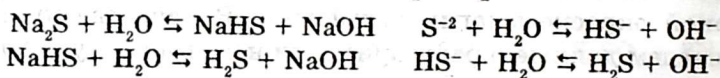
Осадок FeS не выпадает, так как он взаимодействует с образующейся HCl , т.е. вторая реакция является обратной.

Реакции сероводорода с растворимыми солями металлов широко осуществляются в природе и являются при-

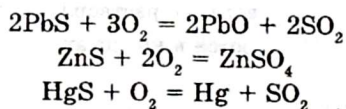
чиной образования залежей сульфидных минералов. Суть этих процессов состоит в следующем. Как уже указывалось, H_2S образуется в природе за счет бактериальной деятельности, а также выделяется из недр Земли в составе подземных газов. Воды (подземные и поверхностные) несут с собой массу различных катионов металлов в виде их растворимых солей. Если на пути движения встречается мощный источник сероводорода, то катионы металлов, образующие с ним нерастворимые сульфиды, осаждаются. В течение длительного времени постепенно образуются сульфидные месторождения цветных и редких металлов.

Будучи двухосновной, сероводородная кислота образует два ряда солей — сульфиды и гидросульфиды. В отличие от большинства сульфидов, гидросульфиды хорошо растворяются в воде.

Сульфиды и, в меньшей степени гидросульфиды в водных растворах подвергаются гидролизу, так как они образованы слабой кислотой. Например:



При прокаливании на воздухе сульфиды превращаются в оксиды, иногда в сульфаты, а иногда выделяют свободный металл:



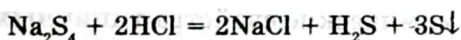
При высоких температурах (порядка $1200\text{ }^{\circ}C$) многие сульфиды восстанавливаются углем до металла, на чем основано получение свинца, цинка, меди в промышленности.

Некоторые сульфиды имеют переменный состав. Полусульфиды, например, железо (II) образует несколько сульфидов, из которых наиболее важны FeS (сульфид железа) и FeS_2 (дисульфид железа). Объясняется это тем, что атомы серы в составе сульфидов могут образовывать между собой ковалентные связи (так называемые «суль-

фидные мостики»). Графическая формула FeS_2 выглядит следующим образом:

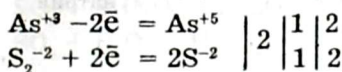
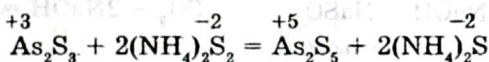


Для натрия известны полисульфиды переменного состава от Na_2S_2 до Na_2S_5 . Если к желтому раствору полисульфида приливать соляную кислоту, происходит полное разложение многосернистых металлов с образованием H_2S и S .



Сера выделяется в виде мелкого белого осадка, алхимики называли ее *серным молоком*. При сплавлении серы с поташом K_2CO_3 получается смесь полисульфидов в виде зеленовато-коричневой массы, хорошо растворимой в воде, с сильнощелочной реакцией. Этот продукт был известен еще алхимикам, которые называли его *серной печенью*.

Полисульфиды являются окислителями:



Оксиды серы

Сера с кислородом образует несколько оксидов, но устойчивыми являются только два: SO_2 — оксид серы (IV) и SO_3 — оксид серы (VI). В свойствах этих соединений имеются и сходство, и различие.

Как оксиды типичного неметалла, они оба имеют кислотный характер, более выраженный у SO_3 . Но разная степень окисления атома серы в SO_2 и SO_3 обуславливает существенное различие в окислительно-восстановительных свойствах этих соединений.

Физические свойства

SO_2 (сернистый газ, сернистый ангидрид) — бесцветный газ с резким запахом, ядовит. Тяжелее воздуха бо-

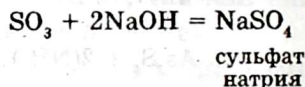
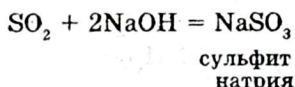
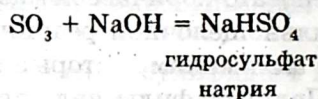
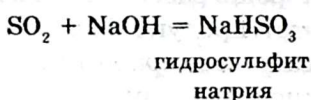
лее, чем в два раза. Хорошо растворяется в воде. При комнатной температуре в одном объеме растворяется около 40 объемов SO_2 .

SO_3 (серный ангидрид) – бесцветная жидкость, которая при температуре ниже 17°C превращается в белую кристаллическую массу. Очень хорошо поглощает влагу (гигроскопичен). Растворяется в воде с выделением большого количества тепла.

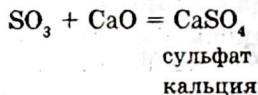
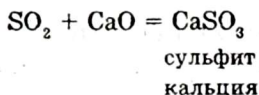
Кислотные свойства

Проявляя химические свойства **типичных кислотных оксидов**, сернистый и серный ангидрид взаимодействуют:

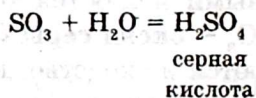
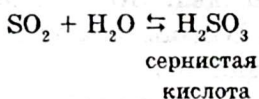
а) с основаниями, образуя два типа солей: кислые и средние:



б) с основными оксидами



в) с водой

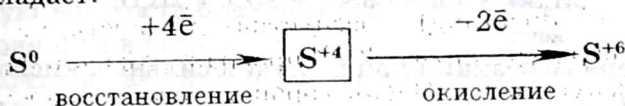


Взаимодействие SO_2 с водой является обратимой реакцией, равновесие которой сильно смещено в сторону SO_2 и H_2O . В свободном состоянии сернистая кислота не выделяется.

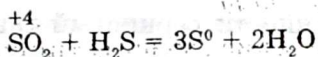
Окислительно-восстановительные свойства

Сернистый ангидрид. В молекулах SO_2 атомы серы имеют промежуточную степень окисления (+4), поэтому

сернистый ангидрид сочетает в себе **и окислительную, и восстановительную способность**, причем последняя преобладает.

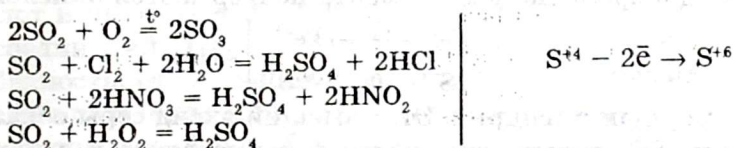


Как окислитель SO_2 реагирует с более сильными восстановителями, например:

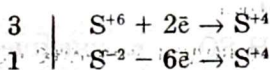
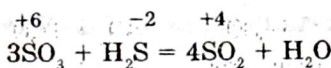


Окислительные свойства SO_2 проявляются и в том, что он способен обесцвечивать органические красители. На этой способности основано применение сернистого газа для отбеливания шерсти, шелка и других материалов.

Как восстановитель SO_2 реагирует с более сильными окислителями, например:



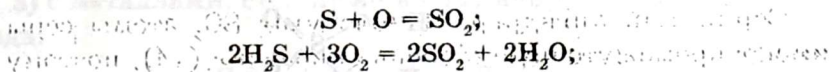
Серный ангидрид. В молекулах SO_3 атомы серы находятся в высшей степени окисления, поэтому этот оксид проявляет только **сильные окислительные свойства**, при этом он обычно восстанавливается до SO_2 :



Получение

Сернистый газ. Существует много реакций, в результате которых можно получить SO_2 :

1) окисление серы и сероводорода:



Физические свойства

Безводная H_2SO_4 представляет собой бесцветную масляную жидкость без запаха, при температуре $\sim 10^\circ C$ переходящую в твердое состояние. $T_{\text{кип.}} = 280^\circ C$. Плотность ее почти в два раза превышает плотность воды.

Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. При растворении концентрированной серной кислоты в воде выделяется большое количество тепла, поэтому ее надо постепенно и осторожно приливать в воду (а не наоборот!) и перемешивать раствор. Серная кислота разъедает кожу, бумагу, ткань.

Раствор серной кислоты с содержанием H_2SO_4 менее 70 % обычно называют **разбавленной серной кислотой**, а более 70 % – **концентрированной серной кислотой**.

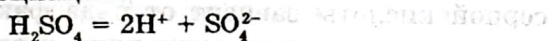
Химические свойства

Серная кислота является типичным представителем кислот и проявляет все химические свойства этого класса соединений. Наряду с этим есть очень характерная особенность, отличающая ее от большинства других кислот. Это поведение H_2SO_4 в окислительно-восстановительных процессах. Анион SO_4^{2-} , содержащий серу в высшей степени окисления S^{+6} , проявляет сильные окислительные свойства **только в концентрированной серной кислоте**. В разбавленной H_2SO_4 анион свою окислительную способность утрачивает.

Поэтому при взаимодействии серной кислоты с веществами-восстановителями характер продуктов реакции зависит от концентрации кислоты.

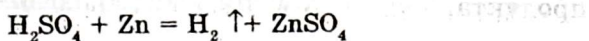
Реакции с участием разбавленной серной кислоты

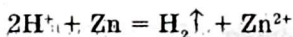
В разбавленных водных растворах серная кислота находится в виде ионов, образующихся в результате электролитической диссоциации:



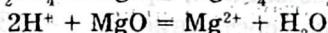
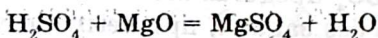
Разбавленная серная кислота взаимодействует:

а) с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:

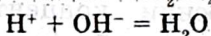
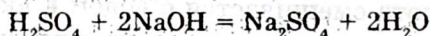




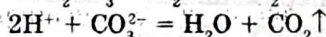
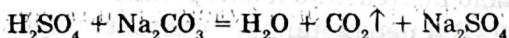
б) с оксидами металлов:



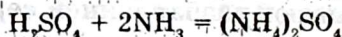
в) с основаниями:



г) с солями более слабых и более летучих кислот:



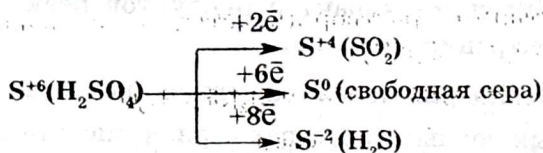
д) с аммиаком:



Сокращенные ионные уравнения показывают, что все реакции с участием разбавленной серной кислоты осуществляются за счет ионов водорода H^+ .

Реакции с участием концентрированной серной кислоты

Концентрированная серная кислота благодаря своему аниону SO_4^{2-} окисляет многие простые и сложные вещества, которые могут выступать в роли восстановителя. При этом серная кислота восстанавливается и превращается в соединения, содержащие серу в более низких степенях окисления:



Образование того или иного продукта восстановления серной кислоты зависит от ряда факторов, из которых главными являются: активность восстановителя, температура проведения реакции и степень концентрации кислоты. Иногда одновременно могут образовываться все три продукта.

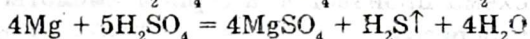
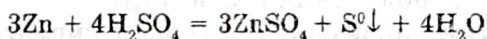
Окисление металлов. Эти реакции для отдельных металлов подробно рассматривались ранее. Систематизируем основные сведения по этому вопросу:

1) Конц. H_2SO_4 растворяет не только металлы, стоящие в ряду активности до водорода, но и некоторые металлы, стоящие после водорода, например Cu , Hg , Ag :



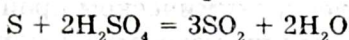
2) При взаимодействии конц. H_2SO_4 с металлами H_2 не выделяется, так как в роли окислителя выступает не ион H^+ , а анион SO_4^{2-} .

3) Менее активные металлы восстанавливают серную кислоту до SO_2 , более активные — до свободной серы или до H_2S , например:

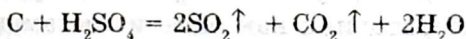


4) Конц. H_2SO_4 при обычной температуре растворяет («пассивирует») металлы Al , Cr , Fe . При нагревании эти металлы медленно растворяются, при этом образуются соли со степенью окисления металлов +3. Соответствующие уравнения реакции приводятся в параграфах, посвященных этим металлам.

Окисление неметаллов. Концентрированная H_2SO_4 окисляет некоторые неметаллы (серу, углерод и др.), восстанавливаясь при этом до SO_2 :



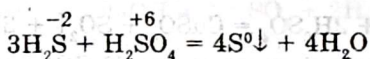
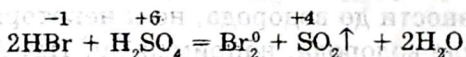
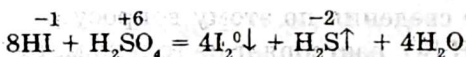
конц.



конц.

Окисление сложных веществ. Концентрированная H_2SO_4 взаимодействует с рядом веществ, с которыми разбавленная H_2SO_4 реагировать не может. Например, она взаимодействует с галогеноводородами и халькогеноводородами, растворы которых сами являются кислотами. Реакции оказываются возможными потому, что в конц. H_2SO_4 анион является окислителем, а у галогеноводородных и халькогеноводородных кислот анионы являются

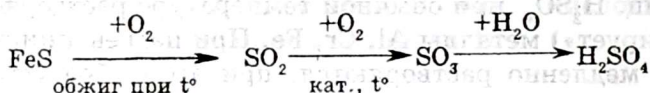
восстановителями. В качестве примера приведем следующие реакции:



Получение и применение серной кислоты

В промышленности серную кислоту получают из железного (серного) колчедана, или пирита. Процесс происходит в 3 стадии, две из которых подробно рассмотрены выше (способы получения SO_2 и SO_3).

Общая схема производства серной кислоты выглядит следующим образом:



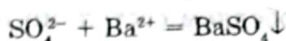
Практически получают серную кислоту в виде олеума — раствора серного ангидрида SO_3 в серной кислоте.

Серная кислота — очень важный продукт химической промышленности, производимый в больших количествах. Ее используют для получения многих других химических веществ, в электрохимическом производстве, в органическом синтезе для производства лекарств, красителей, полимеров и т.д. Серную кислоту используют во всех химических лабораториях как один из незаменимых реактивов.

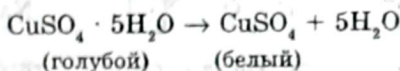
Соли серной кислоты

Серная кислота образует **кислые соли (гидросульфаты)** и **средние соли (сульфаты)**. Наибольшее практическое значение имеют средние соли. Большинство сульфатов растворимо в воде. Мало растворим в воде сульфат кальция CaSO_4 , еще менее — сульфат свинца (II) PbSO_4 и практически нерастворим сульфат бария BaSO_4 . После-

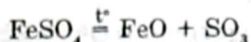
дняя соль нерастворима также в кислотах, поэтому образование белого осадка сульфата бария при взаимодействии катионов бария (в виде растворимых солей бария, например BaCl_2) с серной кислотой и ее растворимыми солями является качественной реакцией на сульфат-ион:



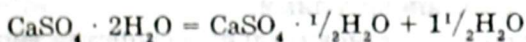
Для сульфатов характерно образование кристаллогидратов, которые часто называют купоросами: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос и т.д. При нагревании они легко выделяют кристаллизационную воду:



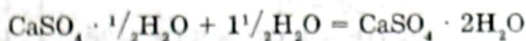
Безводные сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов не разлагаются даже при сильном нагревании. Сульфаты тяжелых металлов разлагаются при температуре ниже 1000°C с образованием соответствующих оксидов, например:



Из солей серной кислоты большое практическое значение имеет гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При его нагревании до $150\text{--}170^\circ\text{C}$ происходит частичная дегидратация (отщепление воды):



с образованием алебаstra. При замешивании алебаstra с водой в жидкое тесто оно быстро затвердевает, образуя камневидную массу, в результате протекания обратной реакции:



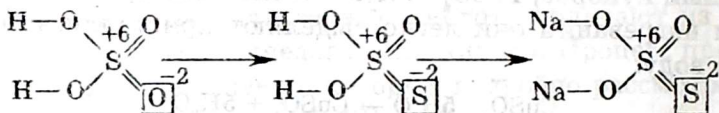
На этом свойстве основано использование алебаstra в строительстве, а также в медицинской практике для накладывания гипсовых повязок.

На практике также широко используются медный и железный купоросы (в частности, в сельском хозяйстве) и другие соли серной кислоты.

Тиосерная кислота и ее соли

Если в кислородной кислоте часть атомов кислорода или весь кислород заменить серой, то полученная кислота называется *тиокислотой*, а ее соль — *тиосолью* (от греч. «тион» — сера). Тиосерная кислота (или серноватистая кислота) в свободном состоянии не получена.

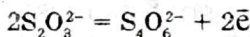
Тиосерную кислоту можно рассматривать как серную кислоту, в молекуле которой один атом кислорода замещен серой: ее натриевая соль *тиосульфатом натрия*.



серная кислота тиосерная кислота тиосульфат натрия

В молекуле тиосерной кислоты и ее солях атомы серы имеют различную степень окисления: один атом со степенью окисления +6, а другой — со степенью окисления -2.

Тиосульфаты являются восстановителями и окисляются по следующей схеме:

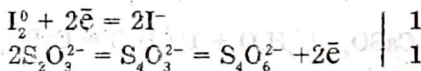
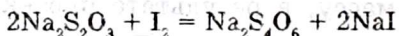


тиосульфат-ион тетрагексафторид-ион

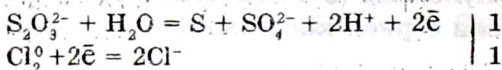
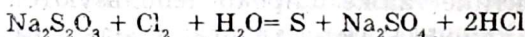
Окислительно-восстановительный потенциал этой системы равен 0,15 т. е. тиосульфаты являются довольно сильными восстановителями.

Рассмотрим восстановительные свойства тиосульфатов на следующих примерах:

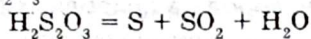
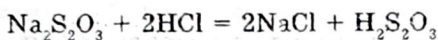
а) взаимодействие тиосульфата натрия с йодом:



б) взаимодействие тиосульфата натрия с хлорной водой (хлор является более сильным окислителем, чем йод, поэтому тиосульфат — ион окисляется до серы):



Сильные кислоты вытесняют из тиосульфата натрия тиосерную кислоту, которая далее разлагается с образованием серы:



белый осадок

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

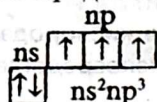
1. Какие элементы относятся к халькогенам?
2. Где расположены халькогены в периодической системе элементов Д.И. Менделеева?
3. Сколько электронов в атомах халькогенов на внешнем электронном слое? Какова общая конфигурация внешнего электронного слоя атомов халькогенов?
4. Сколько неспаренных электронов имеют атомы халькогенов в невозбужденном состоянии?
5. Какую валентность имеет кислород? Почему валентность кислорода является постоянной величиной?
6. Какую валентность могут проявлять сера, селен и теллур?
7. Какова общая форма водородных соединений элементов подгруппы халькогенов?
8. Что образуется при растворении халькогенов в воде?
9. Как называются халькогеноводородные кислоты, какая из них наиболее сильная?
10. Какие оксиды характерны для халькогенов? Какие кислоты им соответствуют?
11. Напишите молекулярные и графические формулы селенистой и селеновой кислот. Какая из них более сильная?
12. Какие степени окисления может иметь кислород в своих соединениях? Какая из степеней окисления для него наиболее характерна?
13. Какие аллотропные модификации образует кислород?
14. Каковы физические свойства простого вещества кислорода?
15. Как получают кислород в промышленности?
16. Каковы лабораторные способы получения кислорода?
17. С какими простыми веществами кислород непосредственно не взаимодействует?

18. Какие реакции называются реакциями горения?
19. К какому классу относятся вещества, которые обычно образуются при окислении кислородом металлов и неметаллов?
20. Какова роль кислорода в природных процессах?
21. Какое применение в промышленности находит кислород?
22. Охарактеризуйте положение серы в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.
23. Какие степени окисления характерны для серы в соединениях?
24. Охарактеризуйте физические свойства серы.
25. В каком виде сера находится в природе?
26. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства сероводородной кислоты.
27. Дайте краткую характеристику солей сероводородной кислоты.
28. Что является качественной реакцией на сероводородную кислоту и ее растворимые соли?
29. Охарактеризуйте физические свойства серной кислоты.
30. Какие свойства имеет разбавленная серная кислота?
31. Чем обусловлено различие окислительных свойств разбавленной и концентрированной серной кислоты?
32. Чем отличается действие разбавленной и концентрированной серной кислоты на металлы?

2.1.3. Главная подгруппа V группы

Общая характеристика элементов


Главную подгруппу V группы составляют p-элементы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Атомы этих элементов имеют на внешнем энергетическом уровне по 5 электронов, из которых два спаренных находятся на s-подуровне, а три неспаренных на p-подуровне. Таким образом, строение внешнего электронного слоя представляется следующим образом :



(n – номер уровня, совпадающий с номером периода, в котором находится данный элемент)

Одинаковое строение внешнего электронного слоя атомов обуславливает ряд общих характеристик рассматриваемых элементов. Высшая степень окисления в соединениях равна +5 (все 5 валентных электронов смещаются к более электроотрицательным атомам); низшая степень окисления равна -3 (атомы могут смещать к себе от менее электроотрицательных атомов недостающие до завершения октета 3 электрона). В связи с этим высшие оксиды имеют общую формулу R_2O_5 , а водородные соединения - RH_3 . Из промежуточных степеней окисления +3 является общей для всех элементов.

Изменение свойств элементов по мере увеличения атомного радиуса (сверху вниз по подгруппе) происходит гораздо более резко, чем в главных подгруппах VII и VI групп. Первые два элемента (азот и фосфор) являются типичными неметаллами, мышьяк уже проявляет признаки металличности, значительно усиливающиеся у сурьмы и висмута, которые принадлежат к металлам. Эти различия проявляются как в свойствах простых веществ, образуемых элементами, так и в свойствах сложных веществ, прежде всего оксидов и гидроксидов:

N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
HNO_3	HPO_2	$HAsO_2$	$Sb(OH)_3$	$Bi(OH)_3$
		(H_3AsO_3)		
кислотные свойства		амфотерные свойства с преобладанием кислотных	амфотерные свойства с преобладанием основных	основные свойства

Аналогичные соединения со степенью окисления элементов +5 имеют более кислотный характер, но их устойчивость снижается с увеличением порядкового номера элемента так, что для сурьмы и висмута они вообще не являются характерными.

Усиление металличности элементов сверху вниз по подгруппе проявляется и в свойствах образуемых ими газообразных водородных соединений. В ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3 - BiH_3$ устойчивость молекул резко уменьша-

ется, висмутин BiH_3 разлагается уже при комнатной температуре. По химическим свойствам они принципиально отличаются от аналогичных водородных соединений галогенов и халькогенов: водные раствора NH_3 и PH_3 обладают слабоосновными свойствами, а не кислотными (как например, HCl и H_2S). Общей важной характеристикой водородных соединений элементов подгруппы азота является их неприятный запах и ядовитые свойства, которые усиливаются в ряду $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3$.

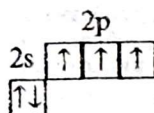
Наиболее распространенными в природе элементами из рассматриваемой подгруппы являются фосфор (0,09 %) и азот (0,03 %) они входят в число **органогенных элементов**.

Содержание As, Sb и Bi в земной коре относительно невелико ($1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \%$).

Азот и его свойства

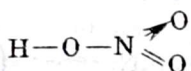
Характеристика элемента

Азот — первый и наиболее важный элемент главной подгруппы V группы, неметалл семейства p-элементов. Заряд ядра атома +7 (равен порядковому номеру элемента в периодической системе). Семь электронов распределены на двух энергетических уровнях; электронная формула атома азота — $1s^2 2s^2 2p^3$. Электронно-графическая формула внешнего электронного слоя:



В связи с отсутствием на втором энергетическом уровне d-подуровня число неспаренных электронов не может увеличиваться за счет перехода атома в возбужденное состояние. Таким образом, максимальная валентность азота ограничена числом валентных атомных орбиталей и не может быть выше IV. Поэтому графические формулы соединений, в которых азот является формально пятивалентным, должны отражать образование атомом азота трех обычных ковалентных связей (за счет трех не-

спаренных р-электронов) и одной донорно-акцепторной связи (за счет неподеленной пары электронов на 2s-подуровне). Например, графическая формула азотной кислоты HNO_3 должна быть записана так:



По величине относительной электроотрицательности азот уступает лишь фтору и кислороду и в соединениях с ними проявляет положительные степени окисления (от +1 до +5).

В соединениях с менее электроотрицательными элементами (металлами, водородом) азот имеет степень окисления -3.

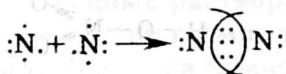
Элемент азот образует одно простое вещество — N_2 (молекулярный, или свободный азот), а также входит в состав сложных неорганических и органических веществ. Из неорганических соединений азота наиболее важными являются следующие вещества:

Степень окисления	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Химические соединения	NH_3	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
	нитриды Na_3N , Ca_3N_2				HNO_2		HNO_3
	соли аммония NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$				нитриты: KNO_2 , NaNO_2		нитраты: KNO_3 , NaNO_3

В природе основная часть азота находится в свободном состоянии (N_2). Из неорганических соединений азота только натриевая селитра (нитрат натрия NaNO_3) в виде пластов имеется на побережье Тихого океана в Чили. В составе сложных органических соединений (белков, нуклеиновых кислот и др) азот присутствует во всех живых организмах.

Свободный азот. Физико-химические свойства и получение

Молекулы азота N_2 состоят из двух атомов, связанных между собой тройной ковалентной неполярной связью:



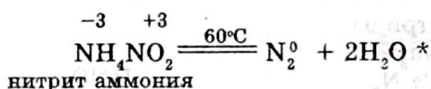
Эта связь, очень прочная, разрывается лишь при очень высоких температурах ($> 3000^\circ C$).

Взаимодействие же между молекулами азота очень слабое, поэтому азот имеет низкие $T_{пл.}$ ($-210^\circ C$) и $T_{кип.}$ ($-196^\circ C$). При обычных условиях он представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха и весьма мало растворимый в воде.

Азот является главной составной частью воздуха, в котором содержится его в количестве 78,2 % по объему.

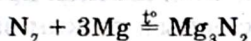
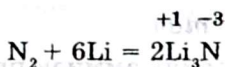
Промышленное получение азота из воздуха осуществляется с помощью физического способа разделения газов, основанного на различии в температурах кипения (*фракционная перегонка воздуха*).

В небольших количествах свободный азот можно получить в лабораторных условиях путем термического разложения некоторых азотсодержащих соединений, например:

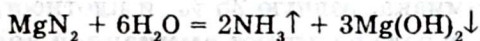


Молекулярный азот — химически малоактивное вещество. Его инертность обусловлена большой прочностью внутримолекулярной связи, разрыв которой требует высокой энергии. При обычной температуре азот взаимодействует только с литием; остальные реакции протекают при высоких температурах и в большинстве случаев являются обратимыми.

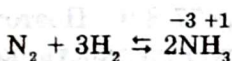
Для азота более характерными являются реакции, в которых он выступает в роли окислителя ($N^0 + 3\bar{e} \rightarrow N^{-3}$). При взаимодействии с активными металлами образуются нитриды:



Нитриды в водных растворах подвергаются необратимому гидролизу, в результате которого выделяется аммиак:

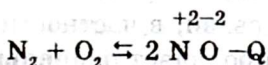


Взаимодействие азота с водородом происходит только при высокой температуре в присутствии катализатора:



Реакция имеет большое практическое значение, но характеризуется высокой обратимостью; для смещения равновесия в сторону образования аммиака применяют давление до ~ 1000 атмосфер (20–30 МПа).

Химические реакции, в которых азот выступал бы в качестве восстановителя, практически не осуществляются. Так, азот непосредственно не взаимодействует с галогенами. Эндотермическая реакция с кислородом протекает очень обратимо при температуре искровых разрядов с образованием небольшого количества оксида азота (II):



Что касается взаимодействия молекулярного азота со сложными веществами, то они являются единичными и имеют уникальный характер. /

Аммиак. Соли аммония

Одним из важнейших соединений азота является аммиак — NH_3 . Три ковалентные связи в молекуле аммиака образуются в результате перекрывания электронных облаков трех р-электронов атома азота и s-электронов трех атомов водорода. Молекула NH_3 имеет пирамидальную форму: в вершине пирамиды находится атом азота, основание составляют атомы водорода.

Физические свойства

При обычных условиях аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом, легче воздуха, очень хорошо растворимый в воде. При комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется около 700 объемов аммиака. Концентрированный раствор имеет массовую долю аммиака, равную 25 %, и плотность 0,91 г/см³. Раствор NH₃ в воде называют аммиачной водой, или нашатырным спиртом.

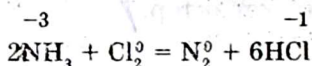
Температура кипения аммиака равна -33,5 °С, а температура плавления -77,8 °С. Поэтому ниже 33 °С аммиак образует бесцветную жидкость, которая является хорошим растворителем со специфическими свойствами.

Химические свойства

Аммиак отличается большой реакционной активностью, обусловленной особенностями строения его молекул. С одной стороны, в аммиаке азот имеет самую низкую степень окисления (-3), поэтому может отдавать электроны и является сильным восстановителем. С другой стороны, атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи, в частности с ионом Н⁺, вследствие чего аммиак проявляет основные свойства.

Аммиак — восстановитель

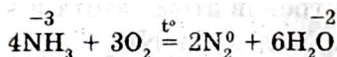
1. Взаимодействие с галогенами:



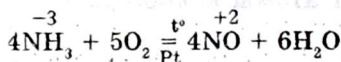
Реакция протекает очень активно; в атмосфере фтора и хлора аммиак воспламеняется.

2. Взаимодействие с кислородом:

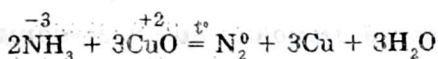
- а) горение аммиака без участия катализатора



- б) окисление аммиака с участием катализатора



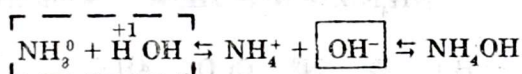
3. Восстановление металлов из их оксидов:



Кислотно-основные свойства аммиака

Аммиак дает щелочную реакцию на лакмус и другие кислотно-основные индикаторы, а также взаимодействуют с кислотами, то есть проявляют **основные свойства**. Причины этого заключается в способности молекул аммиака присоединять к себе протон H^+ по донорно-акцепторному механизму.

В водных растворах аммиака происходит обратимое взаимодействие молекул NH_3 и H_2O между собой, в результате чего устанавливается равновесие, смещенное, однако, в сторону свободных молекул аммиака:

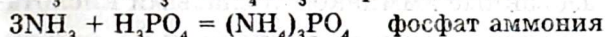
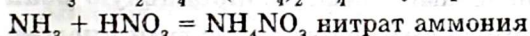
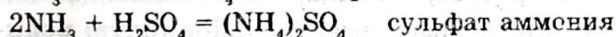
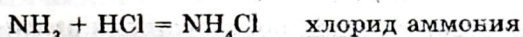


гидроксид аммония

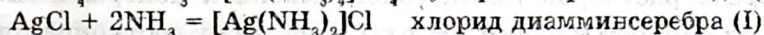
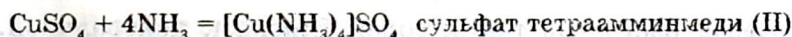
В состоянии равновесия в растворе образуется некоторый избыток гидроксид-ионов OH^- и, следовательно среда приобретает щелочной характер ($\text{pH} > 7$)

Таким образом, **раствор аммиака – слабое основание** ($K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

По этому же механизму происходит **взаимодействие аммиака с кислотами** с образованием солей аммония:



Донорно-акцепторный механизм образования связей лежит в основе взаимодействия аммиака с солями некоторых металлов, в результате чего образуются комплексные соединения (аммиакаты):

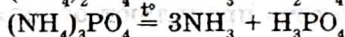
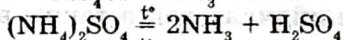
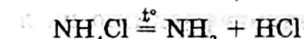


Вследствие протекания подобных реакций в водных растворах аммиака могут растворяться оксиды и гидроксиды некоторых металлов, нерастворимые в воде.

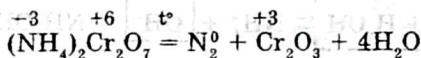
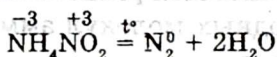
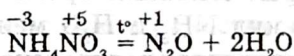
Соли аммония

Разложение солей аммония при нагревании

1. Не окислительно-восстановительное разложение (анион не является окислителем):

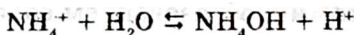


2. Окислительно-восстановительное разложение (анион является окислителем). Происходит реакция внутримолекулярного окисления-восстановления:

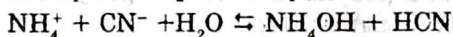
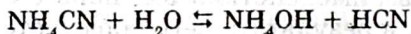


Гидролиз солей аммония

Так как соли аммония образованы слабым основанием — NH_4OH , то они в водных растворах подвергаются гидролизу по катиону, который описывается общим сокращенным ионным уравнением:



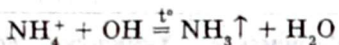
Вследствие этого растворы солей, образованных аммиаком и сильными кислотами, имеют **слабокислую реакцию**. Соли, образованные аммиаком и слабыми кислотами, подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону, например:



Среда растворов таких солей близка к нейтральной. Небольшие отклонения pH от 7 зависят от соотношения констант диссоциации гидроксида аммония и образующейся слабой кислоты.

Качественная реакция на катион NH_4^+

При добавлении щелочи к водному раствору соли аммония происходит взаимодействие гидроксильных ионов с ионами аммония:



При нагревании раствора аммиак улетучивается за счет уменьшения его растворимости, что легко определяется по характерному запаху аммиака или по посинению красной лакмусовой бумаги.

Применение солей аммония

NH_4Cl (нашатырь) применяется в медицине. NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и другие соли используются в сельском хозяйстве в качестве азотных удобрений.

Оксиды азота.

Азотистая и азотная кислоты, их соли

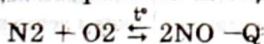
Азот — единственный элемент в своей подгруппе, образующий 5 оксидов, различных по физическим и химическим свойствам. Основные краткие сведения об этих соединениях приводятся в табл. 18.

Наиболее устойчивыми и важными в практическом отношении являются оксиды NO и NO_2 , поэтому их химические свойства и способы получения будут рассмотрены подробнее.

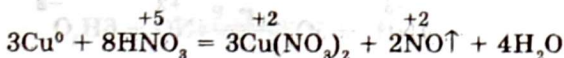
Моноксид азота NO

Способы получения

1) При сильных электрических разрядах (т.е. при очень высокой температуре) образуется из молекулярных азота и кислорода. Реакция обратима и эндотермична:



2) В лаборатории получают при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с не очень активными металлами, например, с медью:

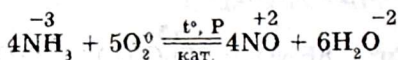


3) В промышленности получают каталитическим окислением аммиака.

Таблица 18

Краткие сведения об оксидах азота

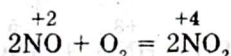
Химическая формула и название	Физические свойства	Химические свойства	Взаимодействие с водой
N_2O оксид азота (I), «веселящий газ»	Газ без цвета, слабый приятный запах, растворим в воде, обладает наркотическим действием	Несолеобразующий оксид При высокой температуре разлагается. $2N_2O \xrightarrow{t} 2N_2 + O_2$	Не взаимодействует
NO оксид азота (II), моноксид азота	Газ без цвета, без запаха, малорастворим в воде, ядовит	Несолеобразующий оксид	Не взаимодействует
N_2O_3 оксид азота (III), азотистый ангидрид	Газ красно-бурого цвета, при охлаждении сгущается в синюю жидкость, растворим в воде	Кислотный оксид При нагревании выше температуры кипения легко разлагается: $N_2O_3 \xrightarrow{t} NO + NO_2$	Образует азотистую кислоту: $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$
NO_2 оксид азота (IV), диоксид азота	Газ бурового цвета с характерным запахом, хорошо растворим в воде, ядовит	Кислотный оксид Легко димеризуется. $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	Образует кислоты: а) в отсутствии O_2 $HNO_2 + HNO_3$ б) в присутствии O_2 $- HNO_3$
N_2O_5 оксид азота (V), азотный ангидрид	Бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Растворим в воде	Кислотный оксид Молекулы неустойчивы, легко разлагаются: $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ разложение происходит со взрывом	Образует азотную кислоту: $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$



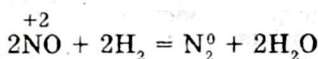
Химические свойства

Являясь несолеобразующим оксидом, NO не взаимодействует с водой, кислотами, щелочами. Основные реакции монооксида азота — это окислительно-восстановительные взаимодействия, причем он может окисляться под действием сильных окислителей, а в присутствии сильных восстановителей — восстанавливаться, т.е. обладает окислительно-восстановительной деятельностью.

NO как восстановитель очень легко взаимодействует с кислородом воздуха:



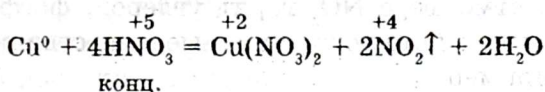
NO как окислитель реагирует с водородом (при нагревании — со взрывом):



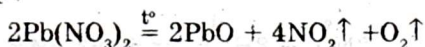
Диоксид азота NO₂

Способы получения

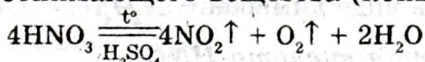
1. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами, например:



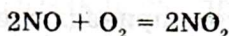
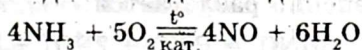
2. Термическое разложение нитратов тяжелых металлов, например:



3. Разложение азотной кислоты при нагревании в присутствии водоотнимающего вещества (конц. H₂SO₄):



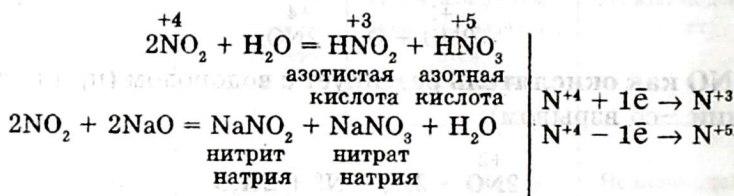
4. В промышленности NO₂ получают каталитическим окислением аммиака с последующим окислением образующегося монооксида NO в диоксид:



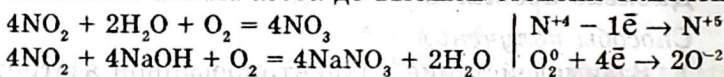
Химические свойства

1. Диоксид азота является **кислотным оксидом**, но его взаимодействие с водой и щелочами происходит не совсем обычно. Эти реакции являются окислительно-восстановительными процессами, характер продуктов которых зависит от наличия или отсутствия кислорода в реакционной системе.

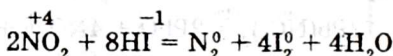
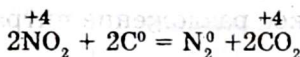
В отсутствие кислорода происходит диспропорционирование N^{+4} в молекуле NO_2 (самоокисление – самовосстановление):



В присутствии кислорода (на воздухе) атомы кислорода окисляют атомы азота до высшей степени окисления:



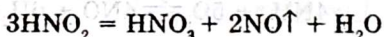
2. Диоксид азота принадлежит к **сильным окислителям**. В атмосфере NO_2 горят углерод, фосфор и сера; с ним взаимодействуют и сложные вещества-восстановители, например:



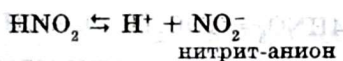
3. В широком интервале температур диоксид азота находится в виде димеров – N_2O_4 .

Азотистая кислота HNO_2

NO_2 существует только в виде водных растворов, устойчивых ниже $0^\circ C$. При более высоких температурах кислота постепенно разлагается:



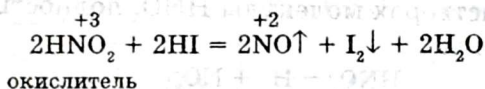
Азотистая кислота принадлежит к **слабым кислотам**, ее константа диссоциации невелика ($K_{\text{дисс.}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$):



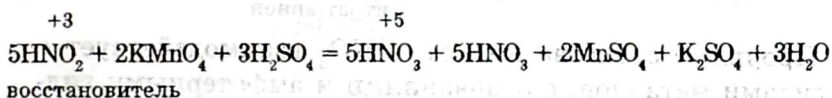
нитрит-анион

Как кислота HNO_2 взаимодействует с химически активными металлами, их оксидами и гидроксидами.

Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



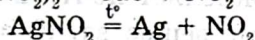
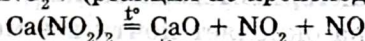
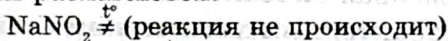
окислитель



восстановитель

Соли азотистой кислоты — нитриты. Это в большинстве своем бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (кроме AgNO_2).

Нитриты различных металлов отличаются между собой отношением к нагреванию. Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения, а остальные нитриты при нагревании разлагаются:



Нитриты, как и HNO_2 , обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

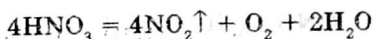
В настоящее время установлено, что нитриты оказывают отрицательное влияние на живые организмы.

Азотная кислота HNO_3

Азотная кислота — одна из наиболее сильных кислот. В молекулах HNO_3 азот находится в своей высшей степени окисления (+5), но его валентность равна IV.

Физические свойства

Азотная кислота в чистом состоянии без примеси воды — бесцветная, «дымящая» на воздухе жидкость с плотностью $1,50 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{кип.}} = +83^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл.}} = -41^\circ\text{C}$. При длительном хранении и при нагревании она приобретает желтый оттенок вследствие выделения желто-бурового газа NO_2 :

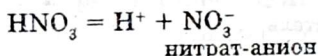


С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях.

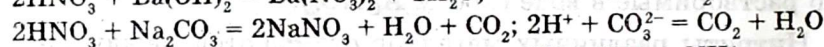
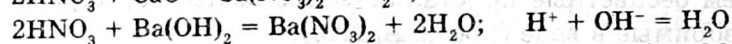
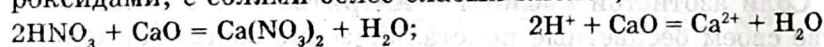
Химические свойства

I. HNO_3 — сильная кислота

В водных растворах молекулы HNO_3 полностью диссоциируют на ионы:



Проявляя свойства кислот, HNO_3 взаимодействует с оксидами металлов, с основаниями и амфотерными гидроксидами, с солями более слабых кислот, с аммиаком:

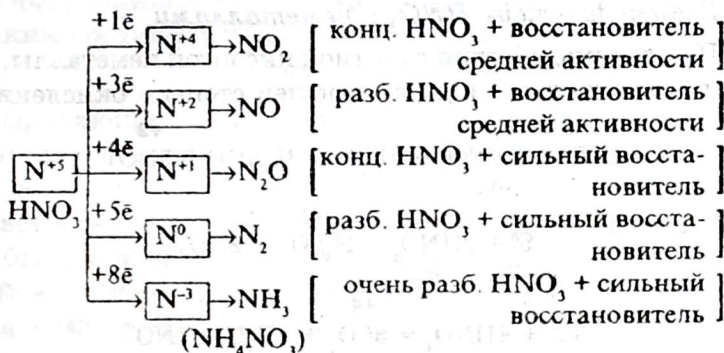


II. HNO_3 — сильный окислитель

Ярко выраженная окислительная способность является самым характерным химическим свойством азотной кислоты. Она окисляет почти все металлы, многие неметаллы и сложные вещества. Иногда при окислении выделяется так много теплоты, что окисляющееся вещество загорается.

Окислительные свойства HNO_3 обусловлены присутствием в составе ее аниона атома азота в высшей степени окисления N^{+5} . Механизм мощного окислительного действия азотной кислоты еще окончательно не выявлен.

Трудность изучения окислительных свойств HNO_3 состоит в том, что нитрат-анионы могут восстанавливаться до различной степени азота, и при этом образуются разные конечные продукты. Это зависит как от концентрации кислоты, так и от активности восстановителя. Приведенная ниже схема в общих чертах описывает окислительно-восстановительные процессы с участием азотной кислоты:

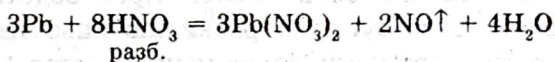
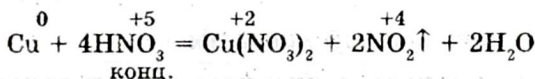


Взаимодействие HNO_3 с металлами

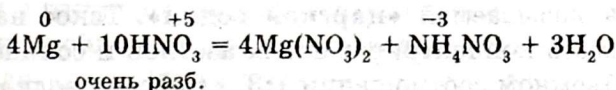
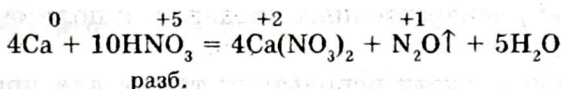
Общие принципы взаимодействия HNO_3 с различными металлами были показаны в §1.3.

Рассмотрим наиболее типичные случаи взаимодействия азотной кислоты с металлами.

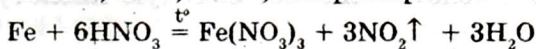
1. Металлы средней активности (стоящие в ряду напряжений после Al):



2. Очень активные металлы (стоящие в ряду напряжений до Al):

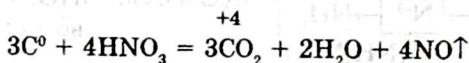
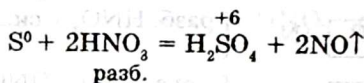
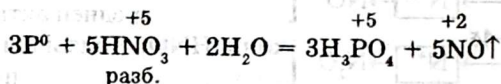


3. Fe, Cr, Al, «пассивируясь» в холодной концентрированной HNO_3 , при нагревании медленно растворяются в азотной кислоте средней концентрации; при этом образуются соли Cr^{+3} , Fe^{+3} , Al^{+3} , например:



Взаимодействие HNO_3 с неметаллами

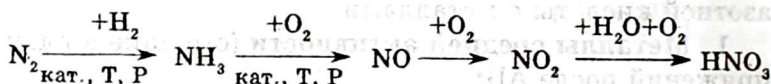
При взаимодействии с азотной кислотой неметаллы, как правило, окисляются до их высшей степени окисления:



В случае использования концентрированной кислоты выделяется бурый газ NO_2 .

Получение азотной кислоты

В настоящее время HNO_3 получают по следующей схеме:

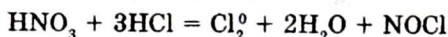


Применение азотной кислоты

Создание мощного азотнокислого производства во многом способствовало бурному развитию химической промышленности. Азотная кислота используется для производства азотных удобрений; взрывчатых веществ (порох, тротил и др.); ракетного топлива; анилина и анилиновых красителей; лекарственных препаратов; полимерных материалов.

Азотную кислоту используют также для приготовления так называемой «царской водки». Такое название имеет смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3. «Царская водка» обладает способностью растворять «благородные» металлы — золото, платину и др. Механизм действия «царской водки» состоит в следующем.

Азотная кислота окисляет соляную кислоту по уравнению:

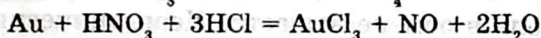
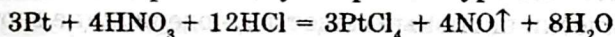


Образующийся хлорид нитрозила NOCl является нестойким соединением и легко разлагается:



Выделяющийся в момент разложения атомарный хлор является очень сильным окислителем, и именно он окисляет металлы.

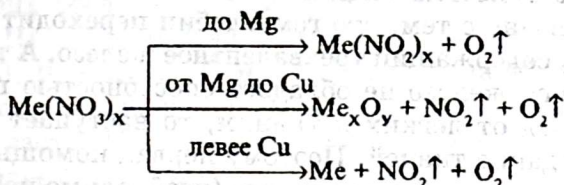
Растворение золота и платины в «царской водке» может быть выражено суммарными уравнениями:



Соли азотной кислоты – нитраты

Это бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Особенностью нитратов является их неустойчивость при нагревании и характер термического разложения.

В зависимости от активности металла, входящего в состав соли, продукты термического разложения нитратов могут быть следующие:



Особое положение занимает нитрат аммония, разлагающийся без твердого остатка:



Водные растворы нитратов окислительными свойствами почти не обладают, но их расплавы являются сильными окислителями (за счет выделения O_2 и NO_2).

Область применения нитратов очень велика. Нитраты NH_4NO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ входят в состав удобрений. Нитраты $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ используют в пиротехнике (цветные огни). Нитраты аммония, калия и натрия, кроме удобрений, применяются для производства пороха и взрывчатых веществ. Нитраты $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ используют в текстильной промышленности как протравы при крашении тканей. Азотнокислые соли ртути, серебра и висмута применяют в медицинских целях.

Медико-биологическое значение азота и его соединений

Азот является составной частью белков, витаминов, гормонов. Азотистые основания входят в состав ДНК и РНК; биологически активные вещества, содержащие азот, играют важную роль в обмене веществ. Неорганические и органические нитраты и нитриты применяются в медицинской практике (нитроглицерин, амиднитрит, нитрат натрия и др.)

В медицине применяют жидкий азот (криотерапия) в дерматологической практике. Оксид азота (II) в смеси с кислородом используют для наркоза. Нитриты обладают спазмолитическим и коронарнорасширяющим действием. Однако некоторые соединения азота являются ядовитыми для живых организмов.

Ядовитое действие оксидов азота и солей азотистой кислоты связано с тем, что гемоглобин переходит в метгемоглобин, содержащий трехвалентное железо. А так как трехвалентное железо не обладает способностью переносить кислород от легких к тканям, то наступает кислородное голодание тканей. Поэтому первая помощь состоит во вдыхании чистого кислорода (необходимо повысить *парциальное* давление кислорода). Обеспечение полного покоя пострадавшему и приема внутрь большого количества молока.

При отравлении парами аммиака наблюдается поражение слизистой оболочки глаз и дыхательных путей (одышка и далее воспаление легких). Это объясняется тем, что аммиак растворяется во влаге легких. Средства первой помощи: свежий воздух, обильное промывание глаз водой, вдыхание водяных паров (с добавлением уксуса) или паров распыленного физиологического раствора. Внутривенно-изотонический раствор NaCl .

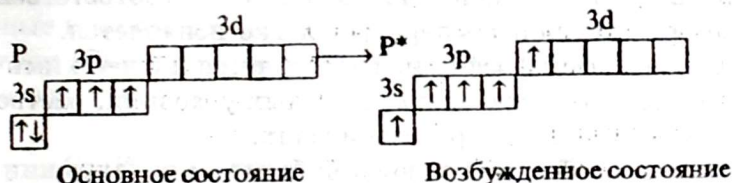
При желудочных отравлениях аммиаком для нейтрализации необходимо пить очень слабый раствор уксус-

ной кислоты или лимонный сок, промыть желудок, а затем дать растительное масло, молоко или яичный белок.

Фосфор и его соединения

Характеристика элемента

Фосфор — это неметалл семейства р-элементов, ближайший аналог азота. Заряд атома равен +15 (соответственно, порядковый номер в периодической таблице — 15). Пятнадцать электронов размещаются на трех энергетических уровнях; электронная формула атома фосфора — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Электронно-графические формулы возможных валентных состояний:



В своих соединениях фосфор проявляет валентности, равные III и V; степени окисления (наиболее характерные): -3 , 0 , $+3$, $+5$. Относительная электроотрицательность фосфора значительно ниже, чем у галогенов, кислорода, азота. Поэтому неметаллические свойства выражены более слабо и *восстановительная активность преобладает над окислительной*.

Ст. ок.	-3	0	$+3$	$+5$
Вещества	PH_3 фосфин фосфиды: Na_3P , Ca_3P_2 и др.	P простое вещество	P_2O_3 оксид фосфора(III) HPO_2 и H_3PO_3 их соли фосфиты NaPO_2 , K_3PO_3 и др.	P_2O_5 оксид фосфора (V) HPO_3 и H_3PO_4 , их соли фосфаты: NaPO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.

Наиболее устойчивы соединения фосфора со степенью окисления +5.

Свободный фосфор: аллотропия, физические и химические свойства, получение

В настоящее время известно, что фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, различающихся между собой по строению молекул, физическим свойствам и химической активности.

Белый фосфор. При обычных условиях твердое вещество, похожее на воск и окрашенное примесями в желтоватый цвет (в чистом виде белый фосфор бесцветен и прозрачен). На воздухе быстро окисляется, при этом выделяется энергия не в виде теплоты, а в виде света, поэтому белый фосфор в темноте светится. Температуры плавления и кипения равны $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $257\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно. Уже при обычной температуре легко испаряется.

В воде белый фосфор не растворяется и с ней химически не взаимодействует при обычных условиях, растворяется в органических растворителях.

Белый фосфор получают при быстром охлаждении паров фосфора; его молекулы имеют состав P_4 , но для упрощения записывают просто P .

Химическая активность белого фосфора намного превосходит активность всех других его аллотропных модификаций. Белый фосфор самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Он очень ядовит, даже в малых дозах действует смертельно.

Красный фосфор. Открыт в 1848 г. при нагревании белого фосфора до температуры $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ без доступа воздуха (в атмосфере CO).

Красный фосфор по свойствам резко отличается от белого фосфора:

- он характеризуется большой плотностью;
- $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ его значительно выше ($T_{\text{пл}} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- Химическая активность гораздо ниже: он очень медленно окисляется на воздухе, не светится в темноте, загорается только при $260\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- не ядовит.

Черный фосфор. Получен в 1914 г. при нагревании белого фосфора до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ под очень высоким давлением.

В настоящее время получают также длительным нагреванием до 400 °С в присутствии катализатора – мельчайших капель ртути.

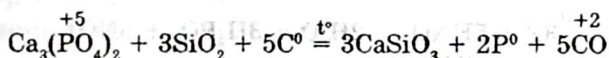
Черный фосфор очень напоминает по свойствам графит: он жирный на ощупь, обладает электро- и теплопроводностью.

Из всех аллотропных модификаций черный фосфор наименее активен, практически негорюч.

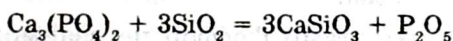
Кроме этих наиболее известных аллотропов фосфора получен также фиолетовый и коричневый фосфор.

Получение фосфора

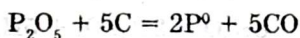
Сырьем для получения фосфора служат фосфориты и апатиты, содержащие фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Измельченные природные материалы смешивают с песком (SiO_2) и углем (С) и накаливают в электрических печах без доступа воздуха:



Реакция протекает в две стадии. Сначала диоксид кремния вытесняет из фосфата кальция фосфорный ангидрид:



Затем P_2O_5 восстанавливается углем до свободного фосфора:



Фосфор выделяется в виде паров, которые конденсируют в приемнике под водой.

Химические свойства

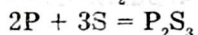
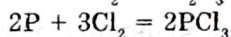
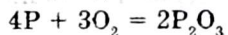
В отличие от свободного азота N_2 , фосфор весьма химически активен. Он непосредственно взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, проявляя и восстановительную и окислительную активности.

Реакции, в которых фосфор выступает как **восстановитель**, более многочисленны и протекают очень легко. При этом образуются соединения, содержащие фосфор в степени окисления +3 и +5. Например, фосфор реагирует

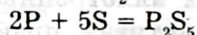
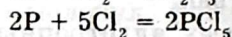
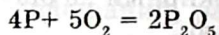
с более электроотрицательными неметаллами:



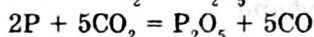
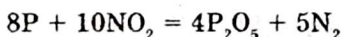
При медленном окислении
или недостатке окислителя



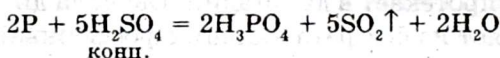
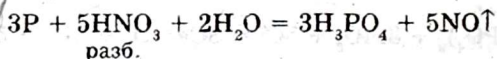
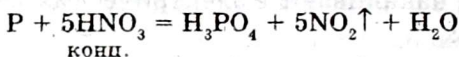
При избытке окислителя



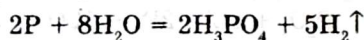
Фосфор горит в среде диоксида азота и диоксида углерода, отнимая у них атомы кислорода:



Азотная и концентрированная серная кислоты также окисляют фосфор до высшей степени окисления (+5), при этом образуется ортофосфорная кислота:

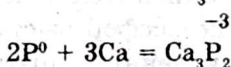
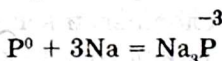


С другими кислотами фосфор не взаимодействует. В особых условиях (при $T=700^\circ C$ и в присутствии порошка меди как катализатора) фосфор разлагает воду:



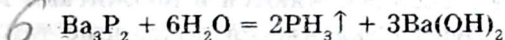
Приведенные реакции подтверждают, что по сравнению с азотом и серой у фосфора явно проявляется тенденция к усилению металличности.

Как окислитель ($P^0 + 3\bar{e} \rightarrow P^{-3}$), фосфор взаимодействует непосредственно почти со всеми металлами, образуя фосфиды, например:



Фосфиды s-элементов имеют ионную структуру (т.е. являются солеобразными веществами); они легко подвер-

гаются необратимому гидролизу:



Фосфор, как окислитель, реагирует также с некоторыми более электроположительными неметаллами, например с мышьяком, кремнием. Но непосредственно с водородом фосфор не взаимодействует.

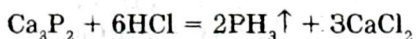
Все приведенные выше реакции осуществляются как с белым, так и с красным фосфором. Но в случае белого фосфора они протекают намного легче и энергичнее, часто сопровождаются горением.

Фосфин PH_3

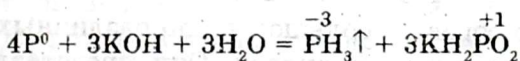
Водородное соединение — PH_3 , гидрид фосфора, или фосфин (аналог аммиака NH_3). Это бесцветный газ с чесночным запахом, малорастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях. Фосфин — очень ядовитое вещество; он использовался как одно из первых боевых отравляющих веществ.

В отличие от аммиака, при непосредственном соединении простых веществ фосфора и водорода фосфин не образуется ни при каких условиях. Его получают косвенным путем:

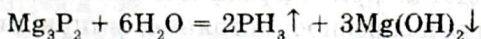
1) действием соляной кислоты на фосфиды металлов, например:



2) действием водных растворов щелочей на фосфор при нагревании:



3) при необратимом гидролизе водных растворов фосфидов металлов:

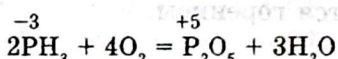


Фосфин в небольших количествах образуется в природе при гниении богатых фосфором органических соединений. Одновременно с фосфином образуется еще одно водородное соединение фосфора — дифосфин P_2H_4 . Пары

дифосфина самовоспламеняются и поджигают газообразный фосфин. Этим объясняется появление так называемых «блуждающих огней» в таких местах, как кладбища, болота.

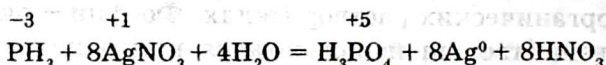
По химическим свойствам фосфин в некоторой степени напоминает аммиак, сочетая в себе слабые основные свойства и восстановительную способность.

Как восстановитель фосфин более активен по сравнению с аммиаком. Он легко окисляется кислородом воздуха:

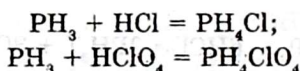


При температуре около 150 °С фосфин даже самовоспламеняется на воздухе.

Фосфин восстанавливает соли некоторых малоактивных металлов до свободных металлов, например:



Основные свойства PH_3 очень сильно ослаблены по сравнению с аммиаком. Образующийся при взаимодействии с водой гидроксид фосфония PH_4OH имеет степень диссоциации в несколько раз меньшую, чем гидроксид аммония NH_4OH . Фосфин PH_3 взаимодействует только с сильными безводными кислотами, например:



Оксиды фосфора и фосфорные кислоты

Фосфор образует большое число различных оксидов и кислородсодержащих кислот. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, многие из которых разлагаются при нагревании или возгоняются (т.е. переходят в газообразное состояние, минуя жидкую фазу). Общим свойством оксидов является склонность к димеризации и полимеризации, а для кислот характерно существование в орто-формах.

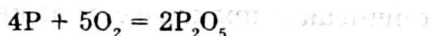
Наиболее устойчивыми являются кислородные соединения, содержащие фосфор в степени окисления +5.

Оксид фосфора (III), или фосфорный ангидрид P_2O_3 получают при медленном окислении фосфора, или когда фосфор сгорает при недостаточном доступе кислорода. Очень легко плавящиеся белые кристаллы ($T_{пл.} = 23,8^\circ C$) легко растворяются в воде и образуют фосфористые кислоты:



Фосфористый ангидрид и фосфористая кислота обладают **сильными восстановительными свойствами**, так как фосфор из состояния P^{+3} стремится перейти в состояние P^{+5} .

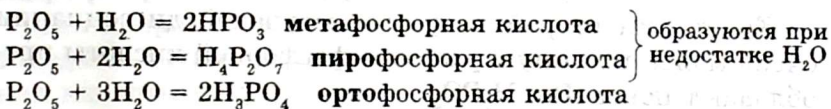
Оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5 — белый порошок без запаха. Он образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде в виде белой объемистой снегообразной массы:



В широком интервале температур существует в виде димера P_4O_{10} , но для простоты допускается при написании уравнений реакций пользоваться формулой P_2O_5 .

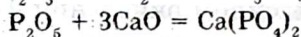
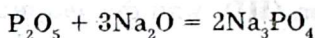
P_2O_5 — **типичный кислотный оксид**, проявляет все свойства этого типа соединений: взаимодействует с водой, основными оксидами, щелочами.

При взаимодействии с водой могут образоваться различные кислоты:

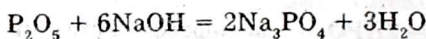


Фосфорный ангидрид жадно соединяется с водой. На воздухе P_2O_5 впитывает влагу и быстро превращается в расплывающуюся массу метафосфорной кислоты. Фосфорный ангидрид отнимает воду у других веществ, причем не только гигроскопическую влагу, но и связанную H_2O . Поэтому он широко используется в качестве водопоглощающего и водоотнимающего средства.

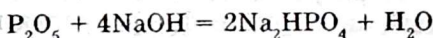
При взаимодействии с основными оксидами образуются соответствующие соли фосфорной кислоты — фосфаты:



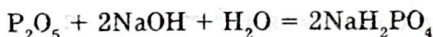
При взаимодействии с щелочами образуются фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты, в зависимости от соотношения реагентов:



фосфат натрия



гидрофосфат натрия

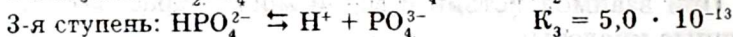
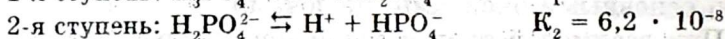
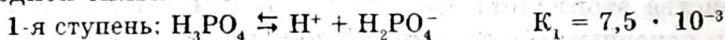


дигидрофосфат натрия

Окислительные свойства у P_2O_5 не выражены, поскольку высшая степень окисления (+5) является для фосфора очень устойчивой.

Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4 — наиболее устойчивая и практически важная кислота, образуемая фосфором. В чистом виде это бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при температуре $42^\circ C$, очень хорошо растворимое в воде.

Фосфорная кислота является трехосновной кислотой средней силы.



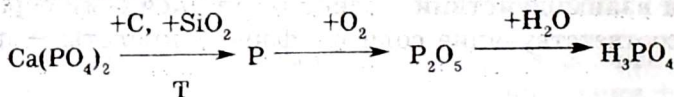
Константы второй и третьей ступеней диссоциации очень малы, поэтому в растворе фосфорной кислоты преобладают ионы H^+ и $H_2PO_4^-$.

Получение H_3PO_4

В лаборатории фосфорную кислоту получают путем окисления фосфора разбавленной азотной кислотой (см. свойства фосфора).

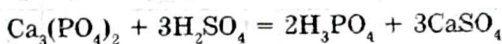
В промышленности H_3PO_4 получают двумя способами.

1. Термический метод осуществляется в несколько стадий по схеме:



По этому методу получают очень чистую кислоту, так как фосфор выделяется в газообразном состоянии, и примеси оказываются отделены. Но этот способ требует больших затрат электроэнергии, поэтому кислота получается дорогая.

2. **Экстракционный метод** заключается в обработке природных фосфатов серной кислотой:



При этом получают кислоту более дешевую, но загрязненную примесями.

Химические свойства H_3PO_4

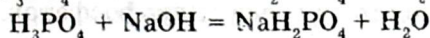
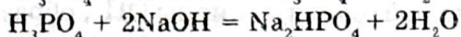
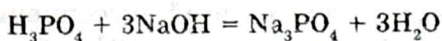
Фосфорная кислота проявляет все важнейшие свойства типичных кислот: взаимодействует с металлами, стоящими в ряду активности до водорода, с оксидами металлов, с основаниями, с солями более слабых кислот, с аммиаком.

Анионы фосфорной кислоты не проявляют окислительных свойств, в отличие от аниона NO_3^- , что связано с устойчивой степенью окисления +5 у фосфора.

Соли фосфорной кислоты. Фосфорные удобрения

Как трехосновная кислота H_3PO_4 образует три ряда солей: средние (нормальные) соли — **фосфаты**; кислые соли — **гидрофосфаты** и **дигидрофосфаты**.

Так например, при нейтрализации фосфорной кислоты едким натром в зависимости от молярного соотношения кислоты и щелочи могут идти следующие реакции:



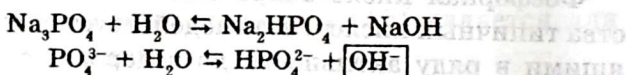
Большинство средних солей — фосфатов — **нерастворимо в воде**. Исключением являются лишь фосфаты щелочных металлов и аммония. Многие же кислые соли фосфорной кислоты хорошо растворяются в воде, причем наиболее растворимыми являются дигидрофосфаты.

Растворимые в воде соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу, который следует рассмотреть особо, так

как водные растворы средних и кислых солей имеют, как это ни удивительно, принципиально разный характер среды. Для иллюстрации приведем значения рН 1 %-ных водных растворов различных натриевых солей фосфорной кислоты:

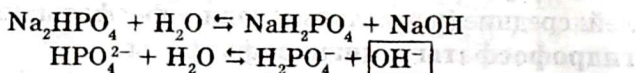
Соль	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
рН	12,1	8,9	6,4
Характер среды	Сильнощелочная	Слабощелочная	Слабокислая

Рассмотрим сначала гидролиз средней соли – фосфата натрия. Первая (основная) ступень гидролиза выражается следующими уравнениями:

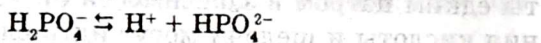


Образующийся при гидролизе ион HPO_4^{2-} практически не диссоциирует на ионы (см. константы диссоциации H_3PO_4), поэтому характер среды определяют ионы OH^- , и среда водных растворов средних фосфатов является **сильнощелочной**.

При гидролизе гидрофосфатов на первой ступени образуются дигидрофосфат-ионы, что видно из следующих уравнений:

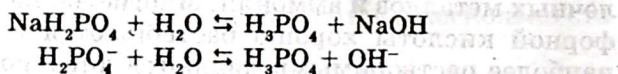


Образующиеся ионы H_2PO_4^- заметно диссоциируют:

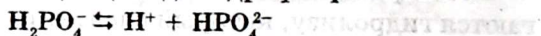


Являющиеся продуктом этой диссоциации ионы водорода частично нейтрализуют ионы OH^- , образующиеся при гидролизе, и поэтому среда гидрофосфатов является **слабощелочной**.

Что касается дигидрофосфатов, то в их растворах наряду с гидролизом:



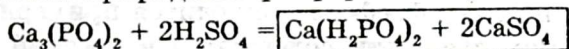
идет процесс диссоциации дигидрофосфат-ионов:



Причем второй процесс превалирует, поэтому все ионы OH^- (продукт гидролиза) нейтрализуются ионами H^+ (продукт диссоциации), а избыток последних обуславливает *слабокислый характер среды* растворов дигидрофосфатов.

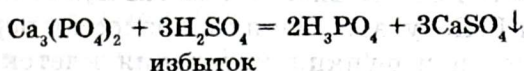
Фосфор, как и азот, является одним из тех элементов, который необходим для питания растений. Поэтому в сельском хозяйстве наряду с азотными широко используются фосфорные удобрения. В качестве удобрения можно использовать лишь водорастворимые соединения. В связи с этим основная задача при производстве фосфорных удобрений — превращение нерастворимого фосфата кальция (основа фосфоритов и апатитов) в растворимые кислые фосфаты.

Важнейшее фосфорное минеральное удобрение — **суперфосфат** (или простой суперфосфат), который получают обработкой природных фосфоритов серной кислотой:

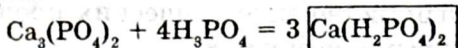


Образующаяся смесь содержит дигидрофосфат кальция, который хорошо растворим в воде, и сульфат кальция, являющийся бесполезным «балластом».

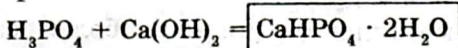
Для получения **двойного суперфосфата** из природного фосфорита выделяют сначала фосфорную кислоту по реакции:



Затем полученной кислотой обрабатывают новую порцию фосфорита:



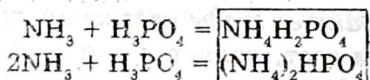
Иногда фосфорную кислоту нейтрализуют гидроксидом кальция, при этом получается так называемый преципитат, который тоже является хорошим удобрением:



CaHPO_4 плохо растворяется в воде, но достаточно хорошо растворим при внесении его в кислые почвы.

В последнее время широкое распространение получили **сложные (смешанные, комплексные, комбинированные) удобрения**, содержащие несколько необходимых растениям элементов.

Важнейшим из них является аммофос, который содержит азот и фосфор и образуется при взаимодействии аммиака и фосфорной кислоты:



Таким образом, аммофос представляет собой смесь гидрос- и дигидрофосфата аммония.

Смесь аммофоса с калийной селитрой KNO_3 называется аммофоской. Это удобрение содержит все наиболее необходимые растениям питательные элементы — азот, фосфор и калий.

Медико-биологическое значение фосфора

Фосфор входит в состав всех живых организмов. В теле человека на долю фосфора приходится примерно 1,16 % веса; из них две трети содержатся в костной ткани, а остальная часть распределяется в мышечной, нервной и мозговой тканях.

Фосфор в виде фосфат иона обнаружен в крови; эфиры фосфорной кислоты содержатся в фосфолипидах; гидроксиапатит содержится в тканях костей и зубов.

Фосфорная кислота входит в состав нуклеиновых кислот ДНК и РНК, участвующих в процессах передачи наследственности и функционирования клеток, а также является составной частью многих коферментов.

Соединений АТФ (аденозинтрифосфат) обеспечивает энергией большинство эндоэргических процессов, протекающих в живых организмах.

Фосфаты выполняют важную функцию в поддержании рН крови. В медицине применяют АТФ-Na, глицерофосфат кальция и др.

Фосфаты металлов — одни из наиболее безопасных для человека соединений. Они необходимы для питания, добавляются в тонизирующие и лекарственные препараты, зубные пасты.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие элементы составляют главную подгруппу пятой группы?
2. Каковы закономерности изменения свойств элементов в подгруппе азота сверху вниз?
3. Какова структура внешнего электронного слоя атомов элементов подгруппы азота? Какие валентности и степени окисления характерны для них в соединениях?
4. Почему атом азота никогда не проявляет валентность, равную V?
5. Каковы важнейшие формы кислотных оксидов элементов подгруппы азота и соответствующих им гидроксидов?
6. Каковы общая и конкретные формулы водородных соединений элементов подгруппы азота?
7. В чем заключается отличие водных растворов водородных соединений азота и фосфора от водных растворов халькогеноводородов и галогеноводородов?
8. Дайте характеристику элемента азота в соответствии с положением в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.
9. Охарактеризуйте: а) характерные валентности, б) характерные степени окисления азота. Приведите примеры соединений с различными степенями окисления азота.
10. Какой тип химической связи в молекуле азота?
11. Каковы физические свойства аммиака?
12. Каковы кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства аммиака?
13. Каковы физические свойства азотной кислоты? Азотистой кислоты?
14. Опишите химические свойства азотной кислоты и азотистой кислоты.
15. Выразите химическими уравнениями процесс получения азотной кислоты в промышленности.
16. Как называются соли азотной кислоты и где они применяются? Какие продукты образуются при термическом разложении солей азотной кислоты?
17. Каковы важнейшие аллотропные модификации фосфора? В чем их отличие друг от друга?

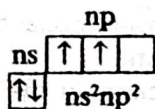
18. При взаимодействии с какими веществами фосфор выступает в роли окислителя? Восстановителя? И окислителя, и восстановителя?
19. Какие два способа получения фосфина вам известны? Что он представляет собой по физическим свойствам?
20. Чем отличается фосфин от аммиака по кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам?
21. Чем отличается фосфорная кислота от таких кислот, как азотная и серная?
22. Какие виды солей образует фосфорная кислота и какова их растворимость в воде?
23. В чем отличие гидролиза средних и кислых фосфатов?
24. Назовите важнейшие фосфорные удобрения. Какими способами их получают?

2.1.4. Главная подгруппа IV группы

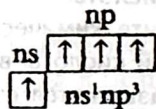
Общая характеристика элементов

Главную подгруппу IV группы образуют элементы углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), и свинец (Pb).

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов элементов этой подгруппы — ns^2np^2 . В основном (невозбужденном) состоянии на p-подуровне находятся два неспаренных электрона, которые обуславливают общую для всех элементов валентность, равную (II). При переходе атомов в возбужденное состояние число неспаренных электронов увеличивается до четырех, поэтому еще одна характерная валентность равна IV.



$V = II$



$V = IV$

Все элементы рассматриваемой подгруппы относятся к семейству p-элементов, но только два из них являются неметаллами — углерод и кремний, а остальные прояв-

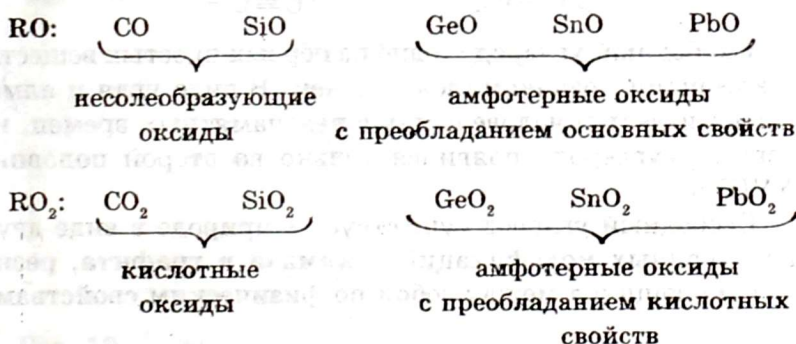
ляют свойства металлов, усиливающиеся от германия к свинцу. Таким образом, в этой подгруппе особенно резко проявляется общая закономерность усиления металлических свойств по мере роста атомного радиуса. Уже при переходе от углерода к кремнию скачкообразно уменьшается электроотрицательность, и в некоторых свойствах кремния присутствуют признаки металличности.

Элемент	Радиус атома, нм	Характерные степени окисления
${}_6\text{C}$	0,077	-4, +2, +4
${}_{14}\text{Si}$	0,117	-4, +2, +4
${}_{32}\text{Ge}$	0,122	+2, +4
${}_{50}\text{Sn}$	0,158	+2, +4
${}_{82}\text{Pb}$	0,175	+2, +4

Углерод и кремний проявляют в различных соединениях как положительные, так и отрицательные степени окисления. Металлы Ge, Sn, Pb во всех соединениях проявляют положительные степени окисления, за исключением водородных соединений GeH_4 , SnH_4 и PbH_4 , которые весьма неустойчивы.

Из всей подгруппы только углерод образует устойчивое водородное соединение CH_4 и, кроме него, огромное количество разнообразных углеводородов общей формулы C_xH_y .

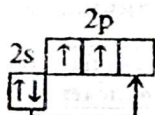
Элементы главной подгруппы IV группы образуют высшие оксиды типа RO_2 и низшие оксиды типа RO . Характер этих оксидов различен:



Общим типам оксидов, кроме CO и SiO, соответствуют гидроксиды аналогичного характера.

Углерод

Электронная формула атома углерода — $1s^2 2s^2 2p^2$. Электронно-графическая формула внешнего слоя:

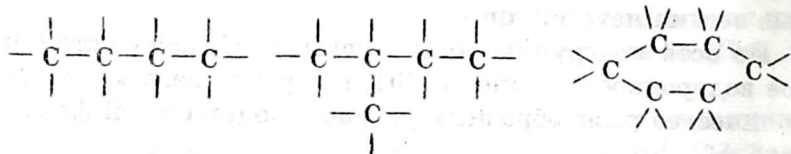


Возможные валентности: II, IV.
Возможные степени окисления:
-4, 0, +2, +4.

В большинстве своих соединений углерод имеет *валентность IV и степень окисления +4*.

Так как углерод обладает большой энергией ионизации и малой энергией сродства к электрону, для него не характерно образование ионных связей. Обычно углерод образует ковалентные малополярные связи.

Отличительной особенностью углерода является способность его атомов соединяться друг с другом с образованием *углерод-углеродных цепей*: линейных, разветвленных и циклических:



Наряду с обычными одинарными связями, между атомами углерода образуются также *двойные и тройные связи*:



Свободный углерод — одно из первых простых веществ, с которыми познакомился человек. В виде угля и алмазов он известен человечеству с незапамятных времен, но термин «углерод» появился только во второй половине XVIII в.

Свободный углерод существует в природе в виде двух аллотропных модификаций — алмаза и графита, резко различающихся между собой по физическим свойствам.

Строение и физические свойства аллотропов углерода

Алмаз — очень твердое прозрачное кристаллическое вещество. Уникальные ювелирные свойства алмаза во многом определяются высоким показателем преломления света. Должным образом отшлифованные прозрачные алмазы называются бриллиантами.

По твердости алмаз превосходит все известные в настоящее время вещества. Однако его высокая твердость сочетается с высокой хрупкостью. В связи с этим название алмаз (в переводе с греческого — «несокрушимый, неизменный») не вполне точно.

Твердость алмаза объясняется строением его кристаллической решетки. В кристалле алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами и связан с ними прочными ковалентными связями. Расстояние между всеми атомами углерода одинаковое. Кристаллическая решетка имеет тетраэдрическое строение (рис. 14).

В кристаллической решетке алмаза отсутствуют свободные электроны, поэтому он не обладает электро- и теплопроводностью.

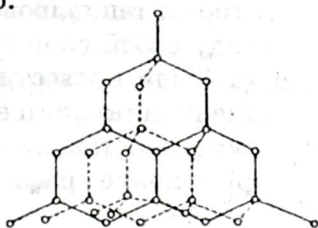


Рис. 14. Строение кристаллической решетки алмаза

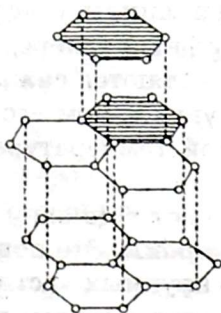


Рис. 15. Строение кристаллической решетки графита

Графит — мягкое темно-серое вещество с металлическим блеском. Кристаллическая решетка имеет слоистое строение (рис. 15).

В плоскости одного слоя атомы углерода связаны между собой прочными ковалентными связями между собой прочными ковалентными связями и образуют шестичленные кольца. Отдельные слои графита, составленные из бесконечного множества таких колец, связаны друг с другом сравнительно слабо. Расстояние между слоями в кристалле графита больше расстояния между соседними атомами в одной плоскости в 2,5 раза.

Иными словами, каждый атом углерода в кристаллической решетки графита образует 3 прочные ковалентные связи с атомами углерода в том же слое, на что затрачивает три валентных электрона. Четвертый электрон является относительно свободным. Эти свободные электроны принимают участие в образовании связей между слоями, обобществляясь всеми атомами кристалла по типу металлической связи. Таким образом, кристаллическую решетку графита можно считать переходной между атомной и металлической решетками. Этим объясняются сравнительно высокие электро- и теплопроводность графита.

Слабо связанные между собой слои графита легко отделяются друг от друга. Если провести куском графита по бумаге, то мельчайшие кристаллики его, имеющие вид чешуек, прилипают к бумаге, оставляя на ней серую черту. На этом основано применение графита для изготовления карандашей.

С некоторыми оговорками (ввиду наличия примесей) к аллотропным модификациям углерода можно отнести и так называемый **аморфный углерод**, важнейшими представителями которого являются **сажа**, **кокс** и **древесный уголь**. Из древесного угля путем его обработки перегретым паром при высокой температуре получают **активированный уголь**.

Искусственно получают еще одну аллотропную модификацию углерода — **карбин**. Это порошок черного цвета с вкраплениями более крупных частиц. В карбине атомы углерода соединяются друг с другом в длинные линейные

цепи двух типов: с чередованием тройных и одинарных связей ... - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - ... и с непрерывной системой двойных связей ... = C = C = C = C = В последние годы небольшие количества карбина обнаружены в природе.

Химические свойства углерода

При обычной температуре углерод проявляет малую химическую активность. При нагревании реакционная способность увеличивается, особенно у графита и аморфного углерода.

Имея на внешнем электронном слое 4 электрона, атомы углерода могут их отдавать, проявляя при этом восстановительные свойства: $C^0 - 4\bar{e} \rightarrow C^{+4}$

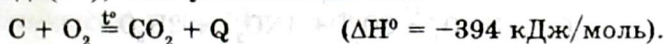
С другой стороны, атомы углерода могут принимать недостающие до октета 4 электрона, проявляя при этом окислительные свойства: $C^0 + 4\bar{e} \rightarrow C^{-4}$.

Так как у углерода невысокая электроотрицательность (по сравнению с галогенами, кислородом, азотом и другими активными неметаллами), то окислительные свойства его выражены значительно слабее.

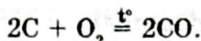
1. Углерод как восстановитель

При взаимодействии с простыми веществами, образованными более электроотрицательными неметаллами, углерод проявляет восстановительные свойства.

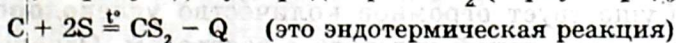
а) Предварительно нагретый углерод горит на воздухе с выделением большого количества тепла, образуя оксид углерода(IV), или углекислый газ:



При недостатке кислорода образуется оксид углерода (II), или угарный газ CO:

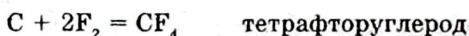


б) Раскаленный углерод взаимодействует с серой и ее парами, образуя дисульфид серы CS_2 (сероуглерод):



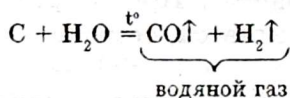
Сероуглерод представляет собой летучую ($T_{\text{кип.}} = 46^\circ\text{C}$) бесцветную жидкость с характерным запахом; является прекрасным растворителем жиров, масел, смол и т.д.

в) Из галогенов углерод наиболее легко взаимодействует с фтором:

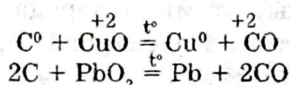


г) С азотом углерод непосредственно не взаимодействует. Углерод выступает в роли восстановителя по отношению к сложным веществам:

а) при пропускании водяного пара через раскаленный уголь образуется смесь углерода (II) с водородом (водяной газ)

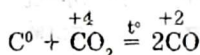


б) при высокой температуре углерод восстанавливает металлы из их оксидов:

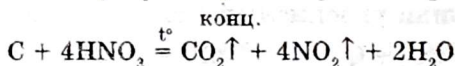
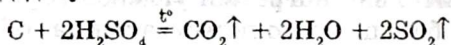


Это свойство углерода широко используется в металлургии;

в) углерод взаимодействует со своим высшим оксидом CO_2 , переводя его в низший оксид CO:



г) концентрированные серная и азотная кислоты окисляют углерод до углекислого газа:



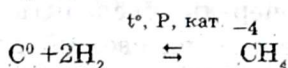
Рассмотренные реакции показывают, что углерод по своей восстановительной способности близок к металлам.

2. Углерод как окислитель

Окислительные свойства углерод проявляет по отношению к металлам и водороду.

а) Существует огромное количество **углеводородов** C_xH_y , т.е. соединений углерода с водородом. Однако непосредственное взаимодействие простых веществ C и H_2 протекает с большим трудом при высоких температурах

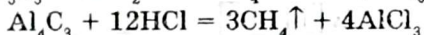
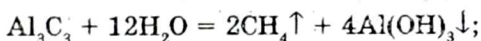
и давлении, в присутствии катализатора (платины или никеля). В результате этой обратимой реакции образуется простейший углерод — метан:



б) Несколько легче углерод взаимодействует с металлами, образуя карбиды металлов:



Карбиды металлов активно взаимодействуют с водой и кислотами:



Кислородные соединения углерода

В соединениях с кислородом атомы углерода проявляют, как правило, устойчивую положительную степень окисления +4. Наиболее важными в практическом отношении являются диоксид углерода CO_2 и соли несуществующей в свободном состоянии угольной кислоты — карбонаты.

Кроме того, есть небольшая группа кислородсодержащих соединений углерода, в которых он имеет степень окисления +2. Это монооксид углерода CO и его производные.

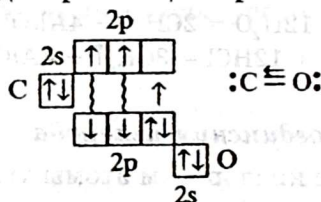
Монооксид углерода (угарный газ)

Монооксид углерода, или оксид углерода (II) CO , при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха, немного легче воздуха, малорастворимый в воде. Конденсируется в жидкость при температуре -192°C .

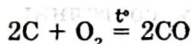
Угарный газ чрезвычайно ядовит. Ядовитое действие угарного газа CO обусловлено тем, что с гемоглобином крови он образует очень прочное соединение карбоксигемоглобин. При этом гемоглобин утрачивает способность связывать кислород и человек погибает от кислородного голодания. Однако, CO постепенно выводится из крови,

если вдыхать чистый воздух, а еще лучше кислород. Поэтому при первых признаках отравления (головная боль, головокружение с последующей потерей сознания) необходимо в первую очередь обеспечить приток кислорода (вынести пострадавшего на свежий воздух), давать нюхать нашатырный спирт, не допускать охлаждения тела (грелки, горчичники, теплые компрессы к ногам и рукам). Воздух, содержащий 0,1 % CO, смертельно опасен.

Молекула CO очень прочная. На разрыв связи между атомами углерода и кислорода энергии требуется больше, чем на разрыв любой другой двухатомной молекулы. Молекула CO образована с помощью двух ковалентных связей и одной донорно-акцепторной связи:

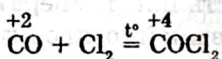


Моноксид углерода образуется в процессе горения угля при высокой температуре в условиях недостатка кислорода:

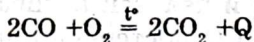


Химические свойства CO. Моноксид углерода — несолеобразующий оксид: он не взаимодействует в обычных условиях с водой, кислотами и щелочами, т.е. не вступает ни в какие кислотно-основные взаимодействия. Однако он проявляет химическую активность как **сильный восстановитель**: $C^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow C^{+4}$.

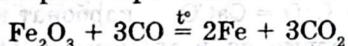
1. Моноксид углерода реагирует с хлором на солнечном свете или в присутствии активированного угля (катализатор), образуя очень ядовитый газ — фосген.



2. CO горит на воздухе голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в высший оксид CO₂:



3. Многие оксиды металлов восстанавливаются до свободных металлов при нагревании в атмосфере CO:



Диоксид углерода (углекислый газ)

Диоксид углерода (оксид углерода (IV), углекислый газ, угольный ангидрид) CO_2 представляет собой при обычных условиях газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха в 1,5 раза.

При комнатной температуре под давлением около 60 атм диоксид углерода концентрируется в жидкость, которую хранят в стальных баллонах. При быстром испарении жидкого CO_2 поглощается так много теплоты, что он превращается в твердую белую снегообразную массу («сухой лед»).

«Сухой лед» при нормальном давлении возгоняется, т.е. переходит из твердого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. «Сухой лед» широко используется для хранения скоропортящихся продуктов. По сравнению с обычным льдом он имеет ряд преимуществ: продукты, находящиеся в контакте с «сухим льдом», не промокают, а атмосфера углекислого газа задерживает рост бактерий и плесневых грибков.

Углекислый газ не поддерживает горения и дыхания, и в его атмосфере животные погибают не от отравления, а от отсутствия кислорода.

Растворимость CO_2 в воде невелика: 1 объем воды при 20 °С растворяет 0,88 объема CO_2 .

При понижении температуры растворимость CO_2 (как и всех других газов) значительно увеличивается.

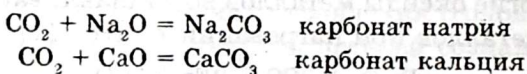
По химическим свойствам диоксид углерода — типичный кислотный оксид и проявляет свойства данного класса соединений.

1. Взаимодействие с водой :

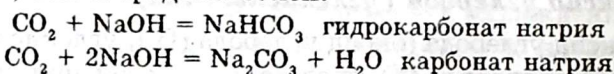


Эта реакция обратима, причем равновесие сильно смещено влево, т.е. лишь очень небольшое количество CO_2 (менее 1 %) превращается в угольную кислоту.

2. Взаимодействие с основными оксидами:



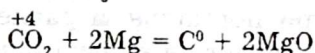
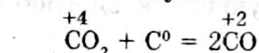
3. Взаимодействие со щелочами с образованием как кислых, так и средних солей:



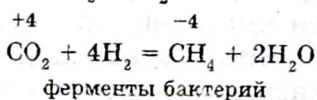
Эти реакции протекают не только при пропускании CO_2 в водные растворы щелочей.

Твердые щелочи поглощают углекислый газ из воздуха.

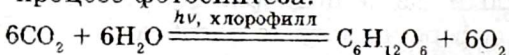
В отличие от монооксида углерода, обладающего восстановительной способностью, CO_2 в реакциях с очень активными восстановителями выступает в роли окислителя:



На глубине водоемов особая группа метанообразующих бактерий переводит CO_2 и H_2 в метан CH_4 :



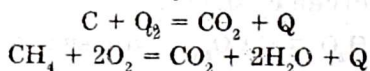
Еще одна важнейшая биохимическая реакция с участием CO_2 — процесс фотосинтеза:



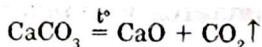
Процессы окисления органических веществ (в частности, многочисленные реакции горения, дыхания, брожения) в совокупности с процессом фотосинтеза обеспечивают круговорот углекислого газа в природе.

Получение диоксида углерода можно осуществить различными способами:

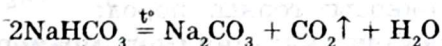
1. Горение углерода и всех углеродсодержащих органических веществ (например, метана):



2. Разложение карбонатов щелочноземельных металлов, например:



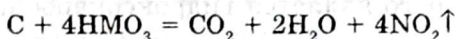
3. Разложение гидрокарбонатов щелочных металлов, например:



4. Действие кислот на карбонаты металлов, например:



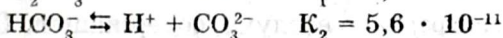
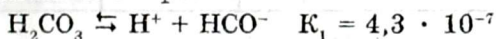
5. Окисление углерода азотной кислотой и другими сильными окислителями:



Угольная кислота

Угольная кислота H_2CO_3 существует только в водных растворах, где ее концентрация исчезающе мала, так как она распадается на H_2O и CO_2 . В этом нетрудно убедиться, ибо газированная вода есть не что иное как раствор угольной кислоты.

Молекулы H_2CO_3 подвергаются 2-х ступенчатой диссоциации. Вследствие малой концентрации угольной кислоты в водном растворе, она представляет собой очень слабый электролит:



Так как константа диссоциации по I-ой степени намного больше, чем по II-й, в водных растворах преобладают гидрокарбонат-анионы HCO_3^- .

Любая вода на Земле (речная, морская, подземная и др.) растворяет в себе углекислый газ из окружающей среды, причем растворимость CO_2 в морской воде в несколько раз выше, чем в пресной. Равновесие в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ имеет очень важное значение в протекании многих природных процессов.

Соли угольной кислоты – карбонаты

В отличие от самой угольной кислоты, ее соли довольно устойчивы и играют большую роль и в природе, и в практической деятельности человека.

Двухосновная угольная кислота образует два ряда солей: средние – карбонаты, кислые – гидрокарбонаты.

Карбонаты щелочноземельных металлов являются основной известняковых горных пород:

CaCO_3 – карбонат кальция (мел, мрамор, известняк);

MgCO_3 – карбонат магния (магнезит, белая магнезия);

BaCO_3 – карбонат бария (барит);

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – карбонат кальция – магния (доломит).

К природным карбонатам относится также малахит, основой которого является гидрокарбонат меди (II) – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

В природных водах в растворенном виде присутствуют в больших количествах гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов $\text{Me}(\text{HCO}_3)_x$.

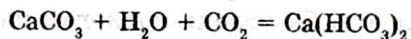
Растворимость карбонатов и гидрокарбонатов в воде различна (табл. 19)

Таблица 19

Растворимость важнейших карбонатов и гидрокарбонатов в воде

Ионы	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}
HCO_3^-	м	м	р	р	р
CO_3^{2-}	р	р	н	н	н

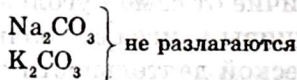
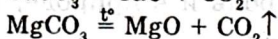
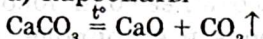
Под действием атмосферного воздуха, содержащего CO_2 и H_2O (в виде влаги или атмосферных осадков), нерастворимые карбонаты Ca и Mg переходят в растворимые гидрокарбонаты и поступают в реки и моря, обуславливая жесткость воды.



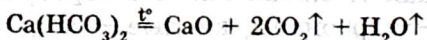
Химические свойства карбонатов

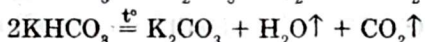
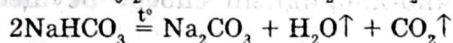
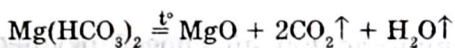
1. Важным свойством является отношение солей угольной кислоты к нагреванию. Кроме карбонатов щелочных металлов, остальные разлагаются с выделением CO_2 :

а) карбонаты



б) гидрокарбонаты

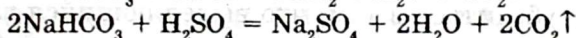




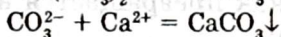
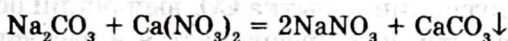
в) гидроксокарбонаты



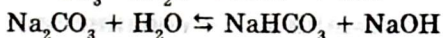
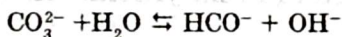
2. Карбонаты, как соли очень слабой кислоты, взаимодействуют со всеми более сильными кислотами с выделением углекислого газа, например:



3. Растворимые в воде карбонаты взаимодействуют с другими растворимыми солями, если среди образующихся новых солей есть нерастворимые в воде, например:



4. Растворимые в воде карбонаты, как соли слабой кислоты, подвергаются гидролизу (в основном по первой ступени):



Вследствие гидролиза водные растворы карбонатов имеют **щелочную реакцию**. Это важное обстоятельство используется на практике. Для нейтрализации промышленных кислых сточных вод вместо дорогого продукта — NaOH используют Na_2CO_3 (кристаллическую соду). При попадании кислоты на кожу или в глаза после промывания водой проводят мягкую нейтрализацию раствором питьевой соды (NaHCO_3). Эту же соль применяют для нейтрализации избыточной кислотности желудочного сока.

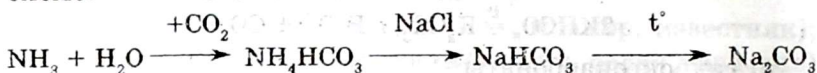
Сода Na_2CO_3 — один из важных продуктов химической промышленности. Эту соль можно получить двумя способами.

1. Взаимодействие щелочи с углекислым газом:

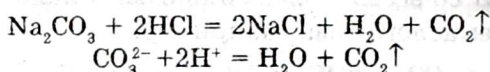


Так как щелочь — дорогое исходное сырье, на практике в настоящее время этот способ не применяют.

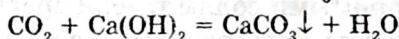
2. Аммиачно-хлоридный способ осуществляется по схеме:



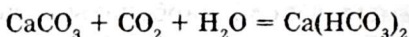
Качественной реакцией для определения анионов CO_3^{2-} является взаимодействие карбонатов и гидрокарбонатов с растворами сильных кислот:



Чтобы убедиться в том, что выделяющийся газ — CO_2 , его пропускают через известковую воду, которая мутнеет вследствие образования осадка CaCO_3 :



При пропускании избытка CO_2 выпавший осадок CaCO_3 растворяется, так как превращается в растворимый гидрокарбонат кальция:

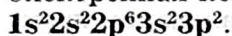


Последние две реакции могут рассматриваться как качественные реакции на углекислый газ.

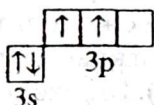
Кремний и его соединения

Кремний является аналогом углерода.

Электронная конфигурация атома кремния:



Строение внешнего электронного слоя:



Как и углерод, кремний является неметаллом и проявляет в своих соединениях и положительные, и отрицательные степени окисления, наиболее характерными являются следующие:

-4 (силан SiH_4 , силициды металлов Mg_2Si , Ca_2Si и др.);

0 (простое вещество Si)

+4 (оксид кремния (IV), кремниевая кислота H_2SiO_3 и ее соли — силикаты, галогениды кремния (IV) SiF_4 и др.)

Наиболее устойчива для кремния степень окисления +4.

Нахождение в природе

Кремний — один из самых распространенных в земной коре элементов (более 25 % массы). Главная часть земной коры состоит из силикатных пород, представляющих собой соединения кремния с кислородом и рядом других элементов. Природные силикаты — это довольно сложные вещества. Их состав обычно изображается как соединение нескольких оксидов. Соединения, в состав которых входит оксид алюминия, называются алюмосиликатами. Таковы: белая глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полевого шпата $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Многие природные силикаты в чистом виде являются драгоценными камнями, например, аквамарин, изумруд, топаз и другие.

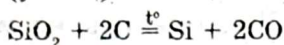
Значительная часть природного кремния представлена оксидом кремния (IV) SiO_2 . Свободного SiO_2 в земной коре около 12 %, в виде горных пород 43 %. В общей сложности более 50 % земной коры состоит из оксида кремния (IV)

Очень чистый кристаллический SiO_2 известен в виде минералов горного хрусталя и кварца. Кварц распространен в виде песка и твердого минерала кремня (гидратированного оксида кремния (IV), или кремнезема).

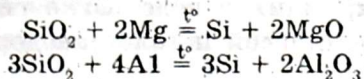
Оксид кремния (IV), окрашенный различными примесями, образует драгоценные и полудрагоценные камни: агат, аметист, яшму. В свободном виде кремний в природе не встречается.

Получение

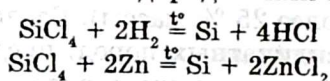
В промышленности для получения кремния используют чистый песок SiO_2 . В электрических печах при высокой температуре происходит восстановления кремния из его оксида коксом (углем):



В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:



Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом или цинком:

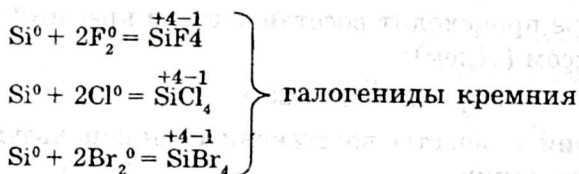


Физические свойства

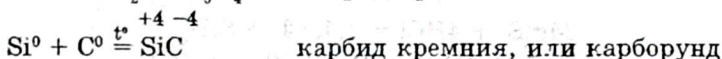
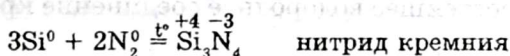
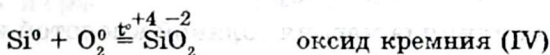
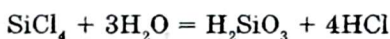
Полученный указанными выше способами **аморфный кремний** представляет собой бурый порошок с температурой плавления 1420 °С. Существует и другая аллотропная модификация кремния – **кристаллический кремний**. Это твердое вещество темно-серого цвета со слабым металлическим блеском, обладает тепло- и электропроводностью. Кристаллический кремний получают перекристаллизацией аморфного кремния. Аморфный кремний является более реакционноспособным, чем химически довольно инертный кристаллический кремний. Кристаллический кремний – полупроводник, его электропроводность возрастает при освещении и нагревании.

Химические свойства

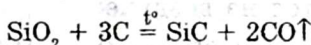
По химическим свойствам кремний во многом схож с углеродом, что объясняется одинаковой структурой внешнего электронного слоя. При обычных условиях кремний довольно инертен, что обусловлено прочностью его кристаллической решетки. Непосредственно при комнатной температуре он взаимодействует только с фтором. При температуре 400–600 °С кремний реагирует с хлором и бромом, а в кислороде измельченный кремний сгорает. С азотом и углеродом кремний реагирует при очень высоких температурах. Во всех указанных реакциях кремний играет роль восстановителя.



Галогениды кремния в воде легко гидролизуются с образованием кремниевой и галогенводородных кислот, например:

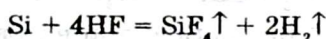


В технике карборунд получают в электрических печах из смеси песка и кокса:



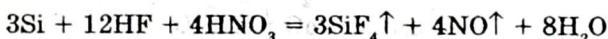
Карборунд имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, в которой каждый атом кремния окружен четырьмя атомами углерода и наоборот. Ковалентные связи между атомами очень прочны. Поэтому по твердости карборунд близок к алмазу. В технике карборунд применяют для изготовления точильных камней и шлифовальных кругов.

Кремний как восстановитель взаимодействует и с некоторыми сложными веществами, например, с фтороводородом:



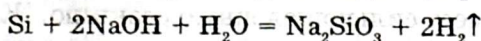
С другими галогеноводородами он в реакцию не вступает.

На холоду кремний реагирует со смесью азотной и плавиковой (HF) кислот:

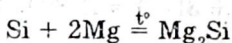


Остальные кислоты на кремний не действуют, так как в кислых растворах на поверхности кремния образуется плотная оксидная пленка (SiO_2), которая растворяется только фтороводородной (плавиковой) кислотой.

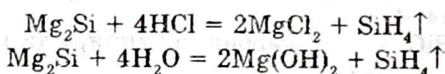
Водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием растворимых солей кремниевой кислоты — силикатов, при этом происходит выделение водорода:



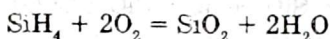
При взаимодействии с металлами кремний как неметалл играет роль окислителя. Соединения кремния с металлами, называются силицидами:



При обработке силицида магния соляной кислотой или водой образуется простейшее водородное соединение кремния — **силан** SiH_4 :



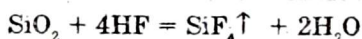
Силан — ядовитый газ с неприятным запахом, легко самовоспламеняется на воздухе:



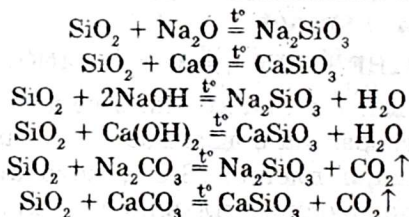
Оксид кремния (IV).

Кремниевая кислота и ее соли

Оксид кремния (IV) SiO_2 (диоксид кремния, кремнезем, ангидрид кремниевой кислоты) — твердое тугоплавкое вещество (температура плавления 1713°C), нерастворимое в воде; из всех кислот только фтороводородная кислота постепенно разлагает его:



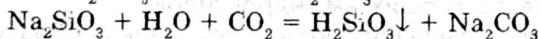
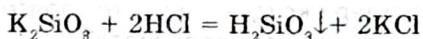
Как кислотный оксид SiO_2 при нагревании или сплавлении реагирует с основными оксидами, щелочами и некоторыми солями (например, карбонатами) с образованием кремниевой кислоты — **силикатов**. Например:



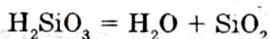
Полученные искусственным путем силикаты натрия и калия — *растворимое стекло* — сильно гидролизованы. Их концентрированный раствор, называемый *жидким стеклом*, имеет сильнощелочную реакцию. Жидкое стекло применяется для изготовления негоряемых тканей, пропитки деревянных изделий, в качестве клея и т.д.

Кремниевая кислота H_2SiO_3 относится к *очень слабым кислотам*. В воде она *практически нерастворима*,

но легко образует коллоидные растворы. Ее можно получить из растворов силикатов действием на них более сильных кислот: соляной, серной, уксусной и даже угольной. H_2SiO_3 выпадает из раствора в виде студенистого осадка:



Постепенно при обычных условиях или быстрее при нагревании кремниевая кислота разлагается на воду и ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 :



Медико-биологическое значение углерода и кремния

Углерод. Является основой для всех органических соединений, это органоген номер один. Входит в состав клеток и тканей, всех биологически активных соединений. В организме гидрокарбонаты натрия и калия с угольной кислотой образуют буферную систему, участвующую в поддержании КОС (кислотно-основного состояния организма). Гидрокарбонат натрия (питьевая сода) применяется как антацидное средство. Активированный уголь как сорбирующее средство применяют при метеоризме, пищевых отравлениях, а также при отравлениях алкалоидами и солями тяжелых металлов.

Кремний входит в состав клеток эпителиальной и соединительной тканей, печени, надпочечника, хрусталика глаза. Нарушение обмена кремния связывают с возникновением гипертонии, ревматизма, гепатита и др.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие элементы составляют подгруппу углерода?
2. Какова закономерность изменения радиусов атомов элементов в подгруппе углерода? Какие из этих элементов относятся к неметаллам?
3. Какую конфигурацию внешнего электронного слоя имеют атомы элементов подгруппы углерода в основном и возбужденном состояниях? Какие валентности и степени окисления проявляют они в соединениях? Приведите примеры

соединений, в которых элементы подгруппы углерода проявляют:

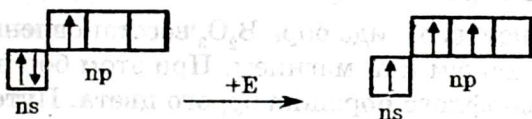
- а) положительную степень окисления +2, +4;
 - б) отрицательную степень окисления -4.
4. Каков характер оксидов элементов подгруппы углерода и соответствующих им гидроксидов?
 5. Какие летучие водородные соединения образуют элементы подгруппы углерода?
 6. Охарактеризуйте особенности углерода, обусловленные строением его атома и положением в периодической системе элементов.
 7. В каком виде углерод встречается в природе? Приведите примеры важнейших природных соединений углерода.
 8. Каковы аллотропные модификации углерода? Чем обусловлено различие физических свойств алмаза и графита? Где применяются алмаз и графит?
 9. Охарактеризуйте важнейшие химические свойства углерода?
 10. Каков тип химической связи в молекулах CO и CO₂?
 11. Каковы физические и химические свойства оксидов углерода?
 12. Как образуется угольная кислота? Напишите уравнения ступенчатой диссоциации этой кислоты?
 13. Какие соли образует угольная кислота? Приведите примеры кислых и средних солей угольной кислоты. Какова растворимость гидрокарбонатов и карбонатов в воде?
 14. Какие реакции являются качественными реакциями на углекислый газ и карбонат-ион?
 15. Как разлагаются карбонаты и гидрокарбонаты при нагревании? Карбонаты каких металлов не подвергаются термическому разложению?
 16. Укажите положение кремния в периодической системе Д.И. Менделеева.
 17. Какие степени окисления характерны для кремния?
 18. В виде каких соединений кремний встречается в природе?
 19. Как можно получить кремний в свободном состоянии?
 20. Какие аллотропные модификации известны для кремния?
 21. Какие вы знаете соединения кремния с галогенами, водородом, кислородом, азотом, металлами? Как они могут быть получены?
 22. С какими сложными веществами взаимодействует кремний?

23. Чем отличается оксид кремния (IV) от других кислотных оксидов?
24. Что такое растворимое стекло, жидкое стекло?
25. К каким по силе кислотам относится кремниевая кислота? Как ее получают?

2.1.5. Главная подгруппа III группы

Общая характеристика элементов

К главной подгруппе III группы относятся элементы: бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl). Строение внешнего электронного слоя ns^2np^1 ; электронно-графическая формула:



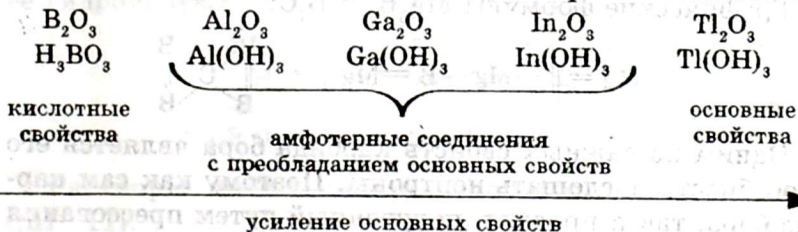
основное состояние

возбужденное состояние

Наиболее характерна валентность для элементов подгруппы – III, т.е. в своих соединениях элементы находятся в возбужденном состоянии.

Они являются р-элементами, проявляют в соединениях высшую степень окисления +3. За исключением бора, элементы этой подгруппы являются металлами. Они образуют оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ и гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$.

С ростом заряда ядра и атомного радиуса происходит закономерное изменение свойств элементов: в подгруппе сверху вниз энергия ионизации уменьшается, восстановительная способность увеличивается, что приводит к усилению металлических свойств. Химический характер оксидов и гидроксидов также закономерно изменяется:



Галий, индий и талий принадлежат к числу редких элементов, в то время как алюминий является самым распространенным металлом в природе.

Бор и его соединения

В природе бор сравнительно мало распространен. Встречается он в виде борной кислоты H_3BO_3 и различных солей борных кислот, из которых наиболее известна бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

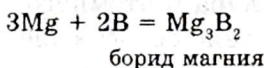
Борная кислота содержится в воде некоторых горячих источников.

Получение бора и его физические свойства

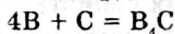
Бор получают из оксида бора B_2O_3 восстановлением его металлами: натрием или магнием. При этом бор выделяется в виде аморфного порошка бурого цвета. Путем кристаллизации из расплавленного алюминия получают кристаллический бор; он содержит небольшое количество алюминия и обладает твердостью, приближающейся к твердости алмаза.

Химические свойства бора

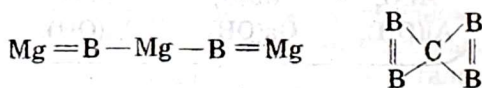
I. *Отношение бора к простым веществам.* При нагревании бор присоединяет металлы, образуя бориды. Например:



При нагревании бор соединяется с галогенами. С углеродом бор образует очень твердый карбид:



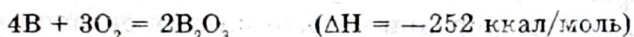
Графические формулы Mg_3B_2 и B_4C :



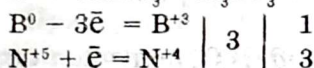
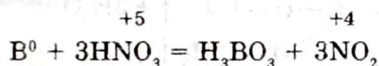
Одним из важных свойств карбида бора является его способность поглощать нейтроны. Поэтому как сам карбид бора, так и продукт, полученный путем прессования

его с порошком алюминия — бораль — применяют в атомных реакторах для защиты от нейтронов.

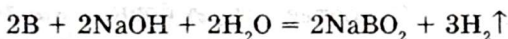
С кислородом бор соединяется непосредственно при 700 °С, образуя оксид бора и выделяя много тепла:



II. *Отношение бора к сложным веществам.* Вода не действует на бор. Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 окисляют бор до борной кислоты, например:

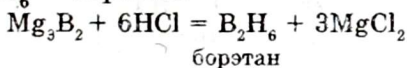


Бор растворяется в концентрированных щелочах с выделением водорода и образованием соли метаборной кислоты:



Соединения бора

С водородом бор образует много соединений, которые называются *борводородами* или *боранами*. Их можно получить взаимодействием боридов с кислотами; простейшее из них B_2H_6 — борэтан:



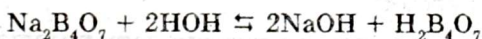
борэтан

Водородные соединения бора очень неустойчивы и не имеют практического значения.

Кислоты вытесняют из горячих растворов буры слабую борную кислоту ($K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$) по уравнению



Так как борная кислота является слабой кислотой, соли ее гидролизуются:

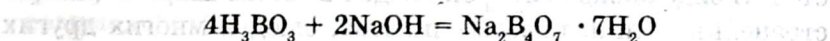


Растворы имеют сильнощелочную реакцию среды (pH ~11).

Соли орто- и метаборной кислот неустойчивы. Соли же тетраборной кислоты устойчивы ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — бора) и широко применимы в медицине.

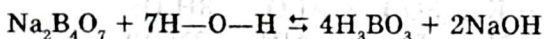
Соли борных кислот называются боратами. Бораты являются производными не ортоборной кислоты H_3BO_3 , а метаборной и тетраборной кислот HBO_2 и $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Наибольшее значение имеет натриевая соль тетраборной кислоты — бора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Бору получают при взаимодействии борной кислоты с едким натром:



При хранении бора выветривается, т.е. теряет без нагревания кристаллизационную воду и рассыпается в порошок, поэтому ее хранят в герметически закрытой таре.

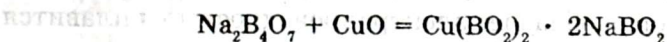
Водные растворы бора имеют щелочную реакцию вследствие ее гидролиза:



или в сокращенной ионной форме:



При нагревании бора растворяет оксиды металлов, образуя перлы двойных солей метаборной кислоты, чем пользуются в аналитической химии для открытия некоторых металлов (так как многие перлы окрашены в характерные цвета) и при пайке металлов. Например:



Применение в медицине

Борная кислота H_3BO_3 — бесцветные блестящие, слегка жирные на ощупь чешуйки или белый мелкокристаллический порошок, растворим в спирте, в холодной воде и очень легко растворим в горячей воде. Применяют его наружно как антисептическое средство в виде водных растворов (2–4 %) для полоскания рта, зева и для промывания глаз: назначают в виде мази (5–10 %) и в присыпках при заболеваниях кожи.

Натрия борат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бора, — бесцветные прозрачные кристаллы или белый кристаллический порошок. Растворим в холодной и кипящей воде, глицерине, нерастворим в спирте. Водные растворы имеют соло-

новато-щелочной вкус и щелочную реакцию. Применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний. Внутрь назначают иногда при лечении больных эпилепсией (особенно детей в ранние периоды болезни).

Алюминий и его соединения

В свободном состоянии алюминий в природе не встречается. В виде оксида Al_2O_3 он входит в состав широко распространенных глин, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 7,5 % (третье место после кислорода и кремния).

Важнейшие природные соединения алюминия:

бокситы — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$);

алюмосиликаты — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

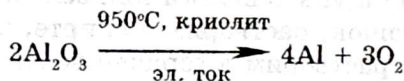
алуниты — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

криолит — Na_3AlF_6 (или $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$).

Получение алюминия

Алюминий получают электролизом оксида Al_2O_3 , добываемого из природных бокситов. Это соединение не проводит электрический ток и имеет очень высокую температуру плавления (около 2000 °С). Поэтому электролизу подвергают расплавленную смесь криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ и Al_2O_3 , которая обладает электропроводностью и плавится при температуре около 950 °С.

Процесс электролиза, в конечном итоге, сводится к разложению Al_2O_3 электрическим током:

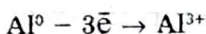


Физические свойства

Алюминий — легкий, серебристо-белый, пластичный металл. Он не имеет характерного металлического блеска, так как покрыт тончайшей пленкой оксида Al_2O_3 . По электропроводности алюминий превосходит другие металлы, за исключением серебра и меди. Температура плавления равна 660 °С.

Химические свойства

Алюминий — активный металл. Его атомы, имея на внешнем электронном слое 3 электрона, легко их отдают и превращаются в положительно заряженные ионы Al^{3+} :

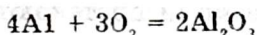


По восстановительной способности алюминий стоит сразу за щелочноземельными металлами в электрохимическом ряду напряжений.

Химическая активность алюминия обуславливает его взаимодействие со многими простыми и сложными веществами.

I. Взаимодействие с простыми веществами

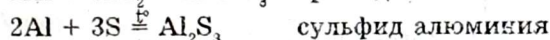
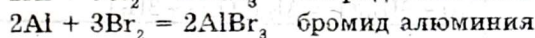
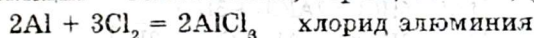
1. При обычной температуре алюминий чрезвычайно легко соединяется с кислородом, образуя оксид:



В виде очень тонкой (-10^{-5} мм), но прочной пленки образующийся оксид покрывает поверхность алюминия и предохраняет его от дальнейшего окисления.

При сильном нагревании порошок алюминия воспламеняется и сгорает ослепительным белым пламенем, образуя оксид Al_2O_3 .

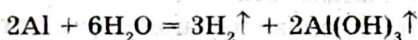
2. Алюминий взаимодействует также с другими неметаллами — галогенами, серой, азотом, углеродом:



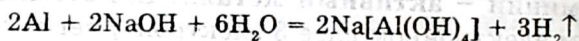
Реакции с галогенами протекают очень активно, сопровождаются горением алюминия. Образование сульфидов, нитридов и карбидов происходит при нагревании.

II. Взаимодействие со сложными веществами

1. С водой при обычных условиях алюминий не взаимодействует, так как покрыт защитной оксидной пленкой. Но если в отсутствие воздуха с поверхности металла удалить эту пленку, то он активно реагирует с водой:

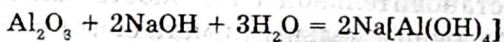


2. Алюминий взаимодействует с водными растворами щелочей:

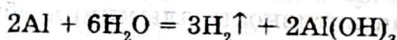


Этот процесс включает три химические реакции:

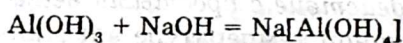
а) Растворение защитной пленки, образованной амфотерным оксидом Al_2O_3 :



б) Взаимодействие алюминия с водой:



в) Взаимодействие образующегося амфотерного гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ со щелочью:

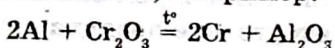


3. Алюминий, как и другие металлы, взаимодействует с кислотами. Реакции протекают по-разному, в зависимости от типа и концентрации кислоты. Отличительной особенностью алюминия является его пассивация в холодных концентрированных азотной и серной кислотах.

Уравнения реакций взаимодействия алюминия с важнейшими кислотами приводятся ниже:

Кислота	Химическая реакция
HCl	$2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
H_2SO_4 разб.	$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
H_2SO_4 конц.	
а) при обычной t°	реакция не происходит
б) при нагревании	$8\text{Al} + 15\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$
HNO_3 разб.	$\text{Al} + 4\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
HNO_3 конц.	
а) при обычной t°	реакция не происходит
б) при нагревании	$\text{Al} + 6\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

4. При высокой температуре алюминий реагирует с оксидами многих металлов, например:



Способность алюминия восстанавливать металлы из их оксидов лежит в основе важной отрасли современной ме-

таллургии — алюминотермии. Этим способом получают некоторые щелочные и щелочноземельные металлы — барий, кальций, литий, рубидий, цезий.

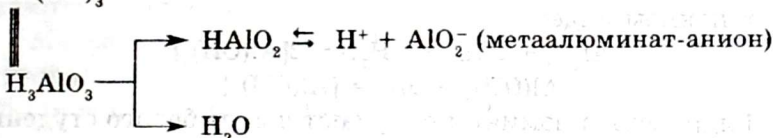
Оксид и гидроксид алюминия

Al_2O_3 — оксид алюминия, называемый также глиноземом, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал **корунд**. Корунд обладает очень высокой твердостью. Его прозрачные кристаллы, окрашенные примесями в красный или синий цвет, представляют собой драгоценные камни — рубин и сапфир,

$\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия, твердое вещество белого цвета.

Оксид и гидроксид алюминия имеют амфотерный характер: в зависимости от условий они проявляют либо основные, либо кислотные свойства.

Нерастворимый в воде $\text{Al}(\text{OH})_3$ является очень слабым электролитом, диссоциация которого может протекать и по основному, и по кислотному типу:



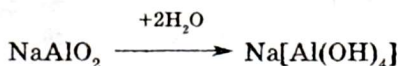
Алюминиевая кислота H_3AlO_3 теряет молекулу воды и превращается в метаалюминиевую кислоту HAlO_2 , которая при диссоциации образует метаалюминат-анион AlO_2^- .

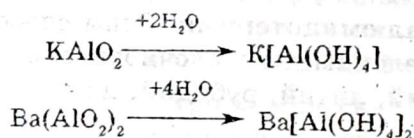
Таким образом, алюминий образует два типа солей.

1. В виде катиона Al^{3+} он образует соли с анионами различных кислот: AlCl_3 — хлорид алюминия, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — нитрат алюминия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат алюминия и др.

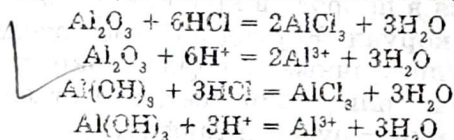
2. В виде аниона AlO_2^- он образует соли с катионами активных металлов — метаалюминаты. Эти соли в водных растворах существуют в виде устойчивых комплексов с молекулами воды — гидроксоалюминатов:

безводные метаалюминаты гидроксоалюминаты



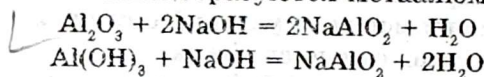


Соли первого типа образуются при взаимодействии оксида и гидроксида алюминия с кислотами:

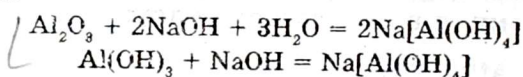


Соли второго типа образуются при взаимодействии оксида и гидроксида алюминия со щелочами:

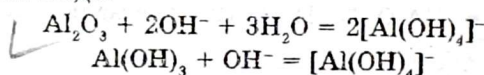
1) при сплавлении образуются метаалюминаты



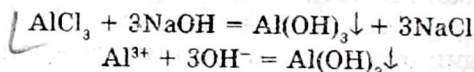
2) в водных растворах щелочей образуются гидроксоалюминаты



в ионном виде:

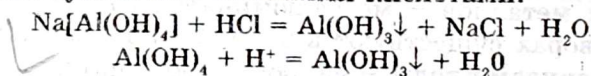


Гидроксид алюминия получают в виде белого студенистого осадка при взаимодействии щелочей с растворимыми солями Al^{3+} :



При проведении реакции следует избегать избытка щелочи, так как амфотерный $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в щелочах.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ можно получить также из гидроксоалюминатов, действуя на них сильными кислотами:

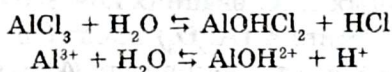


В избытке HCl полученный осадок легко растворяется.

Соли алюминия

Как показано выше, алюминий образует 2 типа солей. В практическом отношении важное значение имеют соли, образованные катионом Al^{3+} и анионами сильных кислот: хлорид алюминия AlCl_3 , сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ двойная соль — сульфат калия и алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — алюмокалиевые квасцы.

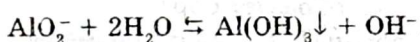
Так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ обладает очень слабыми основными свойствами, все образуемые этим гидроксидом соли в водных растворах сильно гидролизуются по катиону:



В сильноразбавленных растворах с течением времени гидролиз приводит к выпадению не только основных солей, но и гидроксида алюминия.

С наиболее слабыми кислотами катион Al^{3+} или вообще не образует солей, или образует соли, которые не могут существовать в водных растворах вследствие их полного необратимого гидролиза. Примерами таких солей являются $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, Al_2S_3 .

Метаалюминаты и гидроксоалюминаты в водных растворах также сильно гидролизуются, так как образованы очень слабой метаалюминиевой кислотой (гидролиз по аниону):



Водные растворы солей Al^{3+} и алюминатов имеют разный характер среды: первые — кислотный, вторые — щелочной.

Медико-биологическое значение алюминия

Алюминий является незаменимым микроэлементом в организме; содержится в плазме крови, паренхиматозных органах и др.

Гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) применяют в медицине в качестве адсорбирующего средства: наружно — для присыпок, внутрь — при повышенной кислотности желудочного сока и при интоксикациях.

Алюмакалиевые квасцы ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) применяют наружно в качестве вяжущего средства в виде водных растворах (0,5–1 %) для полоскания, промывания, примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Применяют также как кровоостанавливающее средство при порезах.

Раствор (8 %) ацетата алюминия ($(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$) – жидкость Бурова – оказывает вяжущее и противовоспалительное действие; в больших концентрациях обладает умеренными антисептическими свойствами и используется при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек. Оксид алюминия (Al_2O_3) входит в состав некоторых антацидных средств (например, *Almagel*); используется при повышенной кислотности желудочного сока.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Охарактеризуйте элементы главной подгруппы III группы по их положению в периодической системе Д. И. Менделеева.
2. Какую валентность и степень окисления проявляют элементы III группы главной подгруппы в своих соединениях?
3. Какие химические свойства характерны для бора?
4. Что такое бораны?
5. Какие свойства проявляет оксид бора B_2O_3 ?
6. Какие кислоты образует бор?
7. Что такое бораты? Приведите примеры.
8. Какое практическое значение имеет бора?
9. Дайте характеристику свойств алюминия.
10. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с простыми веществами: хлором, бромом, серой, азотом, углеродом.
11. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия алюминия со сложными веществами: водой, оксидами, разбавленными кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; с концентрированной H_2SO_4^* (t°); с гидроксидом натрия.
12. Какие свойства имеют оксид и гидроксид алюминия? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

2.2. S-ЭЛЕМЕНТЫ








Общая характеристика металлов

Как известно, все химические элементы и образуемые ими простые вещества делятся на металлы и неметаллы.

Так как в периодах и группах периодической системы Д.И. Менделеева существуют закономерности в изменении металлических и неметаллических свойств элементов, можно достаточно определенно указать положение элементов — металлов и элементов-неметаллов в периодической системе. Если провести диагональ от элемента бора В (порядковый номер 5) до элемента астата At (порядковый номер 85), то слева от этой диагонали в периодической системе все элементы являются металлами, а справа от нее элементы побочных подгрупп являются металлами, а элементы главных подгрупп — неметаллами. Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Al, Ti, Ga, Ge, Sb, Te, As, Nb), обладают двойственными свойствами: в некоторых своих соединениях ведут себя как металлы; в некоторых — проявляют свойства неметаллов.

Все s-элементы (кроме H и He), d-элементы (все элементы побочных подгрупп) и f-элементы (лантаноиды и актиноиды) являются металлами. Среди p-элементов есть и металлы, и неметаллы, число элементов-металлов увеличивается с увеличением номера периода.

Деление элементов на металлы и неметаллы объясняется различием в строении атомов. Рассмотрим, например, строение атомов элементов 3-го периода:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Радиус атома (нм)	0,19	0,16	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099
							
Число ϵ на внешнем слое	1	2	3	4	5	6	7
Электроотрицательность (ЭО)	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

Слева направо:

- а) радиус атомов уменьшается;
- б) заряд ядра увеличивается;
- в) электроотрицательность увеличивается;
- г) число электронов на внешнем слое увеличивается;
- д) прочность связи внешних электронов с ядром увеличивается;
- е) способность атомов отдавать электроны уменьшается.

Поэтому:

Na Mg Al Si P S Cl

металлы

неметаллы

Атомы большинства металлов на внешнем электронном слое имеют от 1 до 3 электронов. Исключение: атомы германия Ge, олова Sn, свинца Pb на внешнем электронном слое имеют четыре электрона, атомы сурьмы Sb, висмута Bi — пять, атомы полония Po — шесть. Атомы металлов имеют меньший заряд ядра и больший радиус (размер) по сравнению с атомами неметаллов данного периода. Поэтому прочность связи внешних электронов с ядром в атомах металлов небольшая. Атомы металлов легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы.

Простые вещества, которые образуют элементы-металлы, при обычных условиях являются твердыми кристаллическими веществами (кроме ртути). Кристаллическая решетка металлов образуется за счет металлической связи. Имеющиеся между узлами кристаллической решетки свободные электроны могут переносить теплоту и электрический ток, что является причиной главных физических свойств металлов — высокой электро- и теплопроводности.

Физические свойства металлов

1. Все металлы — твердые вещества (исключение — ртуть).

2. Для всех металлов характерны металлический блеск и непрозрачность.

3. Все металлы — проводники теплоты и электрического тока. Металлы, характеризующиеся высокой элект-

рической проводимостью, обладают и высокой теплопроводностью.

4. Важными свойствами металлов являются их пластичность, упругость, прочность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь.

По степени твердости металлы значительно отличаются друг от друга. Так, калий, натрий – мягкие металлы (их можно резать ножом); хром – самый твердый металл (царапает стекло).

Температуры плавления и плотности металлов также изменяются в широких пределах. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{\text{пл}}^{\circ} = -38,9^{\circ}\text{C}$), самый тугоплавкий – вольфрам ($t_{\text{пл}}^{\circ} = 3380^{\circ}\text{C}$). Плотность лития – $0,59 \text{ г/см}^3$, осмия $22,48 \text{ г/см}^3$.

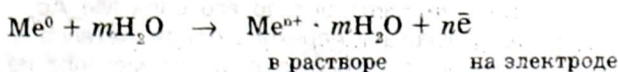
Металлы отличаются своим отношением к магнитным полям и делятся на три группы:

- ферромагнитные металлы способны намагничиваться под действием слабых магнитных полей (железо, кобальт, никель, гадолиний);
- парамагнитные металлы проявляют слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан, почти все лантаноиды);
- диамагнитные металлы не притягиваются к магниту, даже слегка отталкиваются от него (олово, медь, висмут).

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов)

При погружении металлической пластины (электрода) в раствор соли данного металла может происходить один из двух процессов:

1. Если металл является активным восстановителем (т.е. легко теряет электроны), то под действием диполей воды, содержащихся в растворе, некоторая часть атомов металла оставляет свои электроны на электроде и в виде гидратированных ионов переходит в раствор:

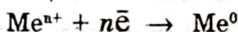


Или без учета гидратации ионов:



В результате этого процесса окисления металлическая пластинка заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней, и поэтому прилегающий к пластинке слой раствора заряжается положительно. Таким образом на границе металл – раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС), как это показано на рис. 16, а.

2. Если сам металл является слабым восстановителем, то его ионы, содержащиеся в растворе соли, являются сильными окислителями. Некоторая часть этих ионов подходит к поверхности металлической пластины и восстанавливается за счет имеющихся в ней свободных электронов:



В результате осаждения катионов пластина металла заряжается положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные анионы. Поэтому прилегающий к пластине слой раствора заряжается отрицательно, как это показано на рис. 16, б. Таким образом, и в этом случае возникает ДЭС.

Разность потенциалов, возникающая в двойном электрическом слое на границе металл-раствор, называется электродным потенциалом.

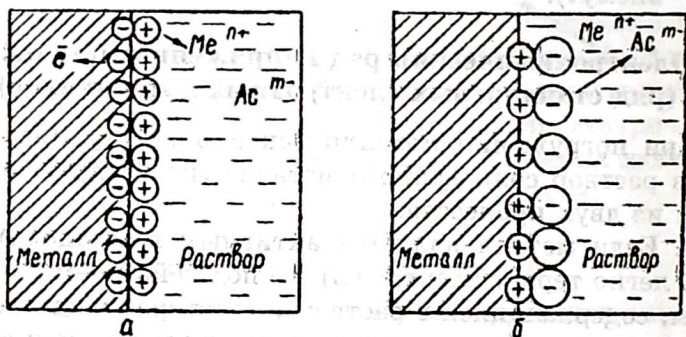


Рис. 16. Образование двойного электрического слоя на границе металл-раствор его соли Me_mAc_n :

а – в результате перехода ионов металла в раствор;

б – в результате перехода ионов металла из раствор.

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода (металла) невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю.

Потенциал каждого электрода (металла) зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, температуры.

- Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом при стандартных условиях называется стандартным электродным потенциалом металла (E^0).

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраического значения их стандартного электродного потенциала, составляют электрохимический ряд напряжений (ряд стандартных электродных потенциалов), представленный в табл. 20.

Электродные потенциалы щелочных и щелочноземельных металлов рассчитываются теоретически, так как эти металлы в водных растворах взаимодействуют с водой.

Значение электродного потенциала количественно характеризует способность частиц отдавать электроны, т.е. его восстановительные свойства.

Чем меньше значение электродного потенциала, тем больше восстановительная активность частицы. Чем выше значение E^0 , тем частица проявляет больше окислительную способность.

Значение стандартного электродного потенциала может характеризовать не только окислительно-восстановительные свойства металлов, но также и других частиц: ионов, молекул и т.д.

В электрохимическом ряду восстановительная активность металлов в водных растворах сверху вниз уменьшается: металлы, стоящие в начале ряда, легко отдают электроны и превращаются в положительно заряженные ионы; металлы, стоящие в конце ряда с трудом отдают электроны. И наоборот, окислительная способность катионов металлов сверху вниз увеличивается.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл	Электродная реакция	$E^{\circ}, \text{В}$
Li	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \bar{e}$	-3,05
K	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \bar{e}$	-2,92
Ba	$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,90
Sr	$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,89
Ca	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,87
Na	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \bar{e}$	-2,71
Mg	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,36
Al	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	-1,66
Mn	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\bar{e}$	-1,18
Zn	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,76
Cr	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\bar{e}$	-0,74
Fe	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,44
Cd	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,40
Co	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,28
Ni	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,25
Sn	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,14
Pb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,13
Fe	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\bar{e}$	-0,04
H	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0,00
Cu	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	+0,34
Hg	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	+0,79
Ag	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \bar{e}$	+0,80
Hg	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	+0,85
Pt	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\bar{e}$	+1,20
Au	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\bar{e}$	+1,50

Металлический литий Li – самый сильный восстановитель, а золото Au – самый слабый. Ион золота Au^{3+} – самый сильный окислитель, ион лития Li^+ – самый слабый.

На основании ряда напряжений можно сделать некоторые важные заключения о химической активности металлов.

1. Каждый металл вытесняет из солей другие металлы, имеющие большие значения стандартных электродных потенциалов, т.е. являющиеся менее сильными восстановителями.
2. Металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше нуля (т.е. потенциала стандартного водородного электрода), способны вытеснять водород из кислот.
3. Металлы, имеющие очень низкие значения стандартного электродного потенциала, т.е. являющиеся сильными восстановителями (от лития до натрия), в любых водных растворах взаимодействуют прежде всего с водой.

Общая характеристика s-элементов и их соединений

К s-элементам относятся элементы I и II групп главных подгрупп. S-элементы I группы (щелочные металлы) имеют ns^1 конфигурацию внешнего уровня, во всех соединениях проявляют степень окисления +1. S-элементы II группы (из них Ca, Sr, Ba относятся к щелочноземельным) имеют в основном состоянии ns^2 конфигурацию, в возбужденном состоянии ns^1np^1 , во всех соединениях проявляют степень окисления +2.

Водород занимает особое положение в периодической системе элементов, имеет ряд общих свойств как с щелочными металлами (восстановительная способность, образование H^+), так и с галогенами (образование гидрида иона H^- , двухатомность молекул, газообразное состояние). Водород в соединениях проявляет степень окисления +1 (характерная) и -1 (только в гидридах щелочных и щелочноземельных металлов).

S-элементы имеют низкие потенциалы ионизации, являются сильными восстановителями. В рядах Na—Cs и Be—Ba восстановительная способность атомов увеличивается, а окислительная способность ионов уменьшается.

Радиусы гидратированных ионов уменьшаются в рядах $Li^+ - K^+$, $Mg^{2+} - Ba^{2+}$, а также при переходе от s-элементов I группы к s-элементам II группы.

Соли s-элементов I группы (кроме LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4) хорошо растворимы и являются сильными электролитами. Большинство солей бериллия и магния хорошо растворимы в воде, кроме $\text{Mg}(\text{PO}_4)_3$, MgHPO_4 , MgNH_4PO_4 , MgC_2O_4 , MgCO_3 и некоторых других. Соли щелочноземельных металлов с анионами J^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- хорошо растворимы, а с анионами F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ малорастворимы.

Комплексообразование с неорганическими лигандами для s-элементов (кроме лития и магния) малохарактерно.

Биогенные s-элементы и их соединения

S-элементы I и II групп содержатся в организме в макроколичествах и относятся к макробиогенным элементам. Катионы этих элементов составляют около 90 % от общего содержания металлов в организме человека. Из s-элементов наибольшее биологическое значение имеют калий, натрий, кальций, магний.

2.2.1. Металлы главной подгруппы II группы

Общая характеристика элементов

Данную подгруппу образуют бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra), являющиеся семейством s^2 -элементов. Атомы этих элементов (кроме бериллия) обладают ярко выраженными металлическими свойствами, поскольку содержат на внешнем слое два электрона, которые сравнительно легко отрываются, превращая атомы в положительные двухзарядные ионы: $\text{Me}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{2+}$.

Это обуславливает постоянную валентность элементов, равную II. Степень окисления во всех соединениях также постоянна и равна +2.

Первые два члена рассматриваемой подгруппы (Be и Mg) занимают в ней особое положение, отличаясь во многих отношениях от остальных четырех элементов. Бериллий по некоторым своим свойствам приближается к алюминию, а магний проявляет сходство с элементами

побочной подгруппы, особенно с цинком. Главной причиной этого является различие в величинах атомных радиусов бериллия и магния, с одной стороны, и щелочноземельных металлов, с другой.

В свободном состоянии (т.е. в виде простых веществ) все элементы главной подгруппы II группы представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими температурами плавления. По плотности все они, кроме радия, относятся к легким металлам.

Кальций, стронций и барий издавна получили название щелочноземельных металлов. Происхождение этого названия связано с тем, что их гидроксиды являются щелочами, а оксиды по тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и железа, носившими ранее общее название «земли».

Наиболее распространенными в природе из рассматриваемой группы элементов являются кальций и магний. Они входят в состав следующих минералов земной коры:

CaCO_3 — известняк, мел, мрамор

MgCO_3 — магнезит

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ — доломит

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфорит

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая (английская) соль

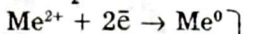
Кальций и магний распространены также в гидросфере и биосфере.

Получение щелочноземельных металлов

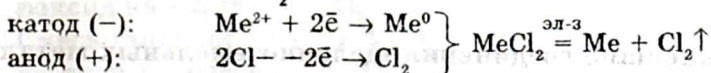
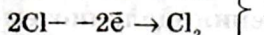
Так же, как и щелочные металлы, кальций и магний получают из расплавов их солей путем электролиза:



катод (-):



анод (+):



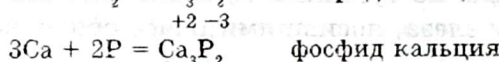
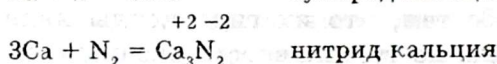
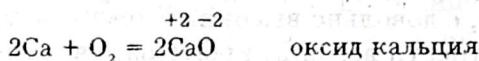
Таким же образом получают и другие металлы главной подгруппы II группы.

Химические свойства щелочноземельных металлов

Эти металлы, как и щелочные, отличаются высокой химической активностью, связанной с их сильной восстановительной способностью.

Рассмотрим типичные химические реакции на примере кальция.

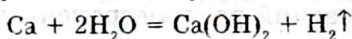
Взаимодействие с неметаллами



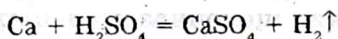
Во всех этих реакциях Ca как восстановитель отдает $2\bar{e}$ и превращается в ион Ca^{2+} . Атомы неметаллов принимают то количество электронов, которое им необходимо для завершения внешнего слоя.

Взаимодействие с водой

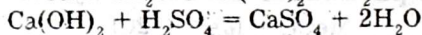
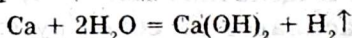
Кальций, стронций, барий (щелочноземельные металлы) активно взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород и образуя соответствующие щелочи. Например:



Взаимодействие с разбавленными кислотами



Фактически реакция идет в две стадии:

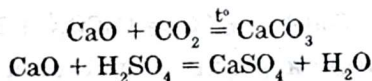


Важнейшие соединения щелочноземельных металлов

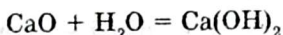
Оксиды

Общая формула MeO . Твердые тугоплавкие вещества белого цвета, хорошо растворимые в воде. По химичес-

ким свойствам представляют собой типичные основные оксиды и проявляют общие свойства этого класса соединений:



В отличие от многих других основных оксидов, но так же, как оксиды щелочных металлов, взаимодействуют с водой с образованием щелочей:



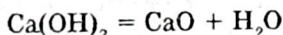
негашеная
известь

гашеная
известь

Наибольшее практическое применение имеет оксид кальция, имеющий технические названия: «негашеная известь», «жженая известь».

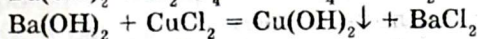
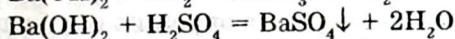
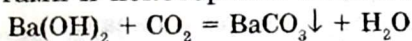
Гидроксиды

Общая формула Me(OH)_2 . По физическим свойствам — твердые кристаллические вещества белого цвета, при нагревании разлагаются на основной оксид и воду, например:



В ряду $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Sr(OH)}_2 \rightarrow \text{Ba(OH)}_2$ растворимость в воде существенно увеличивается. Насыщенные водные растворы Ca(OH)_2 называют «известковой водой», а Ba(OH)_2 — «баритовой водой».

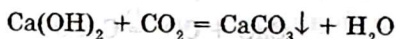
По химическим свойствам гидроксиды щелочноземельных металлов являются сильными основаниями, поэтому легко реагируют с кислотными оксидами, кислотами и некоторыми солями:



Наибольший практический интерес представляет гидроксид кальция Ca(OH)_2 (в технике — «гашеная известь»). Смесь гашеной извести с песком и водой называется известковым раствором, который широко используется в строительном деле.

Затвердевание известкового раствора происходит сначала из-за испарения воды, а затем в результате погло-

щения из воздуха углекислого газа и образования карбоната кальция:



Эта химическая реакция является также причиной помутнения «известковой» воды на воздухе.

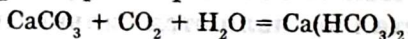
Соли

Из наиболее важных солей щелочноземельных металлов растворимыми в воде являются хлориды и нитраты. Карбонаты, сульфаты, фосфаты либо малорастворимы в воде, либо практически нерастворимы. Все соли рассматриваемых металлов представляют собой типично ионные соединения с кристаллической структурой и высокими температурами кипения и плавления. Некоторые из них при нагревании разлагаются на соответствующие оксиды. Например:



Это свойство очень важно, так как позволяет из природных карбонатов получать оксиды металлов, а затем на их основе и другие необходимые химические соединения.

Важным химическим свойством карбоната кальция является его способность под воздействием воды и углекислого газа переходить в гидрокарбонат, который в воде достаточно хорошо растворяется:



Этот процесс широко осуществляется в природных условиях, приводя к выбросу размываемых известняков в поверхностные воды, а затем - в моря и океаны.

Соли щелочноземельных металлов окрашивают бесцветное пламя горелки в различные цвета:

Ca^{2+} — кирпично-красный;

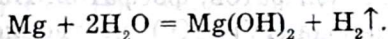
Sr^{2+} — карминово-красный;

Ba^{2+} — зеленовато-желтый.

Свойства магния и его соединений

Как уже указывалось, магний не входит в группу щелочноземельных металлов. Основной причиной этого

является нерастворимость в воде его оксида MgO и гидроксида $Mg(OH)_2$. Вследствие этого и сам магний очень медленно, только при длительном нагревании взаимодействует с водой:



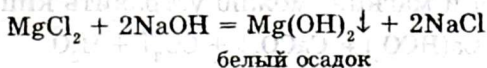
Магний — очень активный восстановитель, в электрохимическом ряду напряжений стоит сразу за щелочными и щелочноземельными металлами. Исключая взаимодействие с водой, он проявляет химические свойства, сходные с кальцием: сгорает на воздухе с образованием MgO , реагирует со всеми неметаллами (причем очень легко образует нитрид Mg_3N_2), растворяется в кислотах с вытеснением водорода.

Главные области применения металлического магния: 1) приготовление на его основе различных легких сплавов, используемых в ракетной технике, авиа- и приборостроении; 2) применение в металлургии для получения некоторых ценных металлов (магнийтермия); 3) изготовление осветительных и зажигательных ракет.

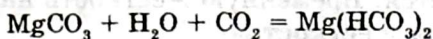
Оксид и гидроксид магния обладают выраженным основным характером и проявляют все типичные свойства основных оксидов и оснований.

MgO (жженая магнезия) получается в промышленности путем прокаливания природного магнезита $MgCO_3$. Имеет очень высокую температуру плавления ($\sim 3000^\circ C$) и применяется для изготовления огнеупорных материалов.

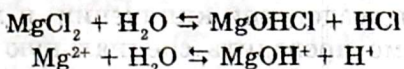
$Mg(OH)_2$ получают при действии щелочей на растворимые соли магния:



Соли магния во многом сходны с солями кальция. Природный $MgCO_3$ также переходит под воздействием влаги CO_2 в растворимый в воде гидрокарбонат магния:

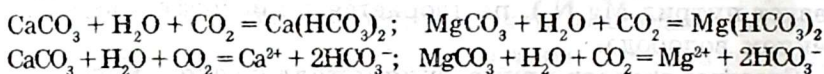


В отличие от солей кальция соли магния гидролизуются в водных растворах, например:



Жесткость воды

В земной коре кальций и магний находятся в виде солей: карбонатов, сульфатов, фосфатов. Находящийся в воздухе оксид углерода (IV) (CO_2) растворяется в дождевой воде, которая, проходя через слой почвы, переводит в растворимое состояние находящиеся в ней соли кальция и магния. Сульфаты и хлориды растворяются непосредственно, а нерастворимые карбонаты переходят в раствор в виде кислых солей — гидрокарбонатов и переносятся подземными и речными водами на большие расстояния.

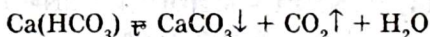


В результате вымывания солей кальция образуются пещеры. За счет испарения воды или повышения температуры могут образоваться отложение карбоната кальция (например, образование сталактитов и сталагмитов в пещерах).

Природная вода, содержащая значительные количества растворенных солей кальция и магния, называется жесткой водой. Жесткая вода имеет низкие вкусовые качества, а длительное употребление ее приводит к возникновению почечно-каменной болезни.

Жесткость воды — это совокупность таких свойств, которые придают воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Различают *временную* и *постоянную* жесткость воды. Временную жесткость, вызванную наличием гидрокарбонатов кальция и магния, можно устранить кипячением:

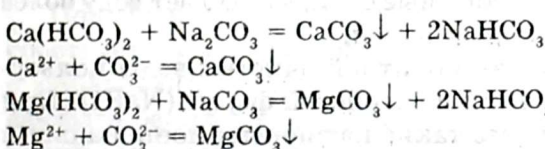
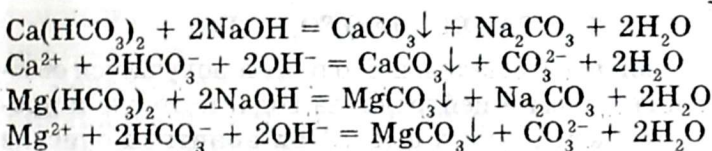
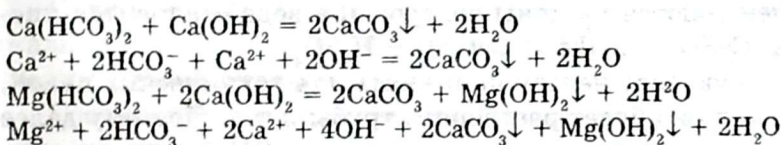


При этом образуется осадок (накипь) — труднорастворимая соль карбонат кальция (или магния), и содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде снижается, т.е. жесткость воды уменьшается. Временную жесткость называют также **карбонатной жесткостью**.

Наличие в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния обуславливает постоянную жесткость воды. Эти соли не выделяются в осадок при кипячении, и для их устранения необходимо проводить специальную химическую очистку воды.

Для умягчения воды (устранения жесткости) применяют два метода: осаждение и ионный обмен. Для осаждения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} наиболее широко применяют соду Na_2CO_3 , известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, фосфат натрия Na_3PO_4 и др.

Для устранения временной жесткости методов осаждения используют известковый, натронный и содовый методы:

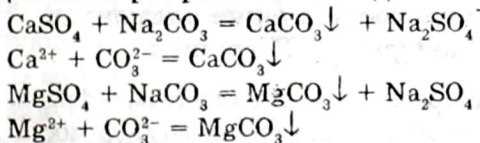


Содовый метод

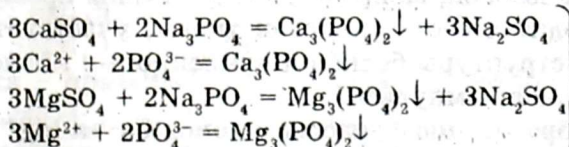
Натронный метод

Известковый метод

Для устранения постоянной жесткости используют содовый и фосфатный методы



Содовый метод

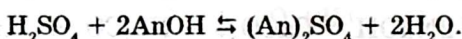


Фосфатный метод

В последнее время для очистки воды стали широко применять **иониты**. Ионитами называются неплавкие и нерастворимые вещества, которые содержат в своей структуре функциональные группы кислотного и основного

характера, способные обмениваться на ионы веществ, растворенных в воде. В зависимости от характера функциональных групп иониты могут обмениваться катионами или анионами. Первые называются **катионитами** (Hkt), вторые — **анионитами** (AnOH). При прохождении воды через катионит в H-форме ионы кальция и магния обмениваются на ионы водорода, а вода становится кислой: $\text{CaSO}_4 + 2\text{Hkt} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{kt})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Такую воду нельзя применять для технических целей, так как она будет растворять трубы и т.д. Поэтому далее эту воду пропускают через анионит в OH-форме:



После такой последовательной очистки получается бессоленая практически нейтральная вода, которую широко применяют в технике и быту. При ионитной очистке удаляются также все остальные соли, что делает воду более пригодной для различных целей.

В случае применения ионитной очистки воды пользуются также катионитами в натриевой форме (NaKt). При пропускании воды через такие катиониты ионы кальция и магния обмениваются на ионы натрия, и вода от них очищается.

Медико-биологическое значение элементов главной подгруппы II группы

Кальций (в виде малорастворимых гидроксофосфатов) составляет основу костной ткани, влияет на возбудимость нервно-мышечных волокон, на процессы свертывания крови.

Магний входит в состав костной ткани, участвует в формировании структуры белков и нуклеиновых кислот, в передаче нервного импульса.

Комплексообразование с участием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (а также K^+ и Na^+) играет важную роль в стабилизации молекул АТФ, АДФ, ДНК, действии многих противомикробных препаратов (например, тетрациклин образует прочные комплексы с магнием, что нарушает целостность комплекса Mg^{2+} — рибосомы у бактерий), в процессах транспорта ионов через биологические мембраны.

Накопление труднорастворимых соединений кальция (CaF_2 , CaCO_3 , CaC_2O_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) в организме может приводить к образованию камней, катарактам, участию в склерозировании кровеносных сосудов (их стенок). В организме существует сложная система хранения и высвобождения кальция, в которую входит ряд гормонов: кальцитонин, параттироидный гормон и др.

Слюна человека перенасыщена основным фосфатом кальция, что способствует рекальцификации и предохранению зубной эмали.

Соединения бериллия (растворимые и нерастворимые) при попадании в организм вызывают отравления, Be^{2+} конкурирует с Mg^{2+} за связывание со специфическими центрами ферментов.

Бериллиоз – заболевание, вызываемое вдыханием бериллия и его соединений; сопровождается раздражением дыхательных путей, отеком легких и удушьем.

Повышение содержания солей бериллия в пище способствует вымыванию фосфат-анионов из костной ткани с образованием малодиссоциированного растворимого фосфата бериллия, что приводит к размягчению костной ткани (бериллиевый рахит).

Для лечения отравления солями бериллия применяются химические соединения, связывающие ионы бериллия Be^{2+} в малодиссоциированные соединения и способствующие их выведению из организма.

В медицине используются следующие соединения.

MgO – оксид магния – применяется в малых дозах как нейтрализующее средство при отравлении кислотами; входит в состав зубных порошков;

$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – гидроксид-карбонат магния – применяется в качестве присыпки;

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – английская соль – применяется как слабительное средство; слабительное действие MgSO_4 основано на малой проницаемости стенок кишечника для ионов Mg^{2+} , вследствие чего в кишечнике создается высокая концентрация соли, высокое осмотическое давление, вызывающее отсос воды в кишечник. Увеличенный объем

кишечного содержимого является фактором, рефлекторно усиливающим перильстатику.

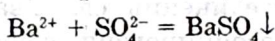
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс — используется для наложения повязок при переломах костей.

Растворимые соединения бария легко всасываются из кишечника и вызывают тяжелые отравления, зависящие от угнетающего действия ионов Ba^{2+} на центральную нервную систему, токсического действия на сердце, спазмирующего влияния на гладкую мускулатуру. Отравление сопровождается потерей сознания, резким повышением кровяного давления, болями в области сердца, живота, поносом.

Малорастворимые соединения бария применяются в медицине: при рентгеноскопии применяют малорастворимый сульфат бария BaSO_4 в качестве рентгеноконтрастного вещества. Всасываться в желудочно-кишечном тракте могут только достаточно хорошо растворимые соединения, поэтому сульфат бария практически не всасывается и механически выводится из организма.

Хорошо растворимые соли бария (BaCl_2 , BaCO_3) применять внутрь нельзя.

Средством первой помощи при отравлении соединениями бария служит прием внутрь растворов Na_2SO_4 или MgSO_4 . Химизм их действия заключается в связывании ионов Ba^{2+} в малорастворимые соединения:



❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Каковы общие физические свойства металлов? С чем они связаны?
2. Что характеризует электрохимический ряд напряжений металлов?
3. Что характеризует значение стандартного электронного потенциала?
4. Какие элементы составляют главную подгруппу II группы?
5. Какие химические свойства характерны для кальция и магния?
6. Что такое жесткость воды?
7. Какие соединения элементов II группы главной подгруппы используются в медицине?
8. Каково медико-биологическое значение этих элементов?

2.2.2. Металлы главной подгруппы I группы (щелочные металлы)

Данная подгруппа является семейством s^1 -элементов, очень сходных по своим свойствам: это **самые активные металлы** с низкой энергией ионизации, обладающие высокой восстановительной способностью. Атомы этих металлов, имея на внешнем слое единственный электрон, легко теряют его и превращаются в положительно заряженные ионы Me^+ . Во всех соединениях эти элементы проявляют валентность I и степень окисления +1.

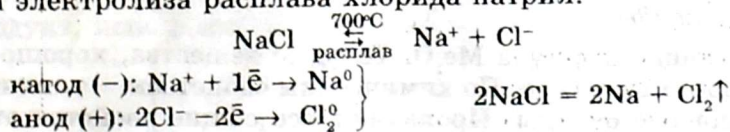
По мере возрастания атомного радиуса от Li к Cs происходит уменьшение энергии ионизации и увеличение восстановительной активности.

Простые вещества, образуемые данными элементами, обладают всеми общими свойствами типичных металлов. По внешнему виду это вещества серебристо-белого цвета, хорошо проводят тепло и электрический ток. Все щелочные металлы, кроме лития, очень мягкие, легко режутся ножом. Металлы рассматриваемой подгруппы **в природе в свободном виде не встречаются** вследствие их чрезвычайно высокой химической активности; они находятся в виде солей. Наиболее распространенными являются Na и K, входящие в состав следующих минералов:

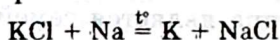
- NaCl – галит (каменная, или поваренная соль);
- KCl – сильвин;
- NaCl · KCl – сильвинит;
- NaNO₃ – натриевая селитра;
- Na₂SO₄ · 10H₂O – мирабилит.

Получение щелочных металлов

Для выделения щелочных металлов из их соединений (чаще всего хлоридов или щелочей) используют электролиз расплавов, т.к. из водных растворов они не восстанавливаются. Ниже приводится в качестве примера схема электролиза расплава хлорида натрия:



Калий иногда получают из расплава KCl, вытесняя его металлическим натрием:



Химические свойства щелочных металлов

Как уже указывалось, щелочные металлы – очень сильные восстановители. Химические реакции с их участием протекают очень легко, сопровождаются иногда горением и взрывом.

Наиболее характерными являются следующие взаимодействия (на примере Na).

1. *С кислородом:*

горение: $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ пероксид натрия

медленное окисление: $4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$ оксид натрия

2. *С галогенами:*

горение: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ хлорид натрия

взрыв: $2\text{Na} + \text{F}_2 = 2\text{NaF}$ фторид натрия

3. *С серой:*

$2\text{Na} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}$ сульфид натрия

4. *С азотом:*

$6\text{Na} + \text{N}_2 \stackrel{t^\circ}{=} 2\text{Na}_3\text{N}$ нитрид натрия

5. *С фосфором:*

$3\text{Na} + \text{P} = \text{Na}_3\text{P}$ фосфид натрия

6. *С водородом:*

$2\text{Na} + \text{H}_2 \stackrel{400^\circ}{=} \text{NaH}$ гидрид натрия

7. *С водой:*

$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$

8. *С разбавленными кислотами:*

$2\text{Na} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\uparrow$

Реакция идет в 2 стадии:

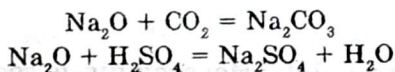
а) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$

б) $2\text{NaOH} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

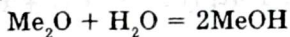
Важнейшие соединения щелочных металлов

Оксиды

Общая формула Me_2O . Твердые вещества, хорошо растворимые в воде. По химическим свойствам – типичные основные оксиды. Проявляют все общие свойства этого класса соединений:



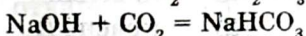
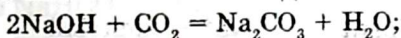
В отличие от многих других основных оксидов взаимодействуют с водой:



Гидроксиды

Общая формула MeOH , NaOH и KOH – белые, непрозрачные твердые кристаллические вещества. Очень прочные, не разлагаются при плавлении. В воде хорошо растворяются с выделением большого количества теплоты. Называются едкими щелочами (NaOH – едкий натр, KOH – едкое кали). В водных растворах нацело диссоциированы и проявляют химические свойства **сильных оснований**, взаимодействуя:

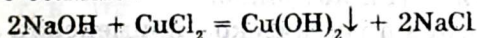
а) с кислотными оксидами:



б) с кислотами:

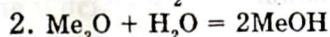
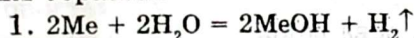


в) с солями:



Щелочи реагируют также с амфотерными оксидами и гидроксидами.

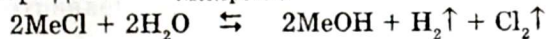
Гидроксиды натрия и калия можно получить следующим образом:



3. Электролиз концентрированных водных растворов

хлоридов:

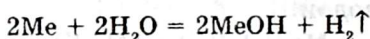
электролиз



Гидроксид натрия – один из важных продуктов химической промышленности. Он применяется для производства мыла, искусственного шелка, бумаги, для очистки нефтяных продуктов. Гидроксид калия – более дорогой продукт, используется при варке мыла.

Гидриды

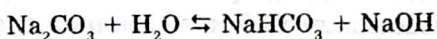
Общая формула MeH . Неустойчивые соединения, имеющие ионное строение. Легко разлагаются водой:



Используется в составе ракетного топлива.

Соли

Наиболее важными являются соли Na и K . Почти все они растворимы в воде. Соли, образованные щелочными металлами и сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Соли, образованные слабыми кислотами, в воде гидролизуются, например:



Соли щелочных металлов окрашивают пламя горелки в различные цвета:

Li^+ — красно-коричневый

Na^+ — желтый

K^+ — фиолетовый

Rb^+ — красный

Cs^+ — фиолетовый

Это свойство используется для качественного анализа, т.е. для обнаружения этих катионов.

Наиболее важными в практическом применении являются следующие соли:

$NaCl$ — поваренная соль,

$NaHCO_3$ — питьевая сода,

Na_2CO_3 — техническая сода,

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль,

$NaNO_3$ — натриевая селитра,

KNO_3 — калиевая селитра,

K_2CO_3 — поташ.

Медико-биологическое значение элементов

I группы главной подгруппы

Ион калия K^+ — основной внутриклеточный ион, в то время как ион натрия Na^+ — главный внеклеточный ион; их взаимодействие поддерживает жизненно важные процессы в клетках. В организме человека растворимые соли натрия: хлорид, фосфат, гидрокарбонат — входят в состав

плазмы крови, лимфы. Постоянство концентраций ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , поддерживают электролитный баланс клеток и жидких сред организма. При нарушении содержания Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в организме наблюдаются различные патологические изменения.

Ионы K^+ и Na^+ участвуют в проведении нервных импульсов и осуществлении мышечных сокращений.

В медицинской практике широко используются соединения, образованные щелочными металлами. Некоторые из них:

- 0,9 %-ный раствор хлорида натрия NaCl – физиологический раствор, применяемый при большой потере крови;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль – применяется как слабительное средство;
- NaHCO_3 – питьевая сода – используется в качестве отхаркивающего средства. Ее действие основано на снижении вязкости мокроты в слабощелочной среде, образующейся в результате гидролиза NaHCO_3 ($\text{pH} \approx 8$). (Na_2CO_3 для этих целей применять нельзя, т. к. эта соль при гидролизе дает сильно щелочную реакцию среды ($\text{pH} \approx 11$), что может привести к ожогам слизистой оболочки).

Малорастворимые соли лития (Li_2CO_3) применяют в качестве психотропных средств, т.к. ионы Li^+ обладают способностью купировать острое маниакальное возбуждение у психических больных. Хорошо растворимые соединения не применяют, т.к. при этом достигается высокая концентрация ионов лития в крови, что может привести к отравлению.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие элементы относятся к щелочным металлам? Где в периодической системе находятся эти металлы?
2. Какое строение имеют атомы щелочных металлов?
3. Как изменяется восстановительная способность металлов в главных подгруппах I и II групп сверху вниз?

4. Какие физические свойства имеют щелочные металлы?
5. Какие химические свойства характерны для щелочных металлов?
6. Какие оксиды образуют щелочные металлы и какие гидроксиды им соответствуют?
7. Опишите свойства солей щелочных металлов.
8. Как получают щелочные металлы?
9. Какие соединения щелочных металлов используются в медицине?
10. Каково медико-биологическое значение щелочных металлов?

2.3. d-ЭЛЕМЕНТЫ

Общая характеристика d-элементов и их соединений.

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева в настоящее время насчитывается 33 d-элемента: по 10 d-элементов в 4, 5 и 6 периодах и 3 d-элемента в незаконченном 7 периоде (актиний, курчатовий и нильсборий); d-элементы – это элементы, в атомах которых застраивается электронами d-подуровень предвнешнего энергетического уровня (от 1 до 10 электронов) при наличии одного или двух электронов на внешнем энергетическом уровне, s-подуровне.

Характерной особенностью d-элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали предвнешнего слоя, а не внешнего (как у s-элементов и p-элементов); валентными у d-элементов являются энергетические близкие девять орбиталей – одна ns-орбиталь, три np-орбитали и пять (n-1) d-орбиталей.

На внешнем уровне атомы d-элементов имеют, как правило по два электрона (ns^2). Однако у девяти d-элементов (Nb, Cr, Mo, Rf, Rh, Rt, Cu, Ag, Au) в результате «проскока» одного электрона на внешнем уровне остается по одному электрону (n^1).

В атоме палладия имеет место двойной проскок электронов и на внешнем уровне s-подуровне не электронов.

Общая электронная формула d-элементов - ... (n-1)d^mns² без «проскока» электрона, или (n-1)d^{m+1} ns¹, при «про-

скоке» электрона. d-элементы расположены в больших периодах ПСЭ между s- и p-элементами. Электронное строение атомов d-элементов определяет ряд их общих свойств: все они металлы, имеют переменную степень окисления (исключение: Zn, Co, Sc, It), для всех d-элементов возможна степень окисления +2, +3. У ионов d-элементов высокая способность к комплексообразованию, к окислительно-восстановительным реакциям, проявлению кислотно-основных свойств и амфотерности.

Способность к комплексообразованию зависит от количества d-электронов и радиуса ионов. Максимальная способность к комплексообразованию наблюдается у ионов d-элементов с незавершенными d-подуровнями (Fe, Co, Ni, Pt, Mn, Cr и др.).

Окислительно-восстановительные свойства d-элементов определяются также электронным строением и радиусом ионов.

Особенности кислотно-основных свойств соединений ионов d-элементов обусловлены их способностью образовывать химические связи за счет s-электронов внешнего электронного слоя, всеми или частью d-электронов предвнешнего электронного слоя, а также за счет свободных орбиталей (p, d). Степень окисления ионов d-элементов в гидроксидах металлов влияет на их кислотно-основные свойства. Если d-элемент имеет несколько степеней окисления, то гидроксиды, содержащие d-элемент в низшей степени окисления, проявляют основные свойства; если d-элемент находится в высшей степени окисления, гидроксиды проявляют кислотные свойства; гидроксиды, содержащие d-элементы в промежуточных степенях окисления, обладают амфотерными свойствами.

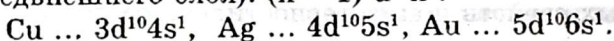
Для поддержания жизнедеятельности организму необходимы не только белки, жиры и углеводы, витамины и аминокислоты, но и определенный набор микроэлементов. Из d-элементов наиболее важную роль в организме играют железо, кобальт, медь, цинк, молибден и марганец.

2.3.1. Побочные подгруппы I и II групп

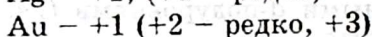
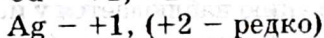
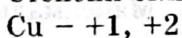
Общая характеристика элементов побочных подгрупп I и II группы

К элементам I группы побочные подгруппы относятся d-элементы: Cu, Ag, Au.

Общая электронная формула для атомов (внешнего и предвнешнего слоя): $(n - 1) d^{10}n^1$.



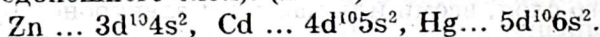
Степени окисления:



d-элементы I группы химически малоактивны, не вытесняют водорода из кислот, от меди к золоту уменьшается восстановительная способность атомов и повышается окислительная способность ионов.

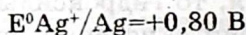
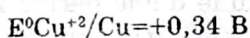
d-элементы II группы: Zn, Cd, Hg.

Общая электронная формула для атомов (внешнего и предвнешнего слоя): $(n - 1)d^{10}ns^2$.



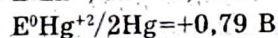
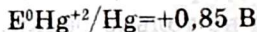
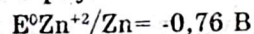
Степень окисления у цинка и кадмия постоянна - +2; у ртути - +2 и +1.

Величины стандартных электродных потенциалов меди, серебра равны соответственно



От Cu^{+2} к Ag^+ увеличивается окислительная способность ионов и уменьшается восстановительная способность атомов.

Величины стандартных электродных потенциалов цинка и ртути:



Восстановительные свойства атомов от цинка к ртути понижаются, окислительные свойства ионов повышаются.

Ионы d-элементов (Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+}) - типичные комплексообразователи. Эти ионы в комплексах имеют электронную конфигурацию $(n - 1)d^{10}$, где $n=4, 5, 6$ и

сильно выраженную тенденцию к взаимодействию с азотсодержащими лигандами.

Координационные числа ионов-комплексообразователей: $\text{Ag}^+ - 2$, $\text{Cu}^{2+} - 4$, $\text{Cu}^+ - 2$, $\text{Zn}^{2+} - 4$, $\text{Hg}^{2+} - 4$.

Наиболее частые оодентантные лиганды в комплексных ионах d-элементов I и II группы: H_2O , NH_3 , $-\text{OH}$, CN^- , Cl^- , CNS^- , а также полидентантные лиганды: комплексоны, этилендиамин, аминокислоты, белки и др.

Оксиды меди, серебра, цинка (Cu_2O , CuO , Ag_2O , ZnO) нерастворимы в воде; гидроксиды (CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, AgOH) также нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в избытке гидроксида аммония с образованием комплексных соединений; при растворении в минеральных кислотах образуются соли.

Оксиды ртути (I, II) нерастворимы в воде; оксид и гидроксид цинка амфотерны. Гидроксид цинка и ртути (II) растворяются в NH_4OH с образованием комплексных соединений.

Большинство солей серебра, ртути, цинка, меди трудно растворимы в воде. Растворимые соли — нитраты и другие — подвергаются гидролизу по катиону; на этом основано их применение в медицине в качестве вяжущих и антисептических средств.

Из блока d-элементов I и II группы незаменимыми для организма человека являются медь и цинк. Находясь в биологических системах в микроколичествах, они оказывают большое влияние на целый ряд важнейших биохимических процессов.

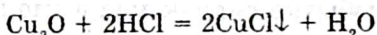
Медь принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях, способствует синтезу гемоглобина, является активатором ряда ферментов, влияет на образование фермент-субстратных комплексов и сохранения третичной структуры белка, связывает некоторые токсины, усиливает действие антибиотиков, повышает эффективность действия лекарственных препаратов и т.д.

Цинк участвует в процессах дыхания клеток и тканей, активизирует гидролитические и окислительно-восстановительные ферменты, влияет на синтез нуклеиновых кислот, участвует в хранении и передаче наследственной информации, входит в состав гормона инсулина.

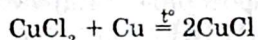
Соединения меди

Медь в своих соединениях проявляет степени окисления +1 и +2. Соединения меди(II) более устойчивы, чем соединения меди (I).

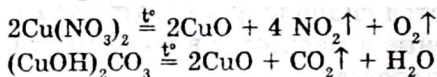
Соединения меди (I). Оксид меди(I) Cu_2O – основной оксид, твердое вещество оранжево-красного цвета. Соответствующее этому оксиду основание – гидроксид меди (I) CuOH – является крайне нестойким соединением. При действии соляной кислоты на Cu_2O образуется белый осадок хлорида меди (I) CuCl :



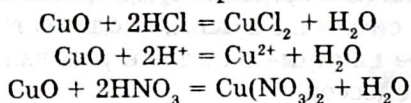
Он может быть получен также кипячением раствора хлорида меди (II) с металлической медью в солянокислой среде:



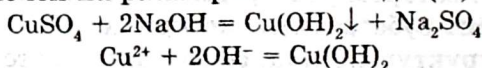
Соединения меди (II). Оксид меди (II) CuO – твердое вещество черного цвета, которое можно получить в результате термического разложения некоторых солей меди (II):



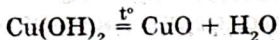
Оксид меди(II) является основным оксидом, поэтому растворяется в кислотах с образованием солей меди (II):



CuO не растворим в воде и с ней не взаимодействует. Соответствующий ему гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получают действием щелочей на растворы солей меди (II):

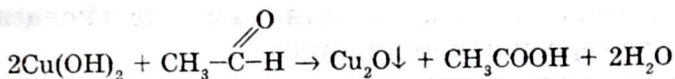
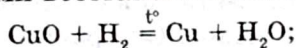


Гидроксид меди (II) выделяется в виде голубого осадка, который уже при слабом нагревании разлагается, превращаясь в черный оксид меди (II):



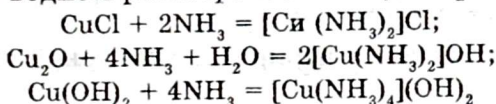
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ является очень слабым основанием, поэтому соль меди (II) в водных растворах гидролизуются по катиону и имеют кислую реакцию среды.

Оксид и гидроксид меди (II) проявляют окислительные свойства и легко восстанавливаются до металлической меди или оксида меди (I) при взаимодействии с неорганическими и органическими восстановителями, например:



Растворимые соли меди (II) диссоциируют в водных растворах с образованием гидратированных ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, которые имеют сине-голубой цвет (в отличие от бесцветных негидратированных ионов Cu^{2+}). Поэтому такая окраска свойственна разбавленным растворам всех солей меди (II), если они не содержат окрашенных анионов.

Образованием растворимых в воде аммиакатов объясняется растворение различных нерастворимых соединений меди в водном растворе аммиака, например:



Реакции образования комплексных соединений, содержащих в качестве лигандов NH_3 , используют как качественные для обнаружения Cu^{2+} . Комплексы растворимы в воде и имеют ярко синий цвет за счет ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Гидроксид меди (II) растворяется также в очень концентрированных растворах щелочей, образуя гидроксокомплексы, например:



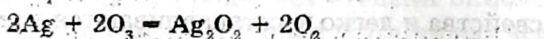
Последняя реакция свидетельствует о проявлении гидроксидом меди (II) признаков амфотерности.

Для меди известны также ацидокомплексы типа $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ и т.п.

Соединения серебра

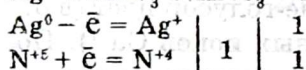
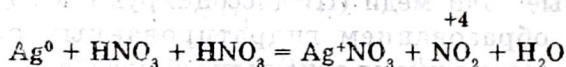
Серебро в соединениях имеет степени окисления +1 и +2. Соединения серебра (I) наиболее устойчивы. Серебро — благородный металл; даже при прокаливании оно не окисляется кислородом, однако в атмосфере озона черне-

ет, потому что получается пероксид серебра:

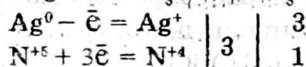
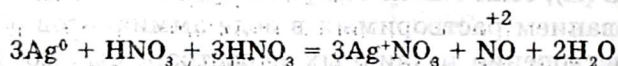


Отношение серебра к сложным веществам. Серебро в ряду активности металлов стоит правее водорода и не вытесняет его из кислот. Оно растворяется только в кислотах — окислителях — в азотной кислоте и концентрированной серной при кипячении:

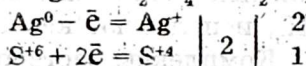
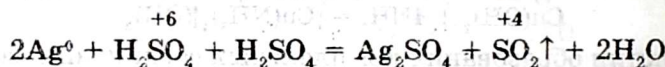
а) действие концентрированной азотной кислоты:



б) действие разбавленной азотной кислоты:

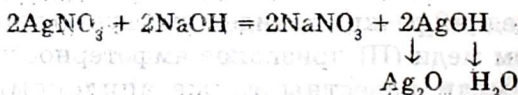


в) действие концентрированной серной кислоты:

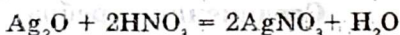


Оксид серебра

Чтобы получить оксид серебра Ag_2O , нужно на нитрат серебра подействовать щелочью. При этом выпадает осадок черно-бурого цвета:



Оксид серебра проявляет основные свойства и растворяется в азотной кислоте:

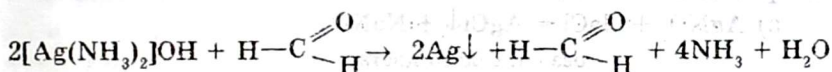


Оксид серебра растворяется в нашатырном спирте (координационное число серебра равно 2), при этом получается бесцветный прозрачный раствор, называемый аммиачным раствором оксида серебра:



Этим раствором пользовались в зеркальном производстве. Аммиачный раствор оксида серебра окисляет формалин

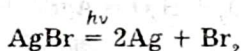
$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ или глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, а выделяющееся серебро образует зеркало:



Соли серебра (I)

Хлорид серебра (I) нерастворим в воде, а под действием света разлагается с выделением серебра. На этом основано его применение в фотопромышленности для изготовления светочувствительных пластинок и бумаг.

Аналогично ведет себя бромид серебра (I), также используемый в фотоделе. Под действием света идет следующая реакция:



Нитрат серебра или ляпис AgNO_3 — бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, очень легко растворимые в воде, растворимые в спирте. Под действием света препарат темнеет. Нитрат серебра несовместим с органическими веществами (разлагается), с хлоридами, бромидами, иодидами (образует осадок).

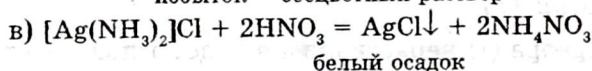
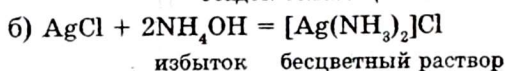
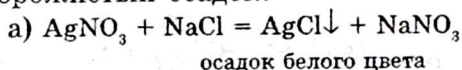
В небольших концентрациях нитрат серебра оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, в более крепких растворах прижигает ткани. Оказывает бактерицидное действие.

Применяют ляпис наружно при язвах, трещинах, при остром конъюнктивите, трахоме. Назначают в виде водных растворов (2–5–10 %), мазей (1–2 %); используют также *per os* в виде палочек.

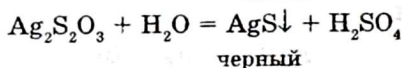
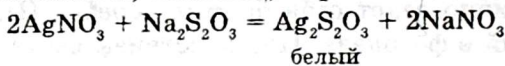
Нитрат серебра применяют в зеркальном производстве, гальванотехнике, фотографии (для изготовления сверхчувствительных материалов) и в аналитической химии.

Качественные реакции на Ag^+

1. *Взаимодействие с соляной кислотой или ее солями.* При этом выпадает белый творожистый осадок $AgCl$, который растворяется в избытке аммиака. При дальнейшем действии на комплексную соль серебра (I) любой кислоты комплекс разрушается и опять выпадет белый творожистый осадок:

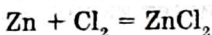
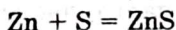


2. *Взаимодействие с тиосульфатом натрия.* При этом образуется белый осадок, который затем становится желтым, коричневым и, наконец, черным:

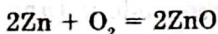


Цинк и его соединения

1. *Отношение цинка к простым веществам.* С металлами цинк образует сплавы, например, латуни, электрон, подшипниковые сплавы — баббиты и др. При нагревании цинк соединяется с неметаллами, образуя соли; реакции протекают с выделением тепла, например:



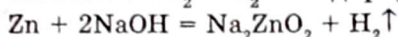
При нормальных условиях цинк окисляется кислородом. При этом получается очень тонкая защитная оксидная пленка, предохраняющая цинк от дальнейшей коррозии. При нагревании до $1000^\circ C$ цинк сгорает на воздухе, образуя белый порошок оксида цинка по уравнению реакции:



2. *Отношение цинка к сложным веществам.* Вода почти не действует на цинк, так как на поверхности его об-

разуется пленка гидроксида, которая практически нерастворима и препятствует дальнейшему течению реакции.

Цинк — амфотерный элемент, он растворяется в концентрированном растворе щелочи, при этом получают соль цинковой кислоты Na_2ZnO_2 и водород:



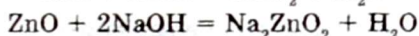
В ряду активности металлов цинк стоит левее водорода и вытесняет его из разбавленных кислот (кроме азотной), например:



Оксид цинка

При горении металлического цинка или при окислительном обжиге сульфида цинка получается оксид цинка ZnO . Он представляет собой рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Плотность оксида цинка равна $5,47 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1800°C .

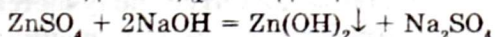
Оксид цинка проявляет амфотерные свойства, растворяется как в кислотах, так и в щелочах, образуя соль и воду:



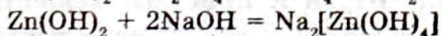
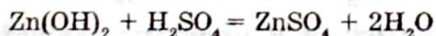
Применяется оксид цинка для получения цинка, для изготовления белой масляной краски — цинковых белил, для приготовления специальных сортов стекла. Значительная часть оксида цинка потребляется резиновой промышленностью в качестве наполнителя резины.

Гидроксид цинка

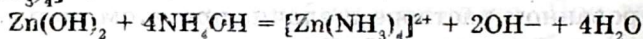
При действии щелочей на растворы солей цинка выпадает белый осадок гидроксида цинка:



Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства, растворяется в кислотах, образуя соль и воду, и в щелочах, образуя соль цинковой кислоты H_2ZnO_2 , называемую цинкатом:



Гидроксид цинка растворяется также в водном аммиаке вследствие образования комплексных ионов $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:



Соли цинка

Из солей цинка наибольшее применение имеют следующие.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — цинковый купорос — бесцветные прозрачные кристаллы или мелкокристаллический порошок вяжущего вкуса, без запаха. Обладает антисептическим и вяжущим свойством.

Сульфид цинка ZnS — белый аморфный порошок. При прокаливании аморфного цинка сульфата в атмосфере сероводорода образуется кристаллический фосфоресцирующий сульфид цинка, который после его облучения, например, «дневным светом», рентгеновыми лучами или радиоактивным излучением, начинает светиться. Это свойство активированного сульфида цинка используется для изготовления экранов для рентгеновских кабинетов.

Ртуть и ее соединения

Ртуть — тяжелая серебристая жидкость. Это единственный металл, находящийся в жидком состоянии при обычной температуре. Ртуть — мало активный металл, в ряду активности металлов она расположена правее водорода. В земной коре ртуть встречается и в самородном виде, вкрапленной в горные породы, но главным образом в виде сульфида ртути — киновари HgS . Этот минерал имеет ярко-красный цвет и применяется в качестве красной краски.

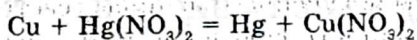
Из киновари металлическая ртуть получается простым обжиганием при температуре $800^\circ C$ в специальных печах. При этом сера сгорает, образуя диоксид серы, а ртуть выделяется в виде паров, которые собираются и затем конденсируются:



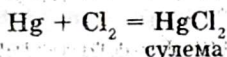
1. **Отношение ртути к простым веществам.** Ртуть способна даже при обычной температуре растворять мно-

гие металлы, образуя с ними жидкие, тестообразные или твердые растворы — сплавы, называемые амальгамами. Золото и серебро особенно легко образуют амальгамы с ртутью, другие же металлы, например медь, сплавляются с ртутью с трудом — только в мелко раздробленном состоянии и при нагревании. Железо, никель, марганец и платина с ртутью не дают амальгам. Амальгама натрия применяется в качестве сильного восстановителя, амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов.

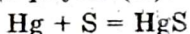
Свойством золота легко образовывать амальгамы пользовались для извлечения золота и отделения его от неметаллических примесей. Для очистки ртути от примесей более активных металлов ее встряхивают с раствором нитрата ртути (II); при этом более активные металлы вытесняют из раствора соли эквивалентное количество ртути, а сами переходят в раствор, например:



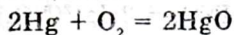
При пропускании газообразного хлора через нагретую ртуть образуется сулема, которая при этих условиях возгоняется:



Ртуть легко соединяется с серой. Так, при растирании в фарфоровой чашке смеси серы со ртутью получается черная масса сульфида ртути (II):



При обыкновенной температуре ртуть на воздухе не окисляется. При длительном нагревании до 300 °С ртуть окисляется и переходит в оксид ртути (II) — порошок желтого или красного цвета:



На ртуть действуют кислоты-окислители: азотная кислота, царская водка. Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании, например:



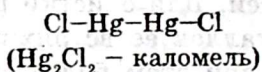
При обычной температуре ртуть испаряется. Пары ее очень ядовиты и вызывают тяжелое отравление.

Применяется ртуть в термометрах, барометрах для получения гремучей ртути — взрывчатого вещества, входящего в так называемые ударные составы. Из гремучей ртути готовят капсулы и детонаторы.

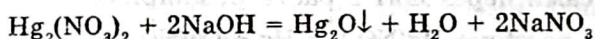
Соединения ряда оксида ртути (II) и оксида ртути (I) отличаются друг от друга по свойствам.

Соединения ртути (I)

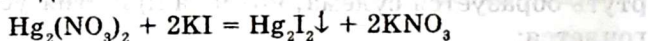
В соединениях ртути (I) 2 атома ртути по одной валентности затрачивают на связь между собой, а по второй — на связь с анионами, так как ртуть в них также двухвалентна, например:



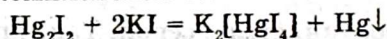
1. При действии на растворимые соли ртути (I) щелочами выделяется оксид ртути (I) черного цвета:



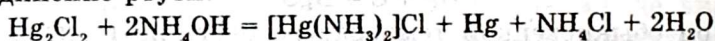
2. При взаимодействии с иодидом калия выпадает черно-зеленый осадок:



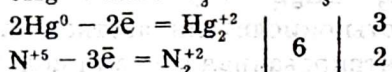
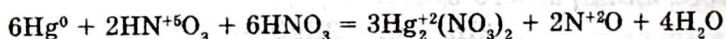
Осадок частично растворим в избытке иодида калия с образованием комплексной соли и металлической ртути:



3. При действии на каломель избытка нашатырного спирта образуется металлическая ртуть и комплексное соединение ртути:

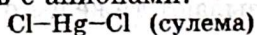


Получить соли ртути (I) можно взаимодействием разбавленной холодной азотной кислоты с ртутью:

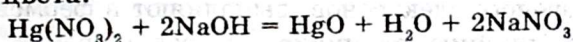


Соединения ртути (II)

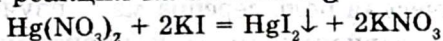
В соединениях ряда оксида ртути (II) обе валентности ртути идут на связь с анионами:



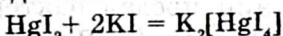
1. При действии на растворимые соли ртути (II) щелочами вместо дигидроксида получается оксид ртути (II) желтого цвета:



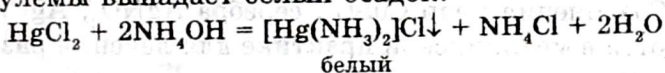
2. При взаимодействии солей ртути (II) с иодидом калия выпадает ярко-красный осадок иодида ртути (II). Это качественная реакция на катион Hg^{2+}



Осадок растворим в избытке калия иодида, получается комплексное соединение:

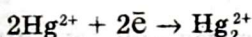
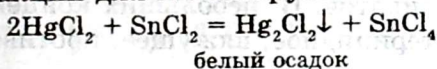


3. При взаимодействии нашатырного спирта с раствором сулемы выпадает белый осадок:

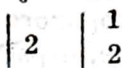
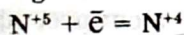
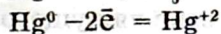
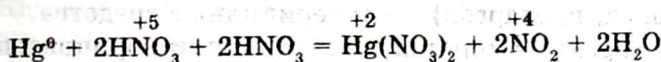


Это соединение в медицине получило название преципитата.

4. Окислительно-восстановительные реакции, характерные для ионов ртути, используют как качественные реакции для их обнаружения:



Получить соль ртути(II) можно взаимодействием избытка горячей концентрированной азотной кислоты с ртутью получается соль ртути (II) и диоксид азота:



Медико-биологическое значение элементов I и II групп

Медь — жизненно важный микроэлемент. В организме человека ее содержится около 100 мг в виде различных соединений ионов Cu^+ и Cu^{2+} . Медь входит в состав медьсодержащих белков, является комплексообразователем в ме-

таллоферментах и металлопротеинах. Ионы меди катализируют окислительно-восстановительные реакции, участвуют в переносе электронов, выполняют в ферментах структурную функцию, стимулируют кроветворение, повышают эффективность ряда лекарств, связывают микробные токсины. Недостаток меди в организме вызывает анемию.

Биологическая роль серебра мало изучена. Ионы Ag^+ обладают (в зависимости от концентрации) вяжущим, бактерицидным, прижигающим, противовоспалительным действием. Нижний предел бактерицидного действия ионов $\text{Ag}^+ - 2 \cdot 10^{-11}$ моль/л. В больших дозах ионы Ag^+ токсичны (ферментативный яд!).

Соединения меди CuSO_4 , серебра AgNO_3 , AgCl применяются в медицинской практике для лечения различных заболеваний.

Золото, серебро, их изотопы, сплавы золота, серебра и меди применяются в медицине.

1 ч. $\text{AgNO}_3 + 2$ ч. KNO_3 прижигающее и вяжущее средство, взаимодействует с белками тканей, способствует образованию альбуминатов. В небольших концентрациях — оказывает бактерицидное, вяжущее, противовоспалительное действие.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — амарген, применяется при лечении инфекционных заболеваний кожи, ранних стадий заражения крови.

Препараты, содержащие коллоидное серебро, стабилизированные производными протеина (дисперсные системы — колларгол, протаргол) — бактерицидные средства.

Протаргол — коричнево-желтый или коричневый порошок без запаха, слабо горького и слегка вяжущего вкуса, легко растворим в воде, нерастворим в спирте, эфире, хлороформе. Содержит 7,8—8,3 % серебра. Применяют его как вяжущее, антисептическое и противовоспалительное средство для смазывания слизистых оболочек верхних дыхательных путей для промывания мочеиспускательного канала и мочевого пузыря при гонорейном хроническом уретрите, в глазных каплях при конъюнктивите, блефарите. Сохраняют в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла в защищенном от света месте.

Колларгол — коллоидное серебро — зеленовато- или синевато-черные мелкие пластинки с металлическим блеском растворимые в воде с образованием коллоидного раствора. Содержат 70 % серебра. Применяют колларгол в виде раствора для промывания гнойных ран, для промывания мочевого пузыря при хронических циститах, при уретритах — при гнойных конъюнктивитах в растворе для глазных капель; при рожистых воспалениях.

AuNaS_2O_3 тиосульфат натрия — золота применяется для лечения кожных заболеваний.

Цинка в виде различных соединений в организме содержится 2,5 г. Цинк — незаменимый микроэлемент, он является составной частью многих ферментов, которые активизируют процессы дыхания клеток и тканей, реакции гидролиза и переноса групп; находится в виде комплексных соединений, связанных с белками. Соединения цинка применяются в медицине как вяжущие и антисептические средства.

Цинковый купорос $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяют при конъюнктивитах (глазные капли — 0,1–0,25–0,5 %) при катаральном ларингите (смазывание или пульверизация 0,25–0,5 % раствором).

Оксид цинка применяется наружно — в присыпках, пастах (например, паста Лассара), суспензиях, мазях (цинковая мазь), препарат оказывает вяжущее действие. Смешивая оксид цинка с фосфорной кислотой, получают зубной цемент.

Кадмий токсичен, ингибирует многие ферментные процессы. Cd^{2+} и Zn^{2+} — антагонисты-ионы.

Ртуть и ее растворимые соли токсичны, в очень малой концентрации обладают дезинфицирующими свойствами: Hg_2Cl_2 , HgO (антисептик). Каломель (Hg_2Cl_2) применяют наружно в виде мази при заболеваниях роговицы и как профилактическое средство от поражения венерическими заболеваниями.

Химизм токсического действия ионов Hg и Cd заключается в связывании ими органических лигандов организма, содержащих $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ (группы белковых молекул). Сильно действуют на ткани и почки. От-

равление ртутью приводит к разрушению биологических структур, к нарушению деятельности кишечника, поражению нервной системы.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие элементы относятся к элементам побочных групп I и II групп?
2. Какова конфигурация внешнего слоя d-элементов I и II групп?
3. Какие оксиды и гидроксиды образуют элементы побочных подгрупп I и II групп?
4. Каково медико-биологическое значение меди?
5. Каково медико-биологическое значение цинка?
6. На каких свойствах основано применение соединений серебра, цинка, ртути в медицине?

2.3.2. Побочная подгруппа VI группы

Общая характеристика подгруппы

Элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W составляют побочную подгруппу шестой группы и называются элементами группы хрома.

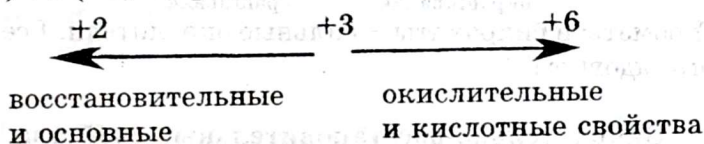
Атомы хрома и молибдена на внешнем электронном слое имеют по одному электрону $...ns^1$, вольфрам два электрона $...6s^2$. В атомах этих элементов последними заполняются электронами d-орбитали предвнешнего электронного слоя. Это d-элементы. Строение атомов этих элементов обуславливает их металлический характер и отличие от элементов главной подгруппы.

Элементы подгруппы хрома в своих соединениях проявляют степени окисления от +2 до +6. Сверху вниз в подгруппе устойчивость соединений с более высокими степенями окисления металлов увеличивается.

Хром, молибден, вольфрам — это серебристо-белые металлы, очень твердые, имеют высокие температуры плавления.

Хром и его соединения

Хром (Cr) находится в побочной подгруппе VI группы. Валентные электроны. ...3d⁵4s¹. Степени окисления: +2, +3, +6 (+4, +5 редко)



Образуют оксиды:

CrO – оксид хрома (II), проявляющий основной характер;

Cr₂O₃ – оксид хрома (III) (окись хрома), проявляющий амфотерные свойства;

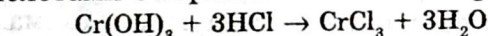
CrO₃ – оксид хрома (VI) (хромовый ангидрид), проявляет кислотные свойства.

Гидроксиды:

Cr(OH)₂ – гидроксид хрома (II), очень неустойчивый и окисляется кислородом воздуха в соединения хрома (III)

Cr(OH)₃ – гидроксид хрома (III), имеет амфотерный характер и взаимодействует:

а) с кислотами с образованием солей хрома (III)



б) со щелочами с образованием зелено-изумрудных растворов *хромитов*:



Хромиты можно получить, сплавляя Cr₂O₃ с оксидами других металлов, и представляют они собой соли *хромистой кислоты* HCrO₂.

CrO₃ – хромовый ангидрид – дает в *водном* растворе *две кислоты*:

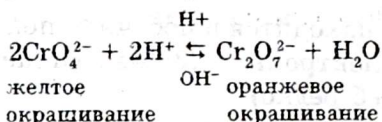
H₂CrO₄ – хромовую и H₂Cr₂O₄ – двуххромовую. Кислоты обе нестойкие, но соли их достаточно стойкие.

Соли хромовой кислоты (H₂CrO₄) – *хроматы*, имеют желтую окраску. (Например, K₂CrO₄)

Соли двуххромовой кислоты (H₂Cr₂O₇) – *бихроматы* (например, K₂Cr₂O₇) имеют оранжевую окраску.

Изменяя реакцию среды (добавляя кислоту или щелочь) можно смещать химическое равновесие в реакции

превращения хромата в бихромат и наоборот:



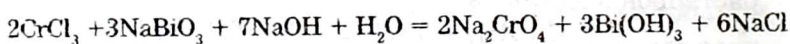
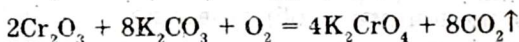
Хроматы и бихроматы – сильные окислители. Все соли хрома ядовиты!

Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома

Обладая переменной степенью окисления, соединения хрома проявляют окислительно-восстановительные свойства, $E^{\circ}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0} = -0,71 \text{ В}$; $E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^0} = +1,36 \text{ В}$. Соединения Cr^{3+} проявляют восстановительные свойства, отдавая $3\bar{e}$ и превращаясь в соединения хрома (VI), а соединения хрома (VI) проявляют окислительные свойства, присоединяя $3\bar{e}$ и превращаясь в соединения хрома (III).

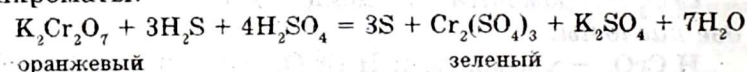
Особенно четко восстановительные свойства хрома (III) проявляются в щелочной среде; под действием сильных окислителей (Cl_2 , H_2O , Br_2 , KMnO_4 и др.) соединения хрома (III) переходят в соединения хрома (VI) – хроматы.

Реакции протекают по следующим схемам:

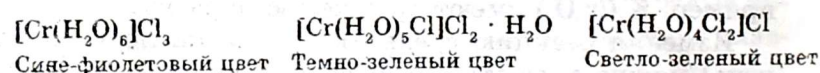


Соединения хрома (VI) проявляют окислительные свойства особенно сильно в сильноокислой среде.

Активными окислителями являются CrO_3 , хроматы и дихроматы:



Ионы хрома (III и VI) имеют свободные орбитали (на s- и d-подуровнях) и проявляют выраженные комплексообразующие свойства с органическими и с неорганическими лигандами, с координационным числом 6. Например:



В организме человека ионы хрома образуют комплексные соединения с белками и нуклеиновыми кислотами.

Медико-биологическое значение хрома

Хром активирует ряд ферментов; входит в состав инсулина, участвуя в регуляции обмена веществ в организме; входит в состав трипсина; стабилизирует структуру нуклеиновых кислот; стимулирует кроветворение и регулирует обмен холестерина в организме; проявляет противоопухолевое действие. В организме человека содержится 6–12 мг хрома; суточная потребность элемента 0,2–0,25 мг.

Молибден и его соединения

Из других элементов VI Б группы наиболее важное значение имеет молибден.

Молибден (Mo) – валентные электроны $\dots 4d^5 5s^1$, степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Наиболее стойкими являются соединения молибдена (VI). Важнейшие из них соли молибденовой кислоты – H_2MoO_4 – *молибдаты*. Молибдат аммония – $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$ применяется в клинико-биохимических лабораториях для обнаружения и количественного определения фосфорных соединений.

Молибден входит в состав флавиновых ферментов, активируя их; участвует в тканевом дыхании; участвует в синтезе нуклеиновых кислот, активируя фермент ксантинооксидазу.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы хрома.
2. Какую электронную и электронно-графическую формулу имеет атом хрома?
3. Как взаимодействует хром с кислотами?
4. Какие оксиды образуют хром? Какие гидроксиды соответствуют оксидам хрома? Укажите характер каждого оксида и гидроксида хрома.
5. Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер оксида и гидроксида хрома (III).

6. В какой среде хроматы переходят в дихроматы, и наоборот? Напишите уравнения реакций.
7. Каковы окислительно-восстановительные свойства соединений хрома?
8. Охарактеризуйте медико-биологическое значение хрома.
9. Каково медико-биологическое значение молибдена?

2.3.3. Побочная подгруппа VII группы

В побочную подгруппу VII группы входят d-элементы – металлы: марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re), борий (Bh).

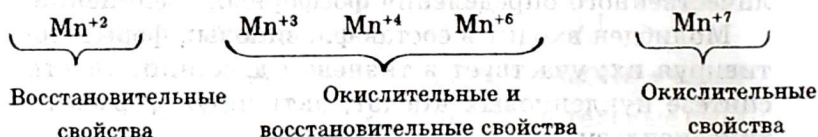
Наибольшее значение имеет марганец.

Марганец и его соединения

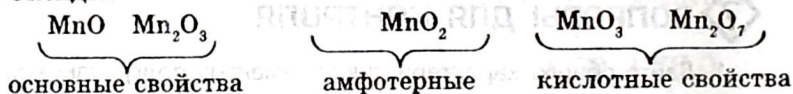
Марганец (Mn) находится в VII группе, побочной подгруппе ПСЭ Д.И. Менделеева. Валентные электроны $\dots 3d^5 4s^2$.

Степени окисления +2, +3, +4, +6, +7.

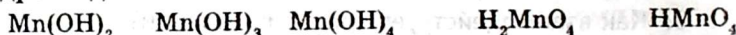
Соединения марганца в зависимости от степени окисления проявляет разные свойства:



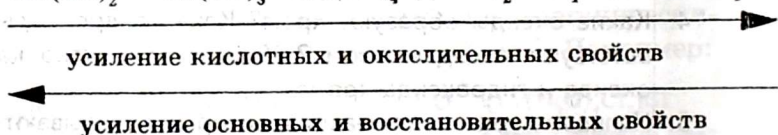
Оксиды:



Гидроксиды:



Кислоты:



H_2MnO_4 — марганцовистая кислота, соли ее — *манганаты*. HMnO_4 — марганцовая кислота, соли ее *перманганаты*.

Марганцовая кислота (HMnO_4) и ее соли являются очень сильными окислителями, причем окислительные свойства зависят от среды раствора:

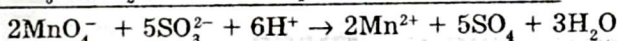
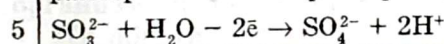
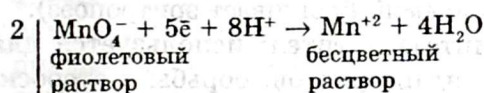
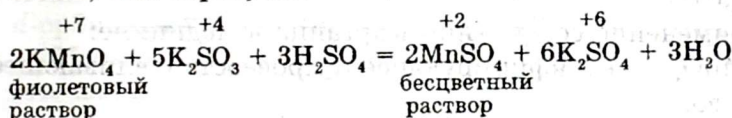
В кислой среде: ($\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ окисляется до Mn^{+2})

В нейтральной среде: ($\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ до Mn^{+4}O_2)

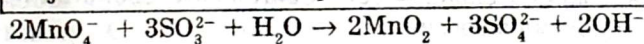
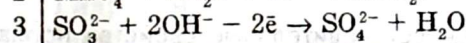
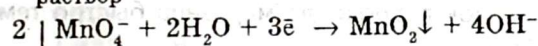
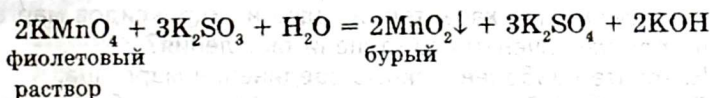
В щелочной среде: ($\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$ до $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{2-}$)

Например:

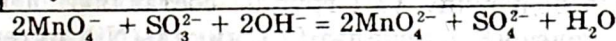
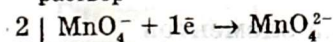
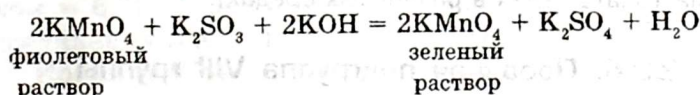
1) кислая среда: фиолетовая окраска перманганат иона исчезает, т.к. образуется бесцветный Mn^{2+} :



2) в нейтральной среде: фиолетовая окраска перманганата — иона исчезает и образуется осадок бурого цвета:



3) в щелочной среде: фиолетовая окраска перманганат-иона переходит в зеленую окраску манганат-иона:



Наличие свободных орбиталей у ионов марганца приводит к появлению комплексообразующей способности: например соединение — триоксалатоманганат (III) водорода $H_3[Mn(C_2O_4)_3]$. В организме человека ионы марганца могут образовывать комплексные соединения с белками, нуклеиновыми кислотами.

Медико-биологическое значение марганца в организме:

В сутки человеку необходимо 5–7 мг Mn, марганец входит в состав ряда ферментов (пируваткарбоксилаз, аргиназы), активизирует целый ряд ферментов (пептидазы, оксидазы).

Применение соединений марганца в медицине:

$KMnO_4$ — дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство.

$MnCl_2$ — для лечения анемий (усиливает эритропоэз).

$MnSO_4$ усиливает синтеза антител; используется для лечения радикулитов, эндартериозов, борьбы с атеросклерозом.

❖ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Какие степени окисления проявляет марганец в своих
2. Как изменяется характер оксидов и гидроксидов марганца при увеличении его степени окисления?
3. Назовите наиболее важные соединения марганца.
4. Почему белый осадок гидроксида марганца быстро темнеет на воздухе?
5. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет диоксид марганца?
6. Охарактеризуйте физические и химические свойства перманганата калия. Каковы продукты восстановления перманганата калия в различных средах?

2.3.4. Побочная подгруппа VIII группы

Общая характеристика элементов

Побочную подгруппу VIII группы составляют девять элементов: железо(Fe), кобальт(Co), никель(Ni), рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir),

платина (Pt). К этой же подгруппе относятся два искусственно полученных элемента — № 108 хасий Hs и № 109 мейтнерий Mt.

Сходные по свойства элементы образуют семейства. Железо, кобальт, никель образуют **семейство железа**. Остальные элементы побочной подгруппы VIII группы составляют **семейство платиновых металлов**.

Наибольший интерес представляют металлы семейства железа. Атомы этих металлов имеют одинаковое число электронных слоев (четыре). На внешнем электронном слое у этих элементов по два электрона ($\dots ns^2$). Они являются *d*-элементами, так как электронами заполняются *d*-орбитали предпоследнего электронного слоя.

Металлы семейства железа похожи по свойствам. Все эти металлы имеют большую прочность, пластичность, ковкость. Все они ферромагнитны. Железо, кобальт, никель и особенно их сплавы являются важнейшими материалами для современной техники. Особенно важны для организма человека Fe и Co — незаменимые элементы.

Их общая характеристика:

Fe — валентные электроны $\dots 3d^6 4s^2$, степени окисления +2, +3, (+6 — редко);

Co — валентные электроны $\dots 3d^7 4s^2$, степени окисления +2, +3, (+4 — редко).

Железо (Fe) образует оксиды:

FeO — оксид железа (II) (закись железа);

Fe₂O₃ — оксид железа (III) (окись железа).

Гидроксиды: Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃

Соединения Fe²⁺ обладают восстановительными свойствами. Соединения Fe³⁺ обладают окислительными свойствами. E⁰Fe³⁺/Fe²⁺ = +0,77 В. Ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ — активные комплексообразователи с координационным числом = 6. В качестве лигандов выступают: органические соединения (белки), CN⁻, NH₃, CO.

Кобальт (Co) — образует оксиды: CoO, Co₂O₃ и Co₃O₄.

Гидроксиды: Co(OH)₂, Co(OH)₃ — обладают основными свойствами.

Соединения кобальта (II) более устойчивы, соединения кобальта (III) обладают окислительными свойствами E⁰Co³⁺/Co²⁺ = +0,84 В.

Ионы кобальта выступают в организме в качестве ионов-комплексобразователей с координационным числом 6, причем более устойчивыми являются комплексные соединения кобальта (III). Лигандами чаще всего бывают H_2O , NH_3 , CN^- , NO_2^- , CO .

Железо и его соединения

Нахождение в природе

Железо является вторым по распространенности металлом в природе (после алюминия). В свободном состоянии железо встречается только в метеоритах. Наиболее важные природные соединения:

$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — бурый железняк

Fe_2O_3 — красный железняк

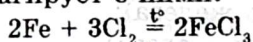
$Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ — магнитный железняк

FeS — железный колчедан (пирит).

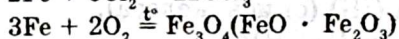
Соединения железа входят в состав живых организмов.

Соединения железа.

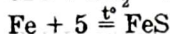
В реакциях железо является восстановителем. Однако при обычной температуре оно не взаимодействует даже с самыми активными окислителями (галогенами, кислородом, серой), но при нагревании становится активным и реагирует с ними:



Хлорид железа (III)

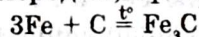


Оксид железа (II, III)

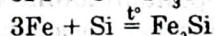


Сульфид железа (II)

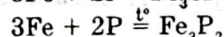
При очень высокой температуре железо реагирует с углеродом, кремнием и фосфором.



Карбид железа (цементит)

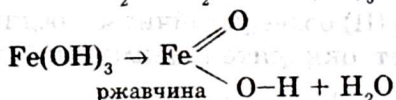


Силицид железа

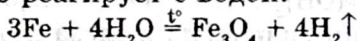


Фосфид железа (II)

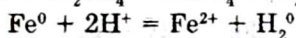
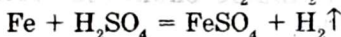
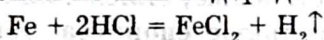
Железо реагирует со сложными веществами. Во влажном воздухе железо быстро окисляется (корродирует):



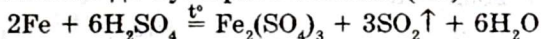
Железо находится в середине электрохимического ряда напряжений металлов, поэтому является металлом **средней активности**. Восстановительная способность у железа меньше, чем у щелочных, щелочноземельных металлов и у алюминия. Только при высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой:



Железо реагирует с разбавленными серной и соляной кислотами, вытесняя из них водород:



При обычной температуре железо не взаимодействует с концентрированной серной кислотой, так как пассивируется ею. При нагревании концентрированная H_2SO_4 окисляет железо до сульфата железа (III):

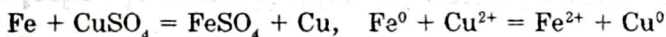


Разбавленная азотная кислота окисляет железо до нитрата железа (III):



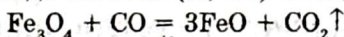
Концентрированная азотная кислота пассивирует железо.

Из растворов солей железо вытесняет металлы, которые расположены правее его в электрохимическом ряду напряжений:

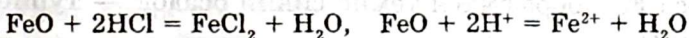


Соединения железа (II)

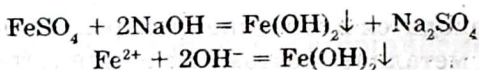
Оксид железа (II) FeO — черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Оксид железа (II) получают восстановлением оксида железа (II, III) оксидом углерода (II):



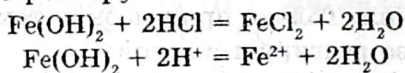
Оксид железа (II) — основной оксид, легко реагирует с кислотами, при этом образует соли железа (II):



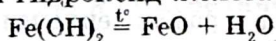
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — порошок белого цвета, не растворяется в воде. Получают его из солей железа (II) при взаимодействии их со щелочами:



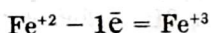
Гидроксид железа (II) Fe(OH)_2 проявляет свойства основания, легко реагирует с кислотами:



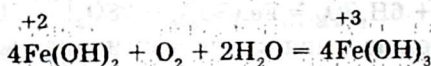
При нагревании гидроксид железа (II) разлагается:



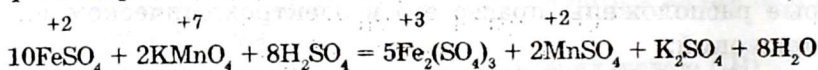
Соединения со степенью окисления железа +2 проявляют **восстановительные свойства**, так как Fe^{+2} легко окисляется до Fe^{+3} :



Так, свежеполученный зеленоватый осадок Fe(OH)_2 на воздухе очень быстро изменяет окраску — буреет. Изменение окраски объясняется окислением Fe(OH)_2 в Fe(OH)_3 кислородом воздуха:

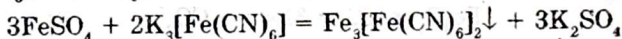


Восстановительные свойства проявляют и соли двухвалентного железа, особенно при действии окислителей в кислой среде. Например, сульфат железа (II) восстанавливает перманганат калия в сернокислотной среде до сульфата марганца (II):

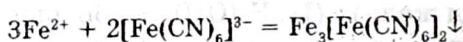


Качественная реакция на катион железа (II)

Реактивом для обнаружения катиона железа Fe^{2+} является гексациано феррат (III) калия (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$:



При взаимодействии ионов $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ с катионами железа Fe^{2+} образуется темно-синий осадок — **турнбулева синь**:



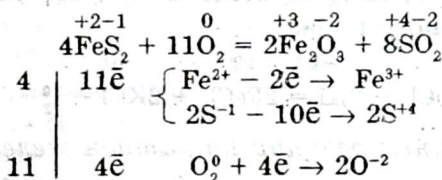
Соединения железа (III)

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — порошок бурого цвета, не растворяется в воде. Оксид железа (III) получают:

а) разложением гидроксида железа (III):

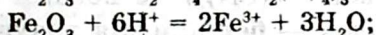
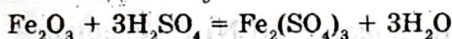


б) окислением пирита (FeS_2):

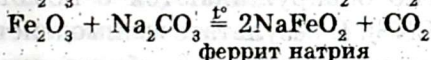
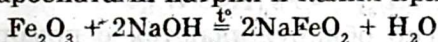


Оксид железа (III) проявляет амфотерные свойства:

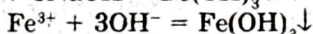
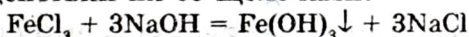
а) взаимодействует с кислотами:



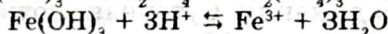
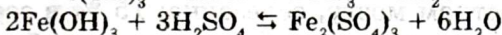
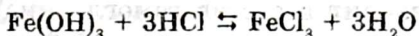
б) взаимодействует с твердыми щелочами NaOH и KOH и с карбонатами натрия и калия при высокой температуре:



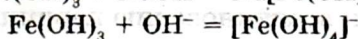
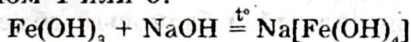
Гидроксид железа (III) получают из солей железа (III) при взаимодействии их со щелочами:

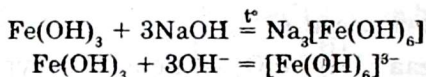


Гидроксид железа (III) является более слабым основанием, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и проявляет амфотерные свойства (с преобладанием основных). При взаимодействии с разбавленными кислотами $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко образует соответствующие соли:

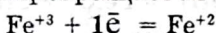


Реакции с концентрированными растворами щелочей протекают лишь при длительном нагревании. При этом получают устойчивые гидроксокомплексы с координационным числом 4 или 6:

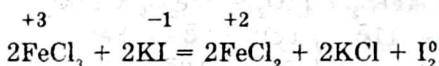




Соединения со степенью окисления железа +3 проявляют окислительные свойства, так как под действием восстановителей Fe^{+3} превращается в Fe^{+2} :



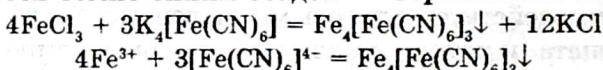
Так, например, хлорид железа (III) окисляет иодид калия до свободного йода:



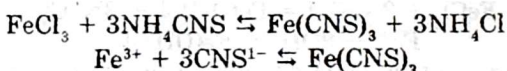
Качественные реакции на катион железа (III)

а) Реактивом для обнаружения катиона Fe^{3+} является гексациано феррат (II) калия (желтая кровавая соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

При взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с ионами Fe^{+3} образуется темно-синий осадок — берлинская лазурь:



б) Катионы Fe^{3+} легко обнаруживаются с помощью роданида аммония (NH_4CNS). В результате взаимодействия ионов CNS^{-1} с катионами железа (III) Fe^{3+} образуется малодиссоциирующий роданид железа (III) кроваво-красного цвета:



Медико-биологическое значение железа и кобальта

В тканях человеческого организма содержится 4, 5 – 5,0 г железа, причем, 70 % его содержится в эритроцитах человека (входит в состав гемоглобина) § 15 % – в печени, в костном мозгу, селезенке; 15 % в составе ферментов тканевого дыхания. Суточная потребность железа в организме человека – 20 мг.

Кобальт входит в состав витамина B_{12} (цианокобаламина), участвует в биосинтезе гемоглобина, активирует целый ряд ферментов (особенно гидролазы), стимулирует углеводный, липидный и белковый обмены: недостаток его приводит к возникновению пернициозной (злока-

чественной) анемии. В организме содержится 5 мг кобальта.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов Fe, Сj, Ni. Укажите их валентные электроны.
2. Какие степени окисления проявляют элементы семейства железа? Какие оксиды и гидроксиды соответствуют этим степеням окисления?
3. В каком состоянии железо встречается в природе? Назовите важнейшие природные соединения железа.
4. С какими простыми веществами реагирует железо?
5. С какими сложными веществами реагирует железо?
6. Какие оксиды и гидроксиды образуют железо? Укажите их кислотно-основной характер.
7. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают соединения Fe(II) и Fe(III) ?
8. Какие вы знаете качественные реакции на ионы железа (II) и (III) ? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
9. В составе каких соединений находится железо в организмах человека и животных?
10. Каково медико-биологическое значение кобальта?



ЛИТЕРАТУРА

1. Гаршин А.П. Неорганическая химия. СПб., 2000.
2. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. СПб., 2000.
3. Егоров А., Шацкая К., Иванченко Н., Слабченко И., Дионисьев В. Общая и неорганическая химия. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
4. Жарких Н.А. Химия для экономических колледжей. Ростов-на-Дону: Феникс, 2004.
5. Пособие для самоподготовки по химии. / Под ред. В.Н. Чернышева. Ростов-на-Дону, 2003.
6. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб: Химия, 1995.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ	4
1.1. Основные понятия и законы химии	4
1.2. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Теория строения вещества.	16
1.2.1. Периодический закон Д.И. Менделеева	16
1.2.2. Современные представления о строении атома. Строение атома и изотопы	23
1.2.3. Химическая связь	46
1.2.4. Валентность элементов с точки зрения строения атомов и химической связи. Степень окисления	58
1.3. Классы неорганических соединений	65
1.3.1. Оксиды, их состав, название, свойства, способы получения	67
1.3.2. Основания, их состав, их название, свойства, способы получения	75
1.3.3. Кислоты, их состав, название, свойства, получение	80
1.3.4. Соли, их состав, название, свойства, получение	88
1.4. Комплексные соединения	98
1.5. Химические реакции	104
1.5.1. Скорость химических реакций	104
1.5.2. Окислительно-восстановительные реакции	117
1.6. Растворы	128
1.6.1. Дисперсные системы. Коллоидные растворы	129
1.6.2. Истинные растворы	134
1.7. Теория электролитической диссоциации	148
1.7.1. Теория электролитической диссоциации. Механизм электролитической диссоциации веществ.	148
1.7.2. Степень и константа электролитической диссоциации	157
1.7.3. Диссоциация кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей в водных растворах	163
1.7.4. Диссоциация воды. pH	169
1.7.5. Реакции обмена в водных растворах электролитов. Ионные реакции и уравнения	172
1.7.6. Гидролиз солей	175
2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	182
2.1. P-элементы	182
2.1.1. Галогены	184
2.1.2. Халькогены	198
2.1.3. Главная подгруппа V группы	230
2.1.4. Главная подгруппа IV группы	262
2.1.5. Главная подгруппа V группы	283
2.2. S-элементы	295
2.2.1. Металлы главной подгруппы II группы	302
2.2.2. Металлы главной подгруппы I группы	313
2.3. d-элементы	318
2.3.1. Побочные подгруппы I и II групп	320
2.3.2. Побочная подгруппа VI группы	334
2.3.3. Побочная подгруппа VII группы	338
2.3.4. Побочная подгруппа VIII группы	340
Литература	347

Торговый дом

Феникс



ПРЕДЛАГАЕТ:

- ⇒ Около 100 новых книг каждый месяц
- ⇒ Более 3000 наименований книжной продукции собственного производства
- ⇒ Более 1500 наименований обменной книжной продукции от лучших издательств России

ОСУЩЕСТВЛЯЕМ:

- ⇒ Оптовую и розничную торговлю книжной продукцией

ГАРАНТИРУЕМ:

- ⇒ Своевременную доставку книг в любую точку страны, ЗА СЧЕТ ИЗДАТЕЛЬСТВА, автотранспортом и ж/д контейнерами
- ⇒ МНОГОУРОВНЕВУЮ систему скидок
- ⇒ РЕАЛЬНЫЕ ЦЕНЫ
- ⇒ Надежный ДОХОД от реализации книг нашего издательства

НАШ АДРЕС:

**344082, Ростов-на-Дону,
пер. Халтуринский, 80.**

ОТДЕЛ ОПТОВЫХ ПРОДАЖ — контактные телефоны:

**8 (863) 261-89-53, 261-89-54, 261-89-55, 261-89-56, 261-89-57,
261-89-58**

Начальник отдела

Костенко Людмила Константиновна

тел.: 8 (863) 261-89-52; e-mail: torg@phoenixrostov.ru

Менеджер по продажам на территории Москвы,

Центра европейской части России и Республики Казахстан

Чермантеева Татьяна Степановна e-mail: torg155@phoenixrostov.ru

Менеджер по продажам на территории Ставропольского,

Краснодарского краев

Сергиенко Сергей Николаевич e-mail: torg151@phoenixrostov.ru

Менеджер по продажам на территории Урала и Санкт-Петербурга

Литвинчук Елизавета Михайловна e-mail: torg153@phoenixrostov.ru

Менеджер по продажам на территории Восточной Сибири

Швечикова Ирина Владимировна e-mail: torg159@phoenixrostov.ru

Менеджер по продажам на территории Дальнего Востока

и Республики Беларусь

Родионова Татьяна Александровна e-mail: torg152@phoenixrostov.ru

Менеджер по работе с каталогами

Ярута Игорь Игоревич e-mail: torg150@phoenixrostov.ru



Издательство

Феникс

Приглашаем к сотрудничеству **АВТОРОВ**
для издания:

- учебников для ПТУ, ссузов и вузов;
- научной и научно-популярной литературы по МЕДИЦИНЕ и ВЕТЕРИНАРИИ, ЮРИСПРУДЕНЦИИ и ЭКОНОМИКЕ, СОЦИАЛЬНЫМ и ЕСТЕСТВЕННЫМ НАУКАМ;
- литературы по ПРОГРАММИРОВАНИЮ и ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ;
- ПРИКЛАДНОЙ и ТЕХНИЧЕСКОЙ литературы;
- литературы по СПОРТУ и БОЕВЫМ ИСКУССТВАМ;
- ДЕТСКОЙ и ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ литературы;
- литературы по КУЛИНАРИИ и РУКОДЕЛИЮ.

ВЫСОКИЕ ГОНОРАРЫ !!! ВСЕ финансовые ЗАТРАТЫ БЕРЕМ НА СЕБЯ !!!

**При принятии рукописи в производство. ВЫПЛАЧИВАЕМ гонорар на 10 %
ВЫШЕ ЛЮБОГО РОССИЙСКОГО ИЗДАТЕЛЬСТВА!!!**

Рукописи не рецензируются и не возвращаются!

ПОЧТОВЫЙ АДРЕС:

344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80

САЙТ <http://www.phoenixrostov.ru>

ДИРЕКТОР: Вальдман Леонид Ефимович

ПРИЕМНАЯ

тел.: 8 (863) 261-89-50; e-mail: fenix@fiber.ru, fenix_office@mail.ru

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЕ ОТДЕЛЫ

Руководитель отдела

Баранчикова Елена Валентиновна

тел., 8 (863) 261-89-78; e-mail: bev@phoenixrostov.ru

Руководитель отдела

Бузаева Елена Викторовна

тел.: 8 (8632) 261-89-97; e-mail: buzaeva@phoenixrostov.ru

Руководитель отдела

Морозова Оксана Вячеславовна

тел.: 8 (8632) 261-89-76; e-mail: morozova@phoenixrostov.ru

Руководитель отдела

Осташов Сергей Александрович

тел.: 8 (8632) 261-89-75 ; e-mail: ostashov@phoenixrostov.ru

Руководитель отдела

Порогер Евгений Иванович

тел.: 8 (8612) 743-139 ; e-mail: academpres@tsrv.ru



Торговый дом



Феникс

В Москве

книги издательства «Феникс» можно купить
для книготорговых организаций
**В РЕГИОНАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВАХ,
РАСПОЛОЖЕННЫХ ПО АДРЕСУ:**

1. ул. Космонавта Волкова, д. 25/2, 1-й этаж, м. «Войковское».
Тел./факс: (095) 156-05-68, тел.: 450-08-35 E-mail: fenix-m@ultranet.ru

Директор – Моисеенко Сергей Николаевич.

2. 111399, ул. Матеновская 9/13, р-н м. «Новогиреево»

Тел.: (095) 305-67-67, 517-32-95 E-mail: mosfen@bk.ru

Директор – Мясин Виталий Васильевич.

3. Издательский Торговый дом «КноРус»,

ул. Б. Переяславская, 46, метро «Рижская», «Проспект Мира»

Тел.: +7095-2800207, 280-72-54, 280-9106 E-mail: phoenix@korus.ru

В КРУПНЕЙШИХ МАГАЗИНАХ:

ТД «Библио-Глобус» ул. Мясницкая, 6 (тел. 925-24-57)

ТД «Москва» ул. Тверская, 8 (тел. 229-66-43)

«Московский Дом книги» ул. Новый Арбат, 8 (тел. 291-78-32)

«Молодая гвардия» ул. Большая Полянка, 28 (тел. 238-11-44)

«Дом педагогической книги» ул. Пушкинская, 7/5 (тел. 299-68-32)

«Медицинская книга» Комсомольский проспект, 25 (тел. 245-39-27)

В Санкт-Петербурге книги издательства «Феникс» можно купить:

«Дом книги» Невский проспект, 28

Тел. 318 65 04, факс 311 98 95. E-mail: noskova@hbook.spb.ru

ДЛЯ ОПТОВЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ

РЕГИОНАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО:

198096, г. Санкт-Петербург, ул. Кронштадтская, 11, к. 42

тел.: (812) 183-24-56. E-mail: fenixk-peter@mail.ru

Нарзиева Анжела Рустамовна E-mail: anjeln@yandex.ru

Представительства в Ростове-на-Дону:

1. пер. Согласия, 3 тел. 8(863) 3999-339

2. пер. Соборный, 17 тел. 8(863) 2624-707

3. ул. Большая Садовая, 70 тел. 8(863) 2620-673

4. ул. Немировича-Данченко, 78, тел. 8(863) 2446-934

5. ул. Пушкинская, 245/61, тел. 8(863) 2665-832

e-mail: fenix21@inbox.ru

Книги издательства «Феникс» в Украине

ООО «Кредо», г. Донецк, пр. Ватутина, 2 (оф. 401),

тел. +38062-3456308, 3396085, e-mail: moiseenko@skif.net

г. Запорожье, ул. Глиссерная, 22, к. 19, тел. +380612-134951, 145819,

e-mail: vega@comint.net

г. Киев, ул. Вербовая, 17 (СПД Шкаран),

тел. +38044-4644946, 9084576, e-mail: kredok@i.com.ua



Серия
«Среднее профессиональное образование»

Л.М. Пустовалова, И.Е. Никанорова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Ответственный
за выпуск
Художник**

**Баранчикова Е.
Тимофеева Е.**

Сдано в набор 25.09.2012 г. Подписано в печать 5.01.2013 г.

Формат 84x108 ¹/₃₂. Бумага типографская.

Гарнитура Школьная.

Тираж 5 000. Заказ № 713.

Издательство «Феникс»

344082, г. Ростов-на-Дону,

пер. Халтуринский, 80

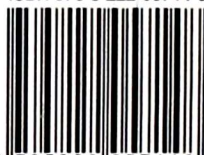
Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга».

344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57.

Качество печати соответствует предоставленным диапозитивам.



ISBN 978-5-222-05714-3



9 785222 057148